Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МАТЕРИАЛЫ
VII МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ИМЕНИ ПРОФЕССОРА В.И. КОМАРОВА

14–16 сентября 2023 г.

Архангельск
2023

Ministry of Science and High Education of the Russian Federation
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

THE ISSUES IN MECHANICS OF PULP-AND-PAPER MATERIALS

PROCEEDINGS
7th INTERNATIONAL CONFERENCE
IN MEMORY OF PROFESSOR VALERY KOMAROV

September 14–16, 2023

Arkhangelsk
Russia

УДК 676.017.2(08)
ББК 35.77z431
П 78

Составители

В.В. Гораздова, канд. техн. наук
Ю.В. Севастьянова, канд. техн. наук, доцент
Е.А. Топтунов, аспирант САФУ.

Под редакцией
канд. техн. наук, доц. **Н.В. Щербак**
канд. техн. наук, доц. **Ю.В. Севастьяновой**
д-ра техн. наук, проф. **Я.В. Казакова**

П 78 **Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов**: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., имени профессора В.И. Комарова (Архангельск, 14–16 сентября 2023 г.) / Составители: В.В. Гораздова, Ю.В. Севастьянова, Е.А. Топтунов; под ред. Н.В. Щербак, Ю.В. Севастьяновой, Я.В. Казакова – Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ, 2023. – 406 с.

ISBN 978-5-261-01688-5

Представлены материалы докладов по фундаментальным и прикладным исследованиям в области механики целлюлозно-бумажных материалов по следующим направлениям: физические основы и методы оценки механического поведения целлюлозно-бумажных материалов; новые технологические решения для повышения уровня механических свойств технической целлюлозы, бумаги и картона; перспективы развития ресурсосберегающих способов получения целлюлозно-бумажных материалов из рециркулируемого сырья; цифровизация и инноватика в технологии ЦБП, растительных нанокомпозитов и биополимеров. Материалы опубликованы в авторской редакции.

УДК 676.017.2(08)
ББК 35.77я431

ISBN 978-5-261-01688-5

© Гораздова В.В., Севастьянова Ю.В., Топтунов Е.А., составление, 2023
© САФУ имени М.В. Ломоносова, 2023

Программный комитет

Казаков Я. В. *сопредседатель*	профессор кафедры ЦБиЛХП, д-р техн. наук, профессор, САФУ, Россия
Щербак Н.В. *сопредседатель*	зав. кафедрой ЦБиЛХП, канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Лагунова Е.А. *секретарь*	учебный мастер кафедры ЦБиЛХП, САФУ, Россия
Аким Э.Л.	член Консультативного Комитета ФАО ООН по устойчивости лесного сектора, д-р техн. наук, профессор, СПбГУПТД, Россия
Алашкевич Ю.Д.	д-р техн. наук, профессор, СибГУНиТ, Россия
Дубовый В.К.	д-р техн. наук, профессор, СПбГУПТД, Россия
Дулькин Д.А.	ген. директор УК «Объединенные бумажные фабрики», д-р техн. наук, Россия
Зылев Д.И.	генеральный директор АО «Архангельский ЦБК»
Канарский А.В.	д-р техн. наук, профессор, КНИТУ, Россия
Кондратьев Д.Г.	генеральный директор, ООО «Центр системных решений», Россия
Поделенюк П.П.	генеральный директор АО «Сегежский ЦБК», Россия
Флейшер В.Л.	канд. техн. наук, зав.кафедрой ХПД, БГТУ, Беларусь
Якимов С.А.	директор по производству АО «Группа «Илим», филиал в г. Коряжма, Россия

Организационный комитет

Марьяндышев П.А. *сопредседатель*	первый проректор по стратегическому развитию и науке, д-р техн. наук, профессор, САФУ, Россия
Казаков Я.В. *сопредседатель*	профессор кафедры ЦБиЛХП, д-р техн. наук, профессор, САФУ, Россия
Лагунова Е.А. *секретарь*	учебный мастер кафедры ЦБиЛХП, САФУ, Россия
Веретнов М.Ю.	начальник управления информационно-коммуникационных технологий, САФУ, Россия
Гурьев А.В.	зам. начальника управления инновационного развития, канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Долинина А.П.	начальник медиа-центра «Арктический мост» управления информационной политики, САФУ, Россия
Загайнов Д.В.	пресс-секретарь ректора - начальник управления информационной политики, САФУ, Россия
Лукина С.Ф.	директор высшей школы естественных наук и технологий, канд. педагог. наук, доцент, САФУ, Россия
Мисник Ю.В.	начальник транспортной службы, САФУ, Россия
Плахин В.А.	заместитель начальника отдела целевых научных программ и проектов научно-исследовательского управления, САФУ, Россия
Поташев А.В.	научный сотрудник ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера», канд. техн. наук, САФУ, Россия
Севастьянова Ю.В.	директор ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера», канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Токмакова Н.А.	начальник отдела организационной работы аппарата ректора, САФУ, Россия
Щербак Н.В.	зав. кафедрой ЦБиЛХП, канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия

ПРОГРАММА МЕРОПРИЯТИЙ КОНФЕРЕНЦИИ

Среда, 13 сентября

Заезд участников. Размещение в гостиницах

Четверг, 14 сентября

9:00–9:45 Регистрация участников
9:45–10:30 Открытие конференции
10:30–12:50 Пленарное заседание
13:00–14:00 Обед
14:00–16:00 Сессия «Физические основы и методы оценки механического поведения целлюлозно-бумажных материалов»
16:00–17:45 Сессия «Перспективы развития ресурсосберегающих способов получения бумаги и картона из рециркулируемого сырья»

Пятница, 15 сентября

9:00–17:30 Стендовая сессия
9:00–11:00 Сессия «Новые технологические решения для повышения уровня механических свойств технической целлюлозы, бумаги и картона»
11:30–17:30 Сессия «Цифровизация и инноватика в технологии ЦБП, растительных нанокомпозитов и биополимеров»
17:30–18:00 Подведение итогов. Закрытие конференции
18:30 Прием в честь участников конференции

Суббота, 16 сентября

8:00–20:00 Выездная сессия и культурная программа

Воскресенье, 17 сентября

9:00–18:00 Отъезд участников

Scientific and social program

Wednesday, September, 13

Arrival of participants. Accommodation in hotels

Thursday, September, 14

9:00–9:45 Registration
9:45–10:30 Opening
10:30–12:50 Plenary session
13:00–14:00 Lunch
14:00–16:00 Session “Physical bases and methods of evaluation of mechanical behavior of pulp, paper and cardboard”
16:00–17:45 Session “Prospects of save-resource methods for producing paper and cardboard from the recycling raw materials”

Friday, September, 15

9:00–17:30 Poster session
9:00–11:00 Session “New strategies for improving the mechanical properties of technical cellulose, paper and cardboard”
11:00–17:30 Session “Digitalizing and innovations in the technology of plant nanocomposites and biopolymers”
17:30–18:00 Round table. Closing of the conference
18:30 Ceremonial Dinner

Saturday, September, 16

8:00–20:00 Offsite event and Cultural Program

Sunday, September, 17

Departure of participants

СОДЕРЖАНИЕ

А.В. Гурьев, А.В. Скорнякова. S-тест для флютинга: лабораторная оценка и статистические параметры сопротивления плоскостному сжатию 23

Я.В. Казаков, Е.А. Корельская. Технология расширенной сравнительной характеристики структурно-размерных свойств волокнистых полуфабрикатов по данным автоматического анализатора волокна 31

В.Л. Флейшер, Н.В. Черная. Технологические решения повышения прочности бумаги и картона новыми функциональными веществами на основе амидов смоляных кислот канифоли 38

Д.А. Дулькин, Д.Н. Жирнов, Е.В. Дернова. Использование современных методов анализа для прогнозирования жесткости гофроупаковки 44

М.О. Еремеев, Е.А. Слизикова, В.И. Яровая, С.В. Яровой, Р.А. Марченко. Сравнительный анализ бумагообразующих показателей волокнистой массы при использовании различных видов сырья 49

М.А. Литвинов, М.В. Колосова, Н.П. Мидуков, В.С. Куров. Визуализация микроструктуры поперечного среза бумаги и картона 54

А.В. Осипова, Я.В. Казаков. Применение статистических методов для выявления причин отклонений в качестве беленой целлюлозы на действующем производстве 59

В.А Рыжиков, Э.Л. Аким, О.А. Ерохина, А.А. Пекарец. Совместная переработка отходов картонно-бумажной макулатуры, содержащих целлюлозу и синтетические полимеры, и твердых древесных отходов, входящих в состав топливного брикета 65

М.А. Агеев, А.В. Вураско, А.Л. Шерстобитов, И.А. Губанов. Исследование возможности получения тароупаковочных видов бумаги из костры конопли 71

В.И. Яровая, Р.А. Марченко, Н.Е. Шумарина, К.В. Шестопалов. Исследование физико-механических свойств химикотермомеханической массы и картона на ее основе 77

А.О. Артемьева, В.В. Гораздова, Е.В. Дернова, Д.А. Дулькин. Стабилизация проклейки тарного картона 83

Я.В. Боркина, В.Л. Флейшер. Улучшение физико-механических свойств бумаги и картона с использованием модифицированной полиамидной смолы 88

А.Ю. Вититнев, В.А. Кожухов, Ю.Д. Алашкевич, Н.В. Каретникова, И.А. Воронин. Комплексное использование технической конопли при получении целлюлозно-бумажных материалов 94

А.А. Петрова, И.А. Воронин, Ю.Д. Алашкевич. Влияние рисунка комбинированной гарнитуры дисковой мельницы на физико-механические показатели готовых бумажных отливок 98

А.В. Канарский, А.Р. Галиева, В.М. Гематдинова, А.И. Зиатдинов, Р.А. Иксанов, З.А. Канарская, Е.В. Крякунова, Р.Ю. Лукьянченко, Л.А. Мингазова, Д.А. Самусик, И.А. Хусаинов, И.В.Кручина-Богданов, Е.В. Белкина. Перспективы использования биотехнологии при переработке вторичных ресурсов целлюлозно-бумажной промышленности 104

Е.А. Иванчина, Е.В. Белкина, В.В. Кучеров, А.А. Шипигусев. Изучение влияния параметров варочного раствора на качественные показатели полуцеллюлозы нейтрально-сульфитной варки 111

А.А. Карелина, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов, К.А. Хохлов. Влияние концентрации волокнистой массы из технической конопли на физико-механические характеристики готовой продукции 116

А.В. Кокшаров, С.А. Якимов. Влияние породы лиственной целлюлозы на содержание смолы в целлюлозе после сульфатной варки 122

А.В. Кокшаров, С.А. Якимов. Влияние различных факторов на получение хвойного сульфатного мыла 124

М.М. Литвинова, Ю.Д. Алашкевич, Р.А. Марченко. Получение волокнистых полуфабрикатов из растительных полимеров с краткосрочным созреванием при безножевом размоле 127

Д.И. Малютина, Е.Г. Смирнова. Многофункциональная нанодобавка для получения бумаги 133

Л.Г. Махотина. Пути повышения прочностных свойств тонких видов упаковочной бумаги на основе термомеханической массы 138

В.И. Мелехов, В.А. Слуцков, В.В. Прохоров. Ультразвуковая финишная обработка поверхностей валов бумагоделательных машин 142

И.И. Осовская, В.С. Антонова. Влияние последовательного воздействия кислотного и ферментативного гидролиза на механические свойства целлюлозных волокон 147

Р.З. Пен, И.Л. Шапиро, Н.В. Каретникова, Р.А. Марченко. Перуксусная микрокристаллическая целлюлоза из пшеничной соломы 152

В.И. Мелехов, И.И. Соловьев, В.В. Прохоров, В.А. Слуцков, Н.М. Клюшин. Интенсификация склеивания древесины бесконтактным нагревом клеевого шва 157

Е.А. Рогова, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов, И.Р. Лапин. Повышение физико-механических характеристик бумажной продукции при использовании бактериальной целлюлозы 162

М.Е. Романов, С.А. Евтюхов. Совершенствование процесса обезвоживания целлюлозной суспензии за счет оптимизации применения пеногасителей 167

М.М. Ромашева, Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Смит. Анализ свойств продуктов натронной делигнификации вегетативной части топинамбура 173

В.Н. Селезнёв, Л.Г. Махотина, А.Р. Шевченко, А.Г. Ивлева. Исследование влияния эвкалиптовой целлюлозы на физико-механические и впитывающие свойства целлюлозного композиционного материала 175

М.В. Талипова, А.В. Лянг, Н.В. Щербак. Разработка фильтрующе-сорбирующего материала для формирования ассортимента современных фильтров для противогазов и респираторов 181

А.А. Таразанов, Е.А. Бобкова, Ю.Т. Юрьева, О.В. Рыбников, Э.Л. Аким. Исследование влияния варки смеси березы и осины на морфологическую структуру и водоудержание волокна 186

Н.А. Крушевская, Е.О. Окулова, Я.В. Казаков, Н.А. Бабич. Деформационные свойства сульфатной целлюлозы из древесины интродуцированной сосны, выращенной в условиях Европейского Севера 192

А.В. Ушаков, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов, К.А. Хохлов. Влияние индекса фибрилляции на прочностные характеристики бумаги при размоле массы высокой концентрации 196

Х.М. Кхоа, Я.В. Казаков, М.М. Лысаченкова. Использование целлюлозы из бамбука в композиции крафт-бумаги 201

Т.Е. Бойкова, Н.И. Богданович. Активная реакция среды и дзета-потенциал как эффективные технологические показатели управления качеством воды 207

В.В. Гораздова, Е.В. Дернова, Д.А. Дулькин, А.В. Попова. Зависимость качества тарного картона из макулатуры марки МС-5Б от содержания примесей других марок макулатуры 213

В.К. Дубовый, Е.И. Симонова, В.В. Зайцев, А.В. Зайцев, И.Н. Ковернинский. Триплоидная осина – как перспективное сырье для получения волокнистого полуфабриката 219

В.Н. Булычева, И.В. Лаврентьев, В.К. Дубовый. Бумагоподобные материалы с эндотермическим эффектом для теплозащиты 222

И.В. Лаврентьев, В.К. Дубовый. Актуальные задачи импортозамещения целлюлозных водоабсорбирующих материалов и изделий санитарно-гигиенического назначения 225

И.Г. Немцев, И.В. Лаврентьев, Е.Г. Смирнова. Перспективные композиции стеклянного и базальтового волокна для бумагоподобных фильтровальных материалов 228

А.Ю. Томилин, И.В. Лаврентьев, В.К. Дубовый. Перспективные биоразлагаемые волокна для бумагоподобных теплоизоляционных материалов 231

В.В. Кучеров, Е.В. Белкина, М.О. Кашина, А.М. Идиатуллин. Метод климатических испытаний гофрокартона 234

П.М. Кейзер, Е.И. Симонова. Влияние способа получения волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника на прочностные свойства бумаги 238

Е.Ю. Касаткина, В.В. Гораздова, Е.В. Дернова, Д.А. Дулькин. Анализ влияния размола коротковолокнистой фракции на показатели качества макулатурного тарного картона 243

Д.В. Боровских, Н.А. Кутакова. Исследования по получению гранулированной древесной золы 247

А.Е. Костогоров, В.К. Любов. Установка для исследования процесса торрефикации биомассы 252

Д.П. Луканин, А.А. Пекарец, Э.Л. Аким. К вопросу о численном моделировании торрефикации и карбонизации топливных брикетов из отходов лесного комплекса 256

Л.А. Мингазова, Е.В. Крякунова, А.В. Канарский, З.А. Канарская, И.В. Кручина-Богданов, Е.В. Белкина. Влияние предварительной обработки нейтрально-сульфитных щелоков на ферментативную активность гриба *Rhizopus oryzae F-1030* 262

А.А. Пенкин. Применение твердых форм перекиси водорода для переработки влагопрочной макулатуры 267

А.А. Пенкин, Я.В. Казаков, А.О. Новиков, А.Н. Кашин. Рециклинг отходов жировлагостойкой бумаги с комбинированной поверхностной проклейкой 273

А.В. Поташев, А.В. Гурьев. Использование продуктов на основе технического хитозана для повышения гидрофобности белой крафт-бумаги 280

И.С. Содиков, Н.В. Щербак. Получение волокнистого полуфабриката из стеблей хлопчатника для упаковочных видов бумаг 286

Е.А. Слизикова, В.И. Яровая, Р.А. Марченко, М.О. Еремеев. Повторная переработка макулатурного сырья на безножевой установке типа «струя-преграда» 290

Э.Л. Аким, О.В. Рыбников, А.А. Пекарец, О.В. Федорова, Л.Г. Махотина, П.В. Луканин, С.З. Роговина, А.А. Берлин. Инновационные технологии биорефайнинга лиственницы и осины как важные шаги на пути к углеродной нейтральности российского ЛПК 296

Э.И. Бобожонов, С.С. Мандыбура, Н.Н. Мамуров, С.И. Третьяков, Я.В. Казаков. Адгезия композита на основе суберина 302

О.С. Бровко, Н.А. Горшкова, И.А. Паламарчук, А.Д. Ивахнов, К.Г. Боголицын. Инновационные аэрогельные материалы на основе морских полисахаридов 306

А.В. Вураско, Е.К. Мусихин, А.Л. Шерстобитов, Т.И. Маслакова. Влияние щелочной обработки на содержание SiO_2 в волокнистом материале 310

Г.К. Ельяшевич, О.А. Ерохина, Е.В. Сергеева, Е.Ю. Розова, И.С. Курындин, А.А. Пекарец, Э.Л. Аким. Физико-механические и релаксационные свойства композитов на основе арабиногалактана и пористых полиэтиленовых пленок 316

Е.Ю. Ламбрианиди, О.А. Ерохина, А.А. Пекарец, Э.Л. Аким. Исследование физико-механических свойств топливных брикетов из рисовой соломы 322

О.А. Ерохина, А.А. Пекарец, Э.Л. Аким. Влияние термовлагопластичности измельченного сырья древесины лиственницы на физико-механические свойства брикетов 328

Е.А. Топтунов, Ю.В. Севастьянова. Оценка возможности использования микроцеллюлозы в составе биопластиков 333

С.А. Шмелькова, В.П. Седов, Д.Н. Орлова, М.В. Суясова. Получение магнитной микрокристаллической целлюлозы с использованием эндометаллофуллеренов 338

А.В. Артёмов, А.С. Ершова, В.Г. Бурындин. Применение растровых изображений с целью определения цветовых характеристик пластиков без связующих на основе лигноцеллюлозосодержащего сырья 343

И.С. Макаров, М.И. Виноградов, А.Г. Смыслов, Д.Н. Черненко, В.Г. Куличихин. Нетканые полотна на основе лубяных и искусственных волокон 348

М.И. Виноградов, И.С. Макаров, Л.К. Голова, Г.Н. Бондаренко, В.Г. Куличихин. Композиционные волокна на основе целлюлозы и ПАН как прекурсоры углеродных волокон 350

Ф. Албаррам, Я.В. Казаков. Механические свойства целлюлозы, полученной из веток деревьев Сирии 352

М.С. Пеньков. Расчет материальных балансов в целлюлозно-бумажной промышленности России 357

М.А. Холмова, Я.В. Казаков. Сравнение способности к размолу волокнистых полуфабрикатов в лабораторных стандартизированных условиях 362

А.А. Быстрова, Д.Д. Барков, И.А. Распопов. «Продольный гофрокартон», как способ увеличить ВСТ гофротары 368

Н.В. Черная, Н.И. Богданович. Ресурсосберегающий способ получения макулатурных видов бумаги и картона с улучшенной прочностью на основе гетероадагуляции пептизированных частиц в присутствии катионных полиэлектролитов 374

Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич, Е.В. Каплёв, В.А. Патраков, В.С. Овчинников. Безножевой размол растительных полимеров при получении мелкодисперсной целлюлозы 380

Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич, Е.А.Слизикова, Е.Р. Колосова, Р.В. Бандура. Влияние ножевого способа размола на процесс получения микрокристаллической целлюлозы из однолетних растений 385

А.В. Синчук, Е.Ю. Демьянцева, О.Ю. Деркачева, М.А. Анисимова, М.А. Пахомкова, В.В. Козлов. Исследование продуктов гидролиза макулатуры марки МС-5б минеральными кислотами 391

А.М. Кряжев. Новый цикл экономического развития и задачи технологической модернизации предприятий ЦБП России 396

CONTENTS

A.V. Guryev, A.V. Skornyakova. S-test for fluting: laboratory evaluation and statistical parameters of resistance to plane compression 23

Y.V. Kazakov, E.A. Korelskaya. Technology for extended comparative characterization of structural and dimensional properties of pulps using data from an automatic fiber analyzer 31

V.L. Fleisher, N.V. Chornaya. Technological solutions for increasing the strength of paper and cardboard by new functional substances based on rosin resin amides 38

D.A. Dulkin, D.N. Zhirnov, E.V. Dernova. The application of modern methods of analysis to predict the ECT of corrugated board 44

M.O. Eremeev, E.A. Slizikova, V.I. Yarovaya, R.A. Marchenko. Comparative analysis of paper-forming indicators of pulps using different types of raw materials 49

M.A. Litvinov, M.V. Kolosova N.P. Midukov, V.S. Kurov. Visualization of the microstructure of a cross-section of paper and cardboard 54

A.V. Osipova, Y.V. Kazakov. Application of statistical methods to identify the causes of deviations in the quality of bleached pulp in the fiberline 59

V.A. Ryzhikov, E.L. Akim, O.A. Erokhina, A.A. Pekarez. Joint recycling of waste cardboard and paper waste paper containing cellulose and synthetic polymers, and solid wood waste that is part of the fuel briquette 65

M.A. Ageev, A.V. Vurasko, A.L. Sherstobitov, I.A. Gubanov. Investigation of the possibility of obtaining packaging types of paper from hemp bonfires 71

V.I. Jarovaja, R.A. Marchenko, N.E. Shumarina, K.V. Shestopalov. Study of the physical and mechanical properties of the chemical-thermo-mechanical pulp and cardboard on its basis 77

A.O. Artemeva, V.V. Gorazdova, E.V. Dernova, D.A. Dulkin. Stabilization of container board sizing 83

Ya.V. Borkina, V.L. Fleisher. Improvement of the physical and mechanical properties of paper and cardboard using a modified polyamide resin 88

A.Yu. Vititnev, V.A. Kozhukhov, Yu.D. Alashkevich, N.V. Karetnikova, I.A. Voronin. Complex use of technical hemp in obtaining pulp and paper materials 94

A.A. Petrova, I.A. Voronin, Yu.D. Alashkevich. Influence of the pattern of the combined set of the disc mill on the physical and mechanical indicators of finished paper handsheets 98

A.V. Kanarsky, A.R. Galieva, V.M. Gematdinova, A.I. Ziatdinov, R.A. Iksanov, Z.A. Kanarskaya, E.V. Kryakunova, R.Y. Lukyanchenko, L.A. Mingazova, D.A. Samusik, I.A. Khusainov, I.V. Kruchina-Bogdanov, E.V. Belkina. Biotechnological processing of secondary resources of pulp and paper production 104

E.A. Ivanchina, E.V. Belkina, V.V. Kucherov, A.A. Shipigusev. The studying of the influence of the cooking liquor parameters on the qualitative indicators of semichemical pulp of the neutral sulfite pulping 111

A.A. Karelina, Y.D. Alashkevich, V.A. Kozhuhov, K.A. Khokhlov. Influence of pulp concentration from technical hemp on the physical and mechanical characteristics of the finished product 116

A.V. Koksharov, S.A. Yakimov. Influence of hardwood pulp species on the content of extractive substances in pulp after kraft cooking 122

A.V. Koksharov, S.A. Yakimov. The influence of various factors on the production of sulfate soap 124

M.M. Litvinova, Y.D. Alashkevich, R.A. Marchenko. Production of fibrous semi-finished products from plant polymers with short-term maturation with no-knife grinding 127

D.I. Malyutina, E.G. Smirnova. Multifunctional nanopaper additive 133

L.G. Makhotina. Improving the strength properties of thin packaging paper based on thermomechanical pulp 138

V.I. Melekhov, V.A. Slutskov, V.V. Prokhorov. Ultrasonic surface finishing of paper machine shafts 142

I.I. Osovskaya, V.S. Antonova. Influence of sequential action of acid and enzymatic hydrolysis on mechanical properties of cellulose fibers 147

R.Z Pen, I.L Shapiro, N.V. Karetnikova, R.A. Marchenko. Peracetic microcrystalline cellulose from wheat straw 152

V.I. Melekhov, I.I. Soloviev, V.V. Prokhorov, V.A. Slutskov, N.M. Klyushin. Intensification of wood bonding by non-contact heating of the adhesive seam 157

E.A. Rogova, Y.D. Alashkevich, V.A. Kozhukhov, I.R. Lapin. Improving the physical and mechanical characteristics of paper products using bacterial cellulose 162

M.E. Romanov, S.A. Evtyuhov. Improvement on the drainage of cellulose suspension as a result of defoamers effectiveness 167

M.M. Romasheva, E.Yu. Demyantseva, R.A. Smith. Analysis of the properties of sodium deligniification products of vegetative part of jerusalem artichoke 173

V.N. Seleznev, L.G Makhotina, A.R. Shevchenko, A.G. Ivleva. Study of the effect of eucalyptus cellulose on the physico-mechanical and absorbent properties of a cellulose composite material 175

M.V. Talipova, A.V. Liang, N.V. Shcherbak. Development of filter-sorbing materials for creation an assortment of modern filters for gas masks and respirators 181

A.A. Tarazanov, E.A. Bobkova, Yu.T. Yurieva, O.V. Rybnikov, E.L. Akim. Investigation of the influence of birch and aspen mixture cooking on the morphological structure and water retention of the fiber 186

N.A. Krushevskaya, E.O. Okulova, Y.V. Kazakov, N.A. Babich. Deformation properties of kraft pulp from introduced pine wood grown in the european north 192

A.V. Ushakov, Y.D. Alashkevich, V.A. Kozhukhov, K.A. Hohlov. Influence of the fibrillation index on the strength characteristics of paper when griding a high concentration pulp 196

H.M. Khoa, Y.V. Kazakov, M.M. Lysachenkova. Using bamboo pulp in the furnish of kraft paper 201

T.E. Boykova, N.I. Bogdanovich. ph-level and dzeta-potential as effective technological quality management indicators 207

V.V. Gorazdova, E.V. Dernova, D.A. Dulkin, A.V. Popova. Dependence of the quality of container cardboard from waste paper grade MS-5B on the content of impurities of other grades of waste paper 213

V.K. Dubovy, E.I. Simonova, V.V. Zaitsev, A.V. Zaitsev, I.N. Koverninsky. Triploid aspen – as a promising raw material for obtaining a fibrous semi-finished product 219

V.N. Bulycheva, I.V. Lavrentev, V.K. Duboviy. Paper-like materials with endothermic properties for applications in the thermal insulation and fire protection fields 222

I.V. Lavrentev, V.K. Duboviy. Pressing objectives of import substitution industrialisation in the field of cellulose water-absorbing materials and sanitation and hygiene products production 225

I.G. Nemtsev, I.V. Lavrentev, E.G. Smirnova. Promising composites in corporating glass and basalt fibres for applications in airfiltering materials 228

A.Yu. Tomilin, I.V. Lavrentev, V.K. Duboviy. Promising biodegradable fibres for applications in paper-like thermal insulation and fire protection materials 231

V.V. Kucherov, E.V. Belkina, M.O. Kashina, A.M. Idiatullin. Method of climatic testing of corrugated cardboard 234

P.M. Keizer, E.I. Simonova. Influence of the method of obtaining fibrous semi-finished products from sunflower husk on the strength properties of paper 238

E.Yu. Kasatkina, V.V. Gorazdova, E.V. Dernova, D.A. Dulkin. Analysis of the effect of refining the short fiber fraction on quality indicators waste cardboard 243

D.V. Borovskih, N.A. Kutakova. Research on granulated wood ash production 247

A.E. Kostogorov, V.K. Lyubov. Installation for studying the process of biomass torrefication 252

D.P. Lukanin, A.A. Pekarets, E.L. Akim. On numerical simulation of torrefaction and carbonization of biofuel briquettes produced from timber industries waste 256

L.A. Mingazova, E.V. Kryakunova, A.V. Kanarsky, Z.A. Kanarskaya, I.V. Kruchina-Bogdanov, E.V. Belkina. Influence of pre-treatment of neutral-sulfite liches on the enzymatic activity of the fungus *Rhizopus oryzae F-1030* 262

A.A. Penkin. Repulping of wet-srength paper with solid form of hydrogen peroxide 267

A.A. Penkin, Y.V. Kazakov, A.O. Novikov, A.N. Kashin. Recycling of oil and grease resistant paper with wet-srength properties 273

A.V. Potashev, A.V. Guriev. The use of products based on technical chitosan to increase the hydrophobicity of white kraft paper 280

I.S. Sodikov, N.V. Shcherbak. Production of fibrous semi-finished products from cotton stems for packaging paper 286

E.A. Slizikova, V.I. Yarovaya, R.A. Marchenko, M.O. Eremeev. Recycling of waste paper raw materials on a knife-less installation of the "Jet-Barrier" type 290

E.L. Akim, O.V. Rybnikov, A.A. Pekarets, O.V. Fedorova, L.G. Makhotina, P.V. Lukanin, S.Z. Rogovina, A.A. Berlin. Innovative larch and aspen biorefining technologies as important steps towards carbon neutrality of the russian forest sector 296

E.I. Bobozhonov, S.S. Mandybura, N.N. Mamurov, S.I. Tretyakov, Ya.V. Kazakov. Adhesion of a composite based on suberin 302

O.S. Brovko, N.A. Gorshkova, I.A. Palamarchuk, A.D. Ivakhnov, K.G. Bogolitsyn. Innovative aerogels based on marine polysaccharides 306

A.V. Vurasko, E.K. Musikhin, A.L. Sherstobitov, T.I. Maslakova. effect of alkaline treatment on SiO_2 content in fibrous material 310

G.K. Elyashevich, O.A. Erokhina, E.V. Sergeeva, E.Yu. Rozova, I.S. Kuryndin, A.A. Pekarets, E.L. Akim. Physical-mechanical and relaxation properties of composites based on arabinogaltan and porous polyethylene films 316

E.Yu. Lambrianidi, O.A. Erokhina, A.A. Pekarez, E.L. Akim. Investigation of physical and mechanical properties of rice straw fuel briquettes 322

O.A. Erokhina, A.A. Pekarets, E.L. Akim. Influence of thermo-hydroplasticity of the ground raw wood of larch wood on the physical and mechanical properties of briquettes 328

E.A. Toptunov, Yu. V. Sevastyanova. Possibilities of using microcellulose in the composition of bioplastics 333

S.A. Shmelkova, V.P. Sedov, D.N. Orlova, M.V. Suyasova. Modification of cellulose with cobalt ferrite and iron endometallofullerenes to impart magnetic properties 338

A.V. Artyomov, A.S. Ershova, V.G. Bryndin. The use of raster images to determine the color characteristics of plastics without resins based on lignocellulose-containing raw materials 343

I.S. Makarov, M.I. Vinogradov, A.G. Smyslov, D.N. Chernenko, V.G. Kulichihin. Non-woven fabrics based on bast and artificial fibers 348

M.I. Vinogradov, I.S. Makarov, L.K. Golova, G.N. Bondarenko, V.G. Kulichihin. Composite fibers based on cellulose and PAN as carbon fiber precursors 350

F. Albarram, Y.V. Kazakov. Mechanical properties of pulp produced from the branches of syrian trees 352

M.S. Penkov. Calculation of material balance in russian pulp and paper industry 357

M.A. Holmova, Y.V. Kazakov. Comparison of the pulps refining ability under standardized laboratory conditions 362

A.A. Bystrova, D.D. Barkov, I.A. Raspopov. "Longitudinal corrugated" as a way to increase the BCT of corrugated packaging 368

N.V. Chornaya, N.I. Bogdanovich. Resource-saving method for obtaining waste types of paper and cardboard with improved strength based on heteroadagulation of peptized particles in the presence of cationic polyelectrolytes 374

L.V. Yurtayeva, Yu.D. Alashkevich, E.V. Kaplyov, V.A. Patrakov, V.S. Ovchinnikov. Knife-free grinding of plant polymers in the production of fine cellulose 380

L.V. Yurtayeva, Y.D. Alashkevich, E.R. Kolosova, E.A.Slizikova, R.V. Bandura. The effect of the knife grinding method on the process of obtaining fine pulp from annual plants 385

A.V. Sinchyk, E.Yu. Demyantseva, O.Yu. Derkacheva, M.A. Anisimova, M.A. Pahomkova, V.V. Kozlov. Study of hydrolysis products of waste paper grade MS-5b with mineral acids 391

A.M. Kryazhev. New cycle of economic development and responsibilities of retooling of Russia PPI enterprises 396

S-ТЕСТ ДЛЯ ФЛЮТИНГА: ЛАБОРАТОРНАЯ ОЦЕНКА И СТАТИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЛОСКОСТНОМУ СЖАТИЮ

А.В. Гурьев, А.В. Скорнякова
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

Представлены результаты определения сопротивления плоскостному сжатию флютинга российских производителей из первичных и макулатурных волокон с использованием метода S-теста. Выполнен статистический анализ распределения значений показателя в сопоставлении с данными, полученными стандартным методом Concora Medium Test (CMT), и оценка корреляционных взаимосвязей.

S-TEST FOR FLUTING: LABORATORY EVALUATION AND STATISTICAL PARAMETERS OF RESISTANCE TO PLANE COMPRESSION

A.V. Guryev, A.V. Skornyakova
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

The results of determining the resistance to plane compression of fluting of Russian manufacturers from primary and waste paper fibers using the S-test method are presented. A statistical analysis of the distribution of the indicator values in comparison with the data obtained by the standard Concora Medium Test (CMT) method and an assessment of correlation relationships was performed.

В настоящее время для измерения сопротивления плоскостному сжатию флютинга в соответствии со стандартами ГОСТ 20682-75, *ISO* 3035, *TAPPI T*809, *SCAN P*27 и др. повсеместно используется метод, известный как *Concora Medium Test* (*CMT*) с различными вариантами кондиционирования образцов перед испытаниями.

В целом метод измерения заключается в приложении сжимающей нагрузки к поверхности лабораторного гофрированного образца, зафиксированного при помощи бумажного скотча или клейкой ленты в статическом состоянии в горизонтальном положении. Измерение максимального усилия сжатия производится в лабораторном прессе. При этом образцы перед испытанием могут подвергаться кондиционированию в стандартных условиях в течение 30, 60 или 90 минут (CMT_{30}, CMT_{60}, CMT_{90}) или не подвергаться кондиционированию (CMT_0). За результат, выражаемый в ньютонах (Н), принимают среднее значение параллельных испытаний не менее 10 образцов, относительная погрешность которых не должна превышать ±8 % при доверительной вероятности 0,95.

В зарубежной практике также используется метод *FCT* (*Flat Crash Test*, Н) для испытания образцов трехслойного гофрокартона. Круглый образец с площадью 100 см^2 сжимают до разрушения гофров, акцентируя внимание на симметричности их деформации при сжатии [1, 2].

Несмотря на повсеместное использование, метод *CMT* имеет существенные и очевидные недостатки: продолжительное время для подготовки и испытания каждого из образцов, а также влияние погрешностей, которые можно разделить на две составляющих: методические (например, фактор клейкой ленты) и субъективные (опыт работы лаборанта по данной методике). Также немаловажным недостатком является то, что подготовленные к испытанию образцы имеют гофр типа А, в то время как гофрокартон в современных условиях производят преимущественно с гофрами типов В, С, Е и менее, для которых следовало бы проводить пересчеты, что не предусмотрено стандартами и методиками. Кроме того, в лабораторном прессе гофры сжимаются сверху вниз, а не в плоскости бумаги, что часто приводит к появлению негативного эффекта – так называемого «падающего гофра».

Таким образом, изучение возможностей метода определения сопротивления плоскостному сжатию флютинга с использованием измерения на приборе *S*-тестер, являющегося альтернативой *CMT*, является актуальным с исследовательской и с прикладной точки зрения.

Основной целью экспериментов является оценка корреляции значений показателя *S*-тестера с *CMT* и другими характеристиками флютинга российского производства, а также анализ статистических характеристик *S*-теста и *CMT* для одного и того же вида бумаги для гофрирования.

Для этого в исследовании определены и решены следующие задачи:

– апробировать метод испытания плоскостному сжатию флютинга *S*-тест с использованием прибора *S-TEST*-07 *Compression tester* (производитель *PTA Group*, Испания) в лаборатории ИТЦ САФУ;

– определить и проанализировать характеристики сопротивления сжатию, жесткости и прочности флютинга отечественного производства из первичных и вторичных волокон;

– выполнить корреляционный анализ взаимосвязи характеристики *S*-тест с сопротивлением плоскостному сжатию *CMT* и другими общепринятыми характеристиками жесткости и прочности флютинга;

– провести статистическую оценку характеристик *S*-тестера и *CMT*, в том числе применительно к распределению их значений в машинном и поперечном направлениях полотна бумаги для гофрирования.

В качестве объектов исследования использованы представительные образцы бумаги для гофрирования 4-х отечественных производителей, которые можно объединить по виду сырья в две группы.

Первая группа – полуцеллюлозный флютинг:

– производитель 1 (масса 1 м^2 образцов – 80, 90, 100, 105, 112, 125, 135, 140, 150, 160 и 175 г);

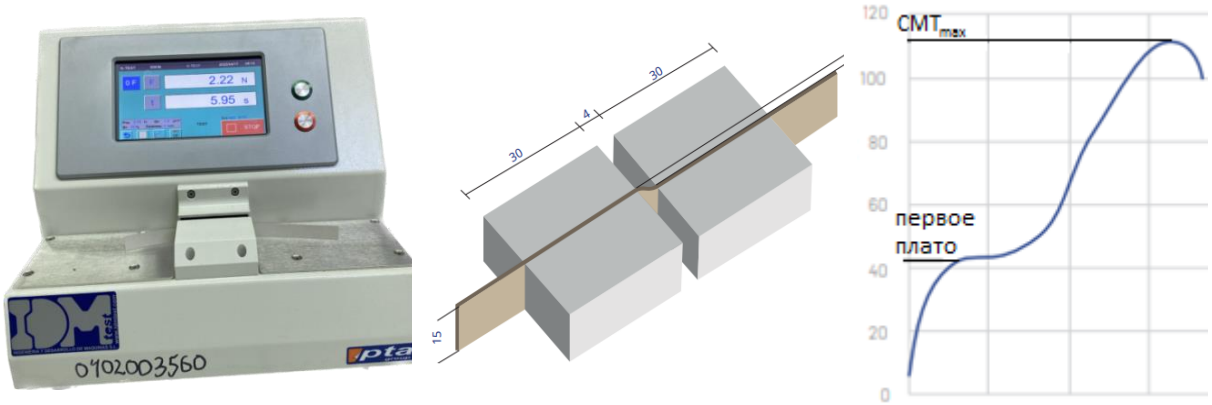
– производитель 2 (масса 1 м^2 образцов – 100, 112, 125, 132, 140, 150, 160, и 175 г).

Вторая группа – макулатурный флютинг:

– производитель 3 (масса 1 м^2 образцов – сорт *Premium* 90, 100, 125, 150, сорт *Premium S* 100, *MHP* 100, 120,135, 140 г);

– производитель 4 (масса 1 м^2 образцов – 90, 100, 125, 135, 150 г).

Внешний вид прибора для измерения показателя *S*-тест представлен на рис. 1,*а*. Принцип определения сопротивления плоскостному сжатию флютинга методом *S*-тест заключается в переводе образца шириной 15 мм при базе испытаний (длине сжимаемого участка) 4 мм в «*S*-образное» состояние: зажимы смещаются друг от друга на 1 мм и это позволяет сжимать образец в *S*-форме, как это продемонстрировано на рис. 1,*б*. Специальной подготовки образца для проведения *S*-теста не требуется, результат выводится на дисплей прибора.



а *б* *в*

Рис. 1. Прибора *S-TEST*-07 *Compression tester*: *а* – внешний вид; *б* – принцип проведения испытания; *в* – принцип определения сопротивления плоскостному сжатию *S*-тест флютинга

Также для оценки свойств исследованных образцов флютинга были использованы показатели:

– сопротивление торцевому сжатию *(CCT*), кН/м [3];

– характеристики прочности и жесткости при растяжении на основе анализа зависимости «σ–ε» (разрывная длина (*L),* жесткость при растяжении (S_t,), удельная энергия адсорбции *(TEA)* и др.), для получения, обработки и анализа которой использована методикой, разработанная профессором В.И. Комаровым и изложенная в частности в монографии [4].

В качестве основы проведения анализа значений характеристик сопротивления сжатию, жесткости и прочности образцов бумаги для гофрирования принято во внимание типичное формирование зависимости, характеризующей устойчивость структуры флютинга сжатию под нагрузкой. При этом по данным *Cash D.* и *Frank B.* [5], *FürstT.* И *Gerards P.* [6] значения сопротивления сжатию *S*-тест сопоставимы со значениями усилия сжатию, характерными для уровня первого плато зависимости «нагрузка-деформация сжатия» (рис. 2,*в*), регистрируемой при испытаниях по методу *CMT*. В отличие от максимального усилия сжатия по методу *CMT* (CMT_{max}), значение усилия сжатия на уровне «первого плато» является более стабильным и воспроизводимым, а также четко реагирует на изменение массы 1 м^2 материала [5, 6].

В табл. 1 приведены характеристики сопротивления сжатию в поперечном направлении полотна по методам *S*-тест, *CMT и CCT* для всех исследованных образцов флютинга, а также расчетные относительные погрешности (±δ) результатов измерения. Использование погрешности измерений в относительной форме позволяет непосредственно сопоставить уровни стабильности разных характеристик сопротивления сжатию. Очевидно, что диапазоны относительных погрешностей сопротивления сжатию при использовании *S*-теста по сравнению с данными для *CMT* существенно, а во многих случаях – на порядок, шире. Подобная нестабильность значений показателя *S*-тест для различных образцов флютинга была ожидаема и обусловлена тем, что его уровень не регулируется при производстве продукции. При этом значения относительной погрешности измерения показателя сопротивления торцевому сжатию *CCT* в целом занимают промежуточное положение между погрешностями определения *S*-теста и *CMT*.

В упомянутых выше публикациях [5, 6] авторы показали достаточно высокий уровень корреляции значений *S*-теста с некоторыми физико-механическими характеристиками флютинга, прежде всего, с *CMT*. При этом с другими показателями, например, с сопротивлением сжатию короткого участка образца по методу *SCT* [5], взаимосвязь отсутствует.

Таблица 1. Значения показателя *S*-тест и традиционных характеристик для оценки сопротивления сжатию образцов флютинга российского производства

Масса 1 м^2, г	Характеристики сопротивления сжатию флютинга					
	S-тест, Н	δ, %	CMT, Н	δ, %	*CCT*, кН/м	δ, %
Производитель 1						
80	5,1	± 1,5	65	± 1,2	0,74	± 14
90	4,5	± 3,0	75	± 0,7	1,16	± 11
100	8,2	± 2,8	110	± 1,6	1,62	± 3,0
105	7,3	± 13	110	± 1,9	1,55	± 16
112	10,5	± 11	140	± 1,0	2,28	± 4,0
125	11,8	± 3,0	160	± 0,6	2,97	± 3,0
135	14,1	± 13	165	± 1,2	3,12	± 2,4
140	16,7	± 6,0	220	± 0,8	3,34	± 2,1
150	16,9	± 3,0	225	± 0,8	4,05	± 1,8
160	17,3	± 1,8	235	± 0,9	4,00	± 3,0
175	22,7	± 5,0	246	± 0,7	4,23	± 2,4
Производитель 2						
100	6,3	± 6	105	± 1,1	1,66	± 4
112	10,0	± 3	145	± 0,9	2,18	± 5
125	13,2	± 4	170	± 1,2	2,55	± 2,8
132	14,8	± 7	190	± 1,1	2,85	± 6
140	18,0	± 6	210	± 1,5	3,60	± 5
150	19,0	± 5	235	± 1,1	3,66	± 3
160	20,4	± 4	270	± 1,9	4,27	± 3
175	26,9	± 5	300	± 1,0	4,22	± 2,2
Производитель 3						
90	6,8	± 4,0	90	± 0,9	0,80	± 15
100	8,5	± 2,8	115	± 0,6	1,33	± 2,7
120	13,0	± 2,8	155	± 1,0	2,11	± 2,3
140	16,1	± 4,0	175	± 1,0	2,33	± 2,9
100	9,6	± 3,0	110	± 0,9	1,38	± 12
90	6,0	± 0,8	85	± 1,7	1,10	± 12
100	6,3	± 2,0	105	± 0,9	1,18	± 11
120	12,9	± 7,0	150	± 1,4	1,58	± 5,0
135	15,0	± 13	170	± 0,2	2,21	± 2,0
140	19,9	± 5,0	200	± 1,9	2,14	± 3,0
140	14,6	± 3,0	185	± 1,3	2,19	± 4,0
Производитель 4						
90	6,8	± 5,0	90	± 0,9	1,44	± 5,0
100	8,9	± 6,0	125	± 0,9	1,49	± 2,9
125	14,6	± 3,0	175	± 1,1	1,51	± 1,7
135	15,0	± 7,0	180	± 0,5	2,82	± 2,3
150	19,0	± 5,0	210	± 2,3	2,70	± 1,6

В процессе обработки и анализа результатов испытаний исследуемых видов бумаги для гофрирования также был выполнен парный корреляционный анализ. При этом применительно к расчёту коэффициентов парной корреляции значения характеристик (*S*-тест, *CMT, CCT,* жесткость при растяжении S_t, разрушающее напряжение σ_p и деформация ε_p при растяжении и др.) для образцов флютинга, отличающихся в рамках одного производителя значениями массы 1 м^2, использованы данные в виде индексов от абсолютных значений (т.е. абсолютное значение характеристики делится на соответствующее значение массы 1 м^2 образца, выраженной в граммах или в килограммах).

Для расчетных значений коэффициентов парной корреляции в соответствие с общепринятой статистической процедурой проводили оценку уровня значимости (достоверности) при сопоставлении с табличными значениями (R_t), установленными для принятой доверительной вероятности 0,95 и числа степеней свободы (n–2) каждой выборки, которая соответствовала производителю. Коэффициенты корреляции после оценки их значимости представлены в табл. 2.

Таблица 2. Взаимосвязь значений *S*-теста и других характеристик флютинга

Индекс показателя S-тест, Н·м^2/кг, образцов флютинга	Индексы характеристик флютинга					Уровень значимости R_t
	CMT, Н·м^2/г	*CCT*, Н·м^2/кг	S_t, кН·м/г	σ_p, МПа·м^2/г	ε_p, %	
Производитель 1	0,93	0,90	0,67	–	–	0,602
Производитель 2	0,96	0,87	–	0,90	0,77	0,707
Производитель 3	0,94	0,72	–	0,749	–	0,602
Производитель 4	0,93	–	0,94	–	–	0,878

Наиболее важными для решения задач исследования являются зависимости индексов *S*-теста с индексами *CMT*. Не менее важна взаимосвязь с *CCT*. Остальные характеристики были вовлечены в анализ для оценки их потенциального отклика на уровень нового показателя. В целом значения расчетного коэффициента корреляции, а также расположение точек на графических зависимостях свидетельствуют о наличии тесной взаимосвязи, прежде всего, между общепринятой характеристикой сопротивления плоскостному сжатию *CMT* и альтернативной – *S*-тест. Значения коэффициентов парной корреляции для отдельных производителей варьируется в диапазоне 0,93…0,96.

Использование для статистического анализа выборок значений характеристик флютинга в форме индексов позволяет выполнить подобную оценку и для общей (объединенной для всех производителей бумаги для гофрирования) выборки. Взаимосвязь между индексом *CMT* и индексом показателя *S*-тест для такой выборки при $n = 31$ продемонстрирован на рис. 2. Коэффициент парной линейной корреляции в данном случае составил 0,91 (при доверительной вероятности $P_{\text{дов.}} = 0{,}95$ уровень значимости $R_t = 0{,}36$).

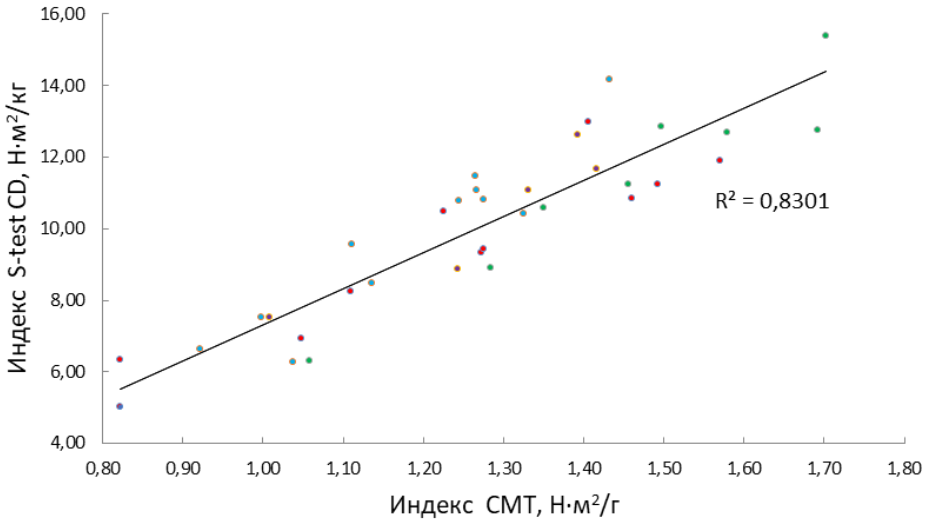


Рис. 2. Взаимосвязь показателей *CMT* и *S*-тест для выборки из образцов флютинга, выпускаемого российскими компаниями

Также на образцах полуцеллюлозного флютинга массой 112 г/м^{2}выполнена подробная сравнительная статистическая оценка характеристик *S*-тестера и *CMT*, в том числе применительно к распределению их значений в поперечном и в машинном направлениях полотна. Таким образом, в результате реализации исследований с использований представительной выборки образцов флютинга, выпускаемого российскими компаниями, экспериментально и статистически значимо подтверждено, что метод *S*-теста следует рассматривать в качестве дополнительной, а, в пределе, и альтернативной *CMT* характеристикой сопротивления плоскостному сжатию.

Выводы:

1. Впервые в российской практике оценки и исследования свойств гофроматериалов установлен уровень значений показателя *S*-тест для флютинга из первичных и вторичных полуфабрикатов четырех различных производителей. Для исследований использовали новый прибор *S-TEST*-07

Compression tester, приобретённый в рамках программы обновления приборной базы учреждений Минобрнауки России и установленный в инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» САФУ.

2. Получены представительные данные значений характеристики *S*-тест в диапазоне изменения массы 1 м^2 продукции от 80 до 175 г и выполнена оценка относительной погрешности определения характеристик, а также их сопоставление с другими характеристиками флютинга, отражающими сопротивление сжатие по методам *CMT* и *CCT*, прочность и деформативность при растяжении.

3. Выявлена высокая степень взаимосвязи между характеристикой *S*-тест и общепринятым показателем CMT_{CD} (в форме индексов) флютинга для исследованных образцов продукции четырех производителей. Коэффициенты парной линейной корреляции составляют 0,93…0,96 (при уровне значимости от 0,602 до 0,878).

4. Статистически значимая высокая степень взаимосвязи между характеристикой *S*-тест и CMT_{CD} также установлена применительно к выборке, включающей все исследованные виды и образцы флютинга различных производителей – коэффициент корреляции составил 0,91.

5. Включение *S*-теста в практику оценки сопротивления плоскостному сжатию следует начинать на предприятиях по выпуску гофротары, как оперативный и простой, по сравнению с *CMT*, метод входного контроля флютинга.

Список литературы

1. Markstrom H. The elastic properties of paper. Test methods and measurement instruments. Stockholm: Lorentzen and Wettre, 1993. 45 p.

2. ГОСТ 20681–75 Картон гофрированный. Метод определения сопротивления плоскостному сжатию (FCT). Введен 01.01.1976. М.: ИПК Издательство стандартов. 4 с.

3. ГОСТ 28686–90 Бумага для гофрирования. Метод определения сопротивления торцевому сжатию гофрированного образца (ССТ). Введен 01.01.1992 М.: Стандартинформ. 4 с.

4. Комаров В.И. Деформативность целлюлозно-бумажных материалов // Лесной журнал. (Известия ВУЗов). 1998. № 2–3. С.106–119.

5. Cash D., Frank B. Evaluating hardness and the S-test // Tappi Journal. 2019. N18(3). P. 161–169.

6. Fürst T., Gerards P. A novel test method for predicting crushing elasticity in medium fluting with higher relevance than the currently used methods like CMT/Concora // ATIP. Association Technique de L'Industrie Papetiere. 2016. P. 1–7.

ТЕХНОЛОГИЯ РАСШИРЕННОЙ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРНО-РАЗМЕРНЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ПО ДАННЫМ АВТОМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА ВОЛОКНА

Я.В. Казаков, Е.А. Корельская
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Представлена технология обработки результатов измерений структурно-размерных свойств волокнистых полуфабрикатов на автоматическом анализаторе волокна Файбер Тестер. Обработка данных выполняется в электронной таблице MS Excel. Предоставляется возможность выбрать до четырех образцов из базы данных, составить для них сравнительную характеристику основных свойств волокна в табличном и графическом виде, построить диаграммы фракционного состава по длине, ширине и фактору формы, а также двумерные диаграмм длина-ширина волокна.

TECHNOLOGY FOR EXTENDED COMPARATIVE CHARACTERIZATION OF STRUCTURAL AND DIMENSIONAL PROPERTIES OF PULPS USING DATA FROM AN AUTOMATIC FIBER ANALYZER

Y.V. Kazakov, E.A. Korelskaya
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

A technology for processing the results of measuring the structural-dimensional properties of pulps on an automatic fiber analyzer Fiber Tester is presented. Data processing is performed in MS Excel spreadsheet. It is possible to select up to four samples from the database, compile for them a comparative description of the main properties of the fiber in table and graphical form, make diagrams of the fractional composition by length, width and shape factor, as well as two-dimensional fiber length-width diagrams.

Структурно-морфологические свойства волокнистых полуфабрикатов представляют собой набор базовых характеристик растительных волокон, в сильной степени определяющих их бумагообразующие свойства и, соответственно, уровень прочностных и деформационных характеристик готовой бумаги. Известно, что длина и ширина волокна, его гибкость и способность сохранять размеры и форму при воздействии силовых факторов процесса массоподготовки имеют решающее влияние на бумагообразующие свойства [1-3].

В настоящее время для контроля и углубленного исследования структурно-морфологических свойствах волокнистых полуфабрикатов применяются новейшие инструментальные методы. Современные анализаторы волокна позволяют в автоматическом режиме провести измерения характеристик до 20 тысяч отдельных волокон в пробе [5]. Математическая обработка

измеренных данных позволяет получить гистограммы распределения длины, и ширины волокон, а также характеристик, оценивающих кривизну волокон, числа изломов на волокне, долю мелочи и т.п. [2]. Во всех случаях результаты представляются в виде среднего значения, гистограммы распределения характеристик и нескольких величин размеров волокон, учитывающих взвешенную, объёмную или массовую долю [3-5].

Анализатор волокна Fiber Tester позволяет давать комплексную оценку свойств волокнистого полуфабриката и получить значения следующих основных структурно-морфологических характеристик в образце:

- средняя длина (арифметическая, взвешенная по длине, взвешенная по массе) волокон, мм;
- средняя ширина волокон, мкм;
- средний фактор формы волокон – частное от деления проекции длины на фактическую длину, характеризует степень прямизны;
- доля мелочи (по длине) в образце – взвешенный процент волокон короче 0,2 мм относительно числа волокон длиннее 0,2 мм;
- грубость, то есть масса волокна на единицу длины, мкг/100 м;
- средний угол излома, град.;
- среднее число изломов на 1 мм длины волокна, шт.;
- среднее число изломов на волокно, шт.;
- средняя длина сегмента, мм.

Характеристика фракционного состава:

- доля волокон в классах длины (в мм), % – 75 классов через 0,1 мм;
- доля волокон в классах ширины (в мкм), % – 50 классов через 2 мкм;
- средняя ширина волокон в классах длины; мкм;
- средний фактор формы волокон в классе;

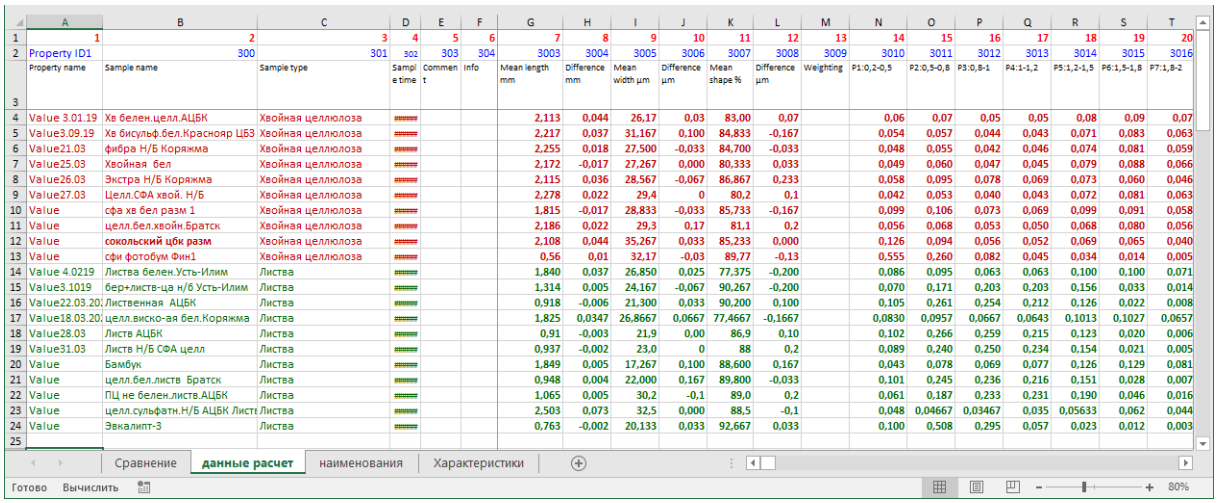
За результат принимается среднее из трех параллельных измерений.

По результатам анализа пробы формируется отчет на экране в виде серии таблиц и графиков [5]. Для обеспечения возможности собственной обработки результатов, пользователь может экспортировать результаты в формате, позволяющем их загрузить в электронную таблицу в формате *.xls*. Далее производится обработка данных и представление результатов в форме, которую предпочитает исследователь для построения собственных таблиц и диаграмм, что позволяет выполнить сравнительную оценку серии различных образцов [4].

Таким образом, конечный результат обработки и форма представления отчета зависит от квалификации исследователя в области обработки

данных в электронной таблице. Как правило, при проведении последующего эксперимента, приходится повторять все действия по обработке данных. При этом, как правило, количество сравниваемых образцов изменяется, и нужно корректировать процесс построения таблиц и диаграмм. После проведения множества таких обработок логично возникновение желания автоматизировать этот процесс.

Поэтому нами была разработана технология сбора экспортированных из программы FiberTester результатов измерений структурно-размерных свойств и их унификации для представления в единой таблице. При анализе каждого образца целлюлозы, формируется файл, содержащий до 890 измеренных значений. Каждому измеренному свойству присвоен идентификатор *Property ID*, который принимает целочисленное значение от 300 до 4900. Итоговая база данных, таблица, представляющая собой таблицу значений с *Property ID* в качестве заготовка столбца, хранит всю необходимую информацию, которая при обработке передается на отдельный лист, на котором, собственно, и выполняется отбор и обработка числовых данных и построение результирующих таблиц и диаграмм, рис. 1.



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2	Property ID1	300	301	302	303	304	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016
3	Property name	Sample name	Sample type	Sample time	Comment	Info	Mean length mm	Difference mm	Mean width µm	Difference µm	Mean shape %	Difference µm	Weighting	P1:0,2-0,5	P2:0,5-0,8	P3:0,8-1	P4:1-1,2	P5:1,2-1,5	P6:1,5-1,8	P7:1,8-2
4	Value 3.01.19	Хв белен.целл.АЦБК	Хвойная целлюлоза	######			2,113	0,044	26,17	0,03	83,00	0,07		0,06	0,07	0,05	0,05	0,08	0,09	0,07
5	Value3.09.19	Хв бисульф.бел.Краснояр ЦБЗ	Хвойная целлюлоза	######			2,217	0,037	31,167	0,100	84,833	-0,167		0,054	0,057	0,044	0,043	0,071	0,083	0,063
6	Value21.03	фибра Н/Б Коряжма	Хвойная целлюлоза	######			2,255	0,018	27,500	-0,033	84,700	-0,033		0,048	0,055	0,042	0,046	0,074	0,081	0,059
7	Value25.03	Хвойная бел	Хвойная целлюлоза	######			2,172	-0,017	27,267	0,000	80,333	0,033		0,049	0,060	0,047	0,045	0,079	0,088	0,066
8	Value26.03	Экстра Н/Б Коряжма	Хвойная целлюлоза	######			2,115	0,036	28,567	-0,067	86,867	0,233		0,058	0,095	0,078	0,069	0,073	0,060	0,046
9	Value27.03	Целл.СФА хвой. Н/Б	Хвойная целлюлоза	######			2,278	0,022	29,4	0	80,2	0,1		0,042	0,053	0,040	0,043	0,072	0,081	0,063
10	Value	сфа хв бел разм 1	Хвойная целлюлоза	######			1,815	-0,017	28,833	-0,033	85,733	-0,167		0,099	0,106	0,073	0,069	0,099	0,091	0,058
11	Value	целл.бел.хвойн.Братск	Хвойная целлюлоза	######			2,186	0,022	29,3	0,17	81,1	0,2		0,056	0,068	0,053	0,050	0,068	0,080	0,056
12	Value	**сокольский цбк разм**	Хвойная целлюлоза	######			2,108	0,044	35,267	0,033	85,233	0,000		0,126	0,094	0,056	0,052	0,069	0,065	0,040
13	Value	сфи фотобум Фин1	Хвойная целлюлоза	######			0,56	0,01	32,17	-0,03	89,77	-0,13		0,555	0,260	0,082	0,045	0,034	0,014	0,005
14	Value 4.0219	Листва белен.Усть-Илим	Листва	######			1,840	0,037	26,850	0,025	77,375	-0,200		0,086	0,095	0,063	0,063	0,100	0,100	0,071
15	Value3.1019	бер+листв-ца н/б Усть-Илим	Листва	######			1,314	0,005	24,167	-0,067	90,267	-0,200		0,070	0,171	0,203	0,203	0,156	0,033	0,014
16	Value22.03.20	Лиственная АЦБК	Листва	######			0,918	-0,006	21,300	0,033	90,200	0,100		0,105	0,261	0,254	0,212	0,126	0,022	0,008
17	Value18.03.20	целл.виско-ая бел.Коряжма	Листва	######			1,825	0,0347	26,8667	0,0667	77,4667	-0,1667		0,0830	0,0957	0,0667	0,0643	0,1013	0,1027	0,0657
18	Value28.03	Листв АЦБК	Листва	######			0,91	-0,003	21,9	0,00	86,9	0,10		0,102	0,266	0,259	0,215	0,123	0,020	0,006
19	Value31.03	Листв Н/Б СФА целл	Листва	######			0,937	-0,002	23,0	0	88	0,2		0,089	0,240	0,250	0,234	0,154	0,021	0,005
20	Value	Бамбук	Листва	######			1,849	0,005	17,267	0,100	88,600	0,167		0,043	0,078	0,069	0,077	0,126	0,129	0,081
21	Value	целл.бел.листв Братск	Листва	######			0,948	0,004	22,000	0,167	89,800	-0,033		0,101	0,245	0,236	0,216	0,151	0,028	0,007
22	Value	ПЦ не белен.листв.АЦБК	Листва	######			1,065	0,005	30,2	-0,1	89,0	0,2		0,061	0,187	0,233	0,231	0,190	0,046	0,016
23	Value	целл.сульфатн.Н/Б АЦБК Листв	Листва	######			2,503	0,073	32,5	0,000	88,5	-0,1		0,048	0,04667	0,03467	0,035	0,05633	0,062	0,044
24	Value	Эвкалипт-3	Листва	######			0,763	-0,002	20,133	0,033	92,667	0,033		0,100	0,508	0,295	0,057	0,023	0,012	0,003
25																				

Сравнение | данные расчет | наименования | Характеристики

Готово Вычислить 80%

Рис.1. Фрагмент таблицы упорядоченных данных, готовых к обработке

Обработка результатов выполняется на листе «Сравнение», рис. 2. При выборе образца из списка, данные по нему с листа «Данные расчет» копируются на лист «Сравнение», и становятся доступными для анализа. Полные названия образцов используются в заголовках диаграмм и шапках таблиц, а сокращенные – в легендах графиков и подписях столбцов табличных данных. Данные и результаты для каждого выбранного образца обозначены своим цветом.

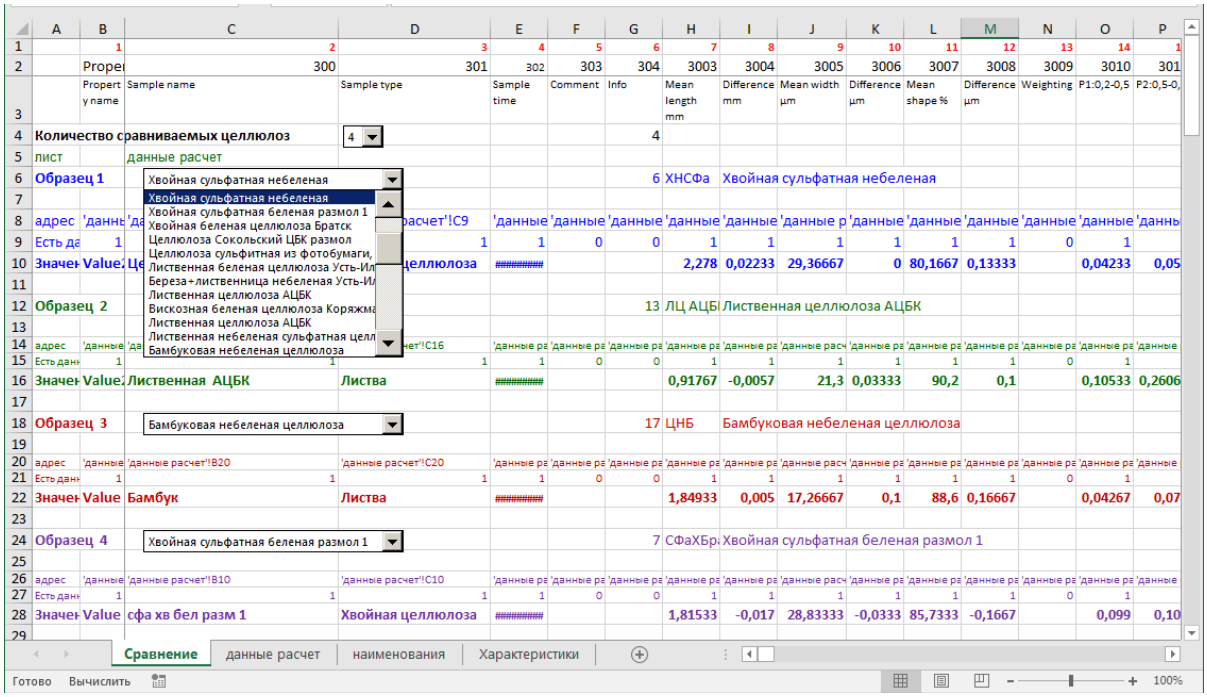


Рис.2. Выбора образца для обработки с использования списка

		Сравнительный анализ образцов					
	1	Хвойная сульфатная небеленая					
	2	Лиственная целлюлоза АЦБК					
	3	Бамбуковая небеленая целлюлоза					
	4	Хвойная сульфатная беленая размол 1					
			1	2	3	4	
			10	16	22	28	номер
		Структурно-морфологические свойства					
		Сводные результаты	**ХНСФа**	**ЛЦ АЦБК**	**ЦНБ**	**СФаХБ разм**	
	1	Средняя длина волокна, мм	2,278	0,918	1,849	1,815	
	2	Средняя ширина волокна, мкм	29,4	21,3	17,3	28,8	
	3	Средний фактор формы, %	80,2	90,2	88,6	85,7	
	4	Содержание мелочи, % (<0,2 мм)	3,8	3,0	1,8	5,0	
	5	Грубость, дг	368,4	131,2	122,1	216,4	
	6	Средний угол излома, град	59,5	50,7	59,0	60,6	
	7	Число изломов на мм	0,808	0,521	0,353	0,419	
	8	Число больших изломов на мм	0,338	0,140	0,142	0,171	
	9	Число изломов на волокно	1,436	0,436	0,506	0,564	
	10	Число больших изломов на волокно	0,601	0,117	0,204	0,231	
	11	Средний индекс излома	2,209	1,317	0,966	1,157	
	12	Средняя длина сегмента, мм	1,200	0,729	1,496	1,436	
	13	Число сосудов на 100000 волокон	22,0	840,3	125,3	32,7	
	14	Число сосудов на грамм	234	44710	3931	740	
	15	Площадь сосудов/объем волокна	0,010	2,971	0,425	0,016	
	16	Средняя площадь сосудов	0,039	0,063	0,126	0,040	
	17	Средняя длина сосудов	0,302	0,498	0,697	0,313	
	18	Средняя ширина сосудов	0,091	0,127	0,176	0,124	

Рис. 3. Сводная таблица свойств волокон

Сводные результаты по структурно-размерным свойствам сравниваемых образцов приводятся в табличном виде, рис. 3. и в графическом виде, рис. 4. Для построения диаграммы, из списка выбирается анализируемое свойство, и график автоматически перестраивается. Это дает возможность различные сравнивать структурно-морфологические свойства выбранных образцов.

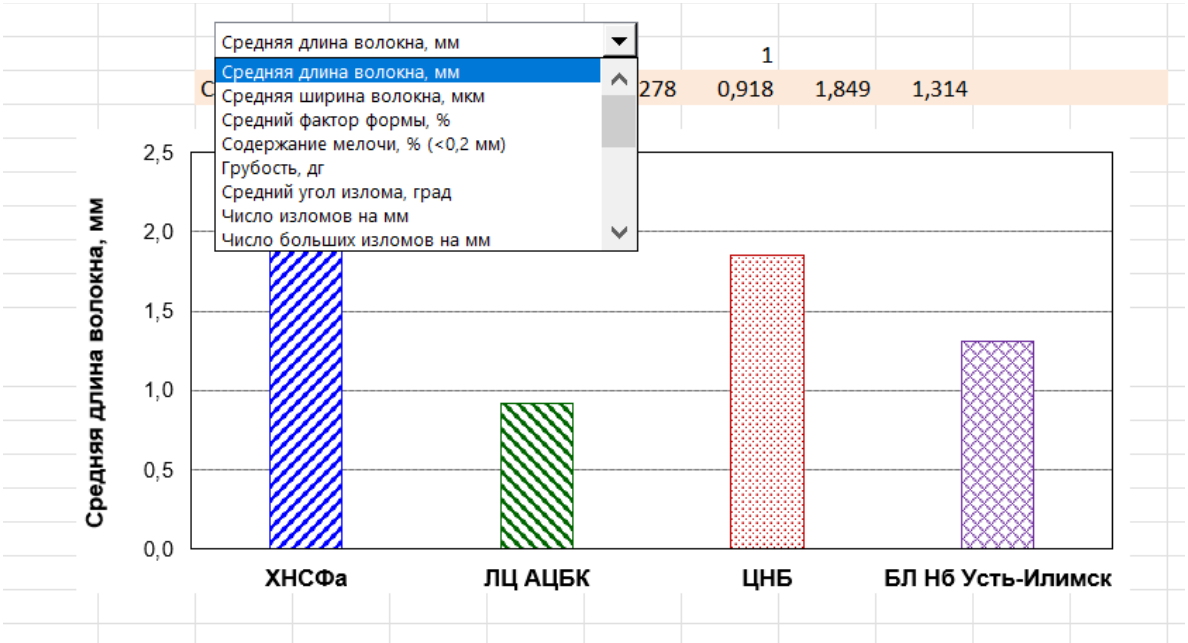


Рис.4. Диаграмма сравнения образцов, анализируемое свойство выбирается из списка

Фракционный состав по длине, ширине и форме волокон является важнейшей характеристикой технической целлюлозы. Массивы данных позволяют построить диаграммы трех видов:

- по заранее заданным 15 классам, предусмотренных в настройках ПО FiberTester;

- по классам, размер и количество которых задается произвольно при выполнении сравнительной обработки;

- по 75 классам длины через 0,1 мм, по 50 классам ширины через 2 мкм, и 50 классов по форме.

Пример подробных диаграмм, построенных для выбранных образцов целлюлозы, представлен на рис. 5.

Данные для построения двумерных диаграмм длина-ширина волокна собраны в полях с *Property ID* от 4600 до 4899, столбцы с номерами от 591 до 890. Для построения двумерной диаграммы данные собираются в таблицы. Пример получаемых диаграмм представлен на рис. 6.

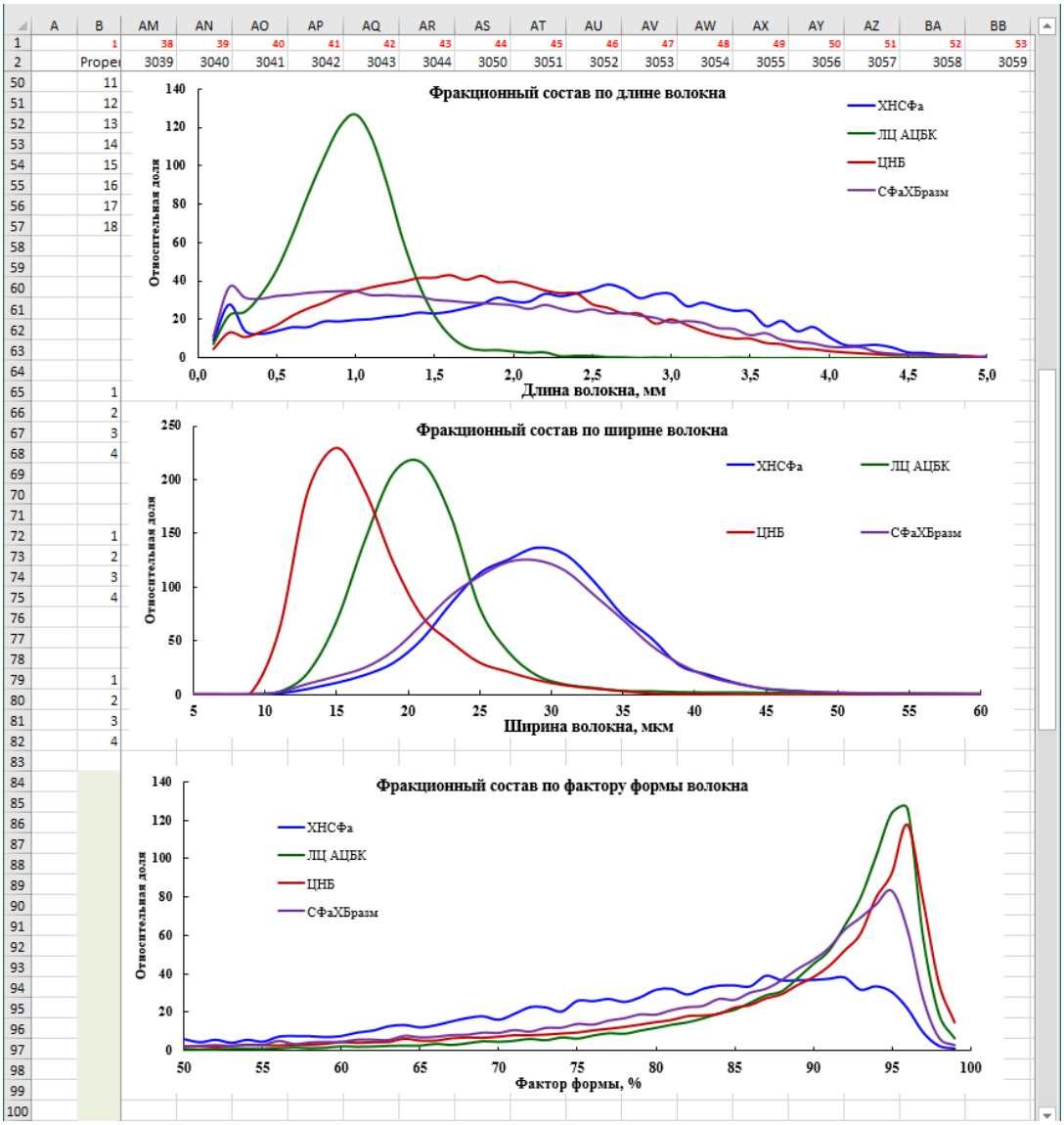


Рис.5. Сравнительные диаграммы фракционного состава по длине, ширине и форме волокна

Таким образом, разработана технология сравнительного анализа свойств волокон в MS Excel, которая позволяет выбрать образцы для анализа, представить данные в табличном виде, и построить сравнительные диаграммы свойств и фракционного состава, а также двумерные диаграммы длина-ширина по волокнам и объектам (сосудам).

Данная технология позволяет дать сравнительную характеристику структурно-морфологических свойств для выбранного набора (до 4-х образцов) волокнистых полуфабрикатов. Наглядное представление позволяет сравнить свойства различных образцов целлюлозы.

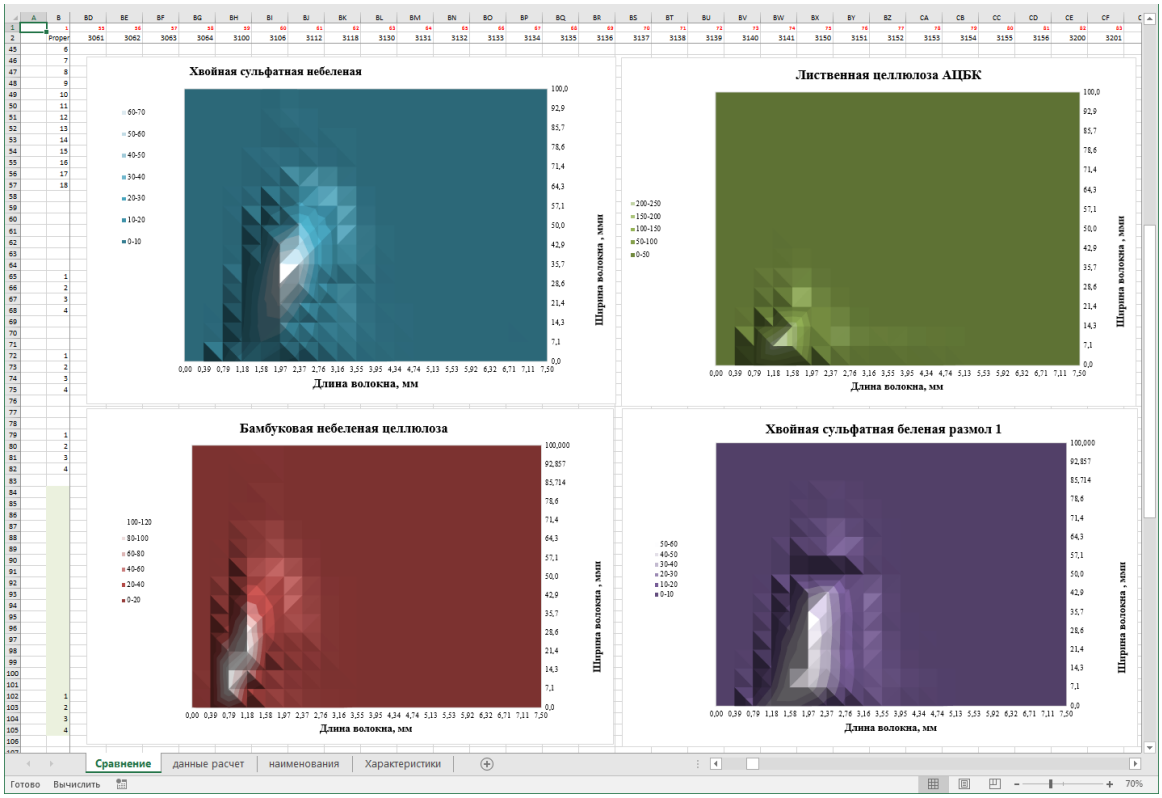


Рис.6. Двумерные диаграммы длина-ширина волокна

Список литературы

1. Белоглазов В.И., Комаров В.И., Дьякова Е.В., Гурьев А.В. Структурно-размерные свойства волокон полуфабрикатов как фактор, определяющий качество тарного картона. / В сб.: «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов». Матер. I Междун. научно-технич. конфер. (Архангельск, 13–17 сентября 2011 г.) // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2011. С. 57–63.

2. Казаков Я.В. Характеристика геометрических параметров волокон целлюлозных полуфабрикатов с использованием вероятностных методов // Химия растительного сырья. 2014. №1. С. 269–275.

3. Казаков Я.В., Манахова Т.Н. Бумагообразующий потенциал хвойной небеленой целлюлозы: современный взгляд через автоматический анализатор волокна / Целлюлоза. Бумага. Картон. 2013. №5. С.34–39.

4. Пенкин А.А., Казаков Я.В. Изменение структурно-морфологических свойств вторичного волокна из влагопрочного сырья при мягком размоле. Часть 1. Характеристика волокон // Изв. вузов. Лесн. журн. 2022. № 5. С.157–172.

5. Karlsson H., Rinnevuo T. Fibre Guide: Fibre Analysis and Process Applications in the Pulp and Paper Industry. Kista, AB Lorentzen & Wettre, 2006. 120 p.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БУМАГИ И КАРТОНА НОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ НА ОСНОВЕ АМИДОВ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ

В.Л. Флейшер, Н.В. Черная
Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

Повышение прочности бумаги и картона достигается за счет использования новых видов функциональных веществ, содержащих в своей структуре амиды смоляных кислот канифоли, обеспечивающие гидрофобизирующему веществу дополнительное действие в виде максимального сохранения первоначальной прочности, а упрочняющему – гидрофобизирующее.

TECHNOLOGICAL SOLUTIONS FOR INCREASING THE STRENGTH OF PAPER AND CARDBOARD BY NEW FUNCTIONAL SUBSTANCES BASED ON ROSIN RESIN AMIDES

V.L. Fleisher, N.V. Chornaya
Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

Increasing the strength of paper and cardboard is achieved through the use of new types of functional substances containing rosin resin acid amides in their structure, which provide the hydrophobizing agent with an additional effect in the form of maximum preservation of the original strength, and the strengthening agent – hydrophobizing.

Технология производства высококачественных видов бумаги и картона неразрывно связана с применением функциональных веществ, позволяющих обеспечить им высокие показатели гидрофобности и прочности. Традиционно для повышения гидрофобности используют проклеивающие вещества на основе модифицированных смоляных кислот канифоли. К основным их недостаткам можно отнести неравномерность распределения проклеивающих комплексов в структуре бумажного и картонного полотна, что приводит к снижению плотности упаковки волокон в их структуре, повышению расстояния между ними и, как следствие, снижению первоначальной прочности. Для компенсации потери прочности применяют, как правило, водорастворимые природные и синтетические полимерные соединения, такие как крахмал, полиамидные смолы, а также продукты их модифицирования. В зависимости от структуры и вида функциональных групп они способны образовывать водородные или химические связи с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) волокон.

Перспективными соединениями в технологии бумаги и картона являются амиды смоляных кислот канифоли. В зависимости от структуры и физико-химических свойств, обусловленными применяемыми способами и параметрами модифицирования, амиды смоляных кислот могут обладать как упрочняющими, так и гидрофобизирующими свойствами. Установлено, что введение их в структуру гидрофобизирующих веществ обеспечивает снижение размера проклеивающих комплексов и, как следствие, сохранение первоначальной прочности бумаги и картона [1]. В то же время амиды смоляных кислот канифоли могут быть введены в полимерную структуру упрочняющего вещества на основе дикарбоновых кислот и полиэтиленполиаминов, обеспечивая тем самым ему дополнительные гидрофобизирующие свойства [2].

Такими образом, амиды смоляных кислот канифоли в зависимости от структуры и физико-химических свойств являются перспективными соединениями для создания новых видов функциональных веществ, применение которых в технологии бумаги и картона обеспечивает повышение их гидрофобности и прочности.

На кафедре химической переработки древесины Белорусского государственного технологического университета разработано два новых функциональных вещества на основе амидов смоляных кислот канифоли: первое – *гидрофобизирующее* в виде клеевой канифольной композиции, второе – *упрочняющее* в виде полиамидной смолы.

Теоретические основы получения *гидрофобизирующего* вещества базируются на проведении шести стадий модифицирования смоляных кислот канифоли, включающих аминолиз, этерификацию, термическую изомеризацию, малеинизацию, нейтрализацию и стабилизацию. Технологические принципы основаны на разработанных температурных и расходных параметрах каждой стадии:

стадия 1 – аминолиз и этерификация смоляных кислот канифоли моноэтаноламином в течении 3 ч при температуре 165–175 °С и мольном соотношении канифоль: моноэтаноламин, равном 1:1,25, обеспечивающие образование преимущественно оксиэтиламидов с кислотным числом продукта 90–110 мг КОН/г (продукта *А*);

стадия 2 – модифицирование смоляных кислот канифоли малеиновым ангидридом путем термической изомеризации вторичных смоляных кислот (абиетиновой, палюстровой, неоабиетиновой) в первичную (левопимаровую) при температуре 190–195 °С в течение 1–2 ч с последующим взаимо-

действие с малеиновым ангидридом по реакции Дильса-Альдера до кислотного числа продукта, содержащего малеопимаровую кислоту, равного 190–200 мг КОН/г (продукт *Б*);

стадия 3 – смешивание продуктов *А* и *Б*, синтезированных на первой и второй стадиях соответственно, с получением продукта *В* при температуре 130–140 °С. Данная температура обеспечивает, с одной стороны, смешивание до однородного состояния за счет низкой вязкости продуктов, а с другой – препятствует протеканию нежелательных побочных реакций малеопимаровой кислоты с аминоэтиловыми эфирами смоляных кислот с образованием имидов, значительно снижающих эмульсионную устойчивость частиц дисперсной фазы (далее – ЧДФ);

стадия 4 – частичная нейтрализация свободных смоляных кислот и малеопимаровой кислоты, содержащихся в продукте *В*; процесс осуществляют методом обратной нейтрализации, предусматривающий введение продукта *В* в раствор гидроксида натрия, что препятствует парообразованию воды и быстрому охлаждению канифольного продукта с его последующим затвердеванием; количество раствора гидроксида натрия должно соответствовать содержанию свободных смоляных кислот в частично нейтрализованном продукте не ниже 40–45 %;

стадия 5 – приготовление стабилизатора на основе казеина путем его обработки водой для изменения структуры и последующим взаимодействием с гидроксидом аммония при температуре 30–40 °С с целью нейтрализации концевых карбоксильных групп в полипептидной цепи;

стадия 6 – стабилизация гидрофобизирующего вещества казеинатом аммония; стадия стабилизации необходима для предотвращения нежелательного процесса коалесценции при разбавлении продукта водой перед подачей в основной технологический поток производства бумаги (элементарных слоев картона) и формирования необходимых структур ЧДФ канифольной эмульсии.

Разработанные теоретические основы и технологические принципы модифицирования смоляных кислот канифоли позволили получить гидрофобизирующее вещество на основе амидов, которое выгодно отличается по своим физико-химическим свойствам и способом применения от традиционно используемого укрепленного клея-пасты ТМ на основе моноэтилцеллозольвмалеопимарата натрия. Принципиальными отличиями являются:

– повышение содержания свободных от 5–16 до 40–45 %, что приводит к сокращению необходимого количества электролита для образования

проклеивающих комплексов в 2,5–3,5 раза и способствует переводу процесса проклейки из нежелательной кислой среды в более предпочтительную нейтральную;

– снижение диаметра ЧДФ эмульсии от 190–200 до 130–135 нм, а также размера проклеивающих комплексов от 4200–5000 до 1100–1480 нм, что обеспечивает более плотную упаковку волокон в структуре бумаги и картона и способствует сохранению их первоначальной прочности;

– уменьшение температуры на стадии сушки бумаги и картона на 5 °С от 115–125 до 110–120 °С за счет наличия в структуре ЧДФ оксиэтиламидов и аминоэтиловых эфиров смоляных кислот с температурами плавления 56,1–57,2 и 58,8–60,0 °С соответственно.

Положительные эффекты применения разработанного гидрофобизирующего вещества на основе амидов смоляных кислот по сравнению с традиционно используемым укрепленным клеем-пастой ТМ при получении образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из суспензий целлюлозы сульфатной небеленой хвойной и макулатуры марки МС-5Б со степенью помола 25–70 °ШР, с впитываемостью при одностороннем смачивании (далее – ВПИТ) не более 21 г/м^2 заключаются в следующем:

– снижено содержание ЧДФ канифольной эмульсии от 0,5–0,6 до 0,2–0,4 и от 0,8–0,9 до 0,4–0,6 % от абсолютно сухого волокна (далее – а.с.в.);

– повышена энергия внутренних связей по Скотту от 300–630 до 370–867 Дж/м^2, при этом использование укрепленного клея-пасты ТМ приводит к снижению данного показателя до 270–620 Дж/м^2.

Преимуществом разработанного *гидрофобизирующего* вещества является минимальное снижение первоначальной прочности, которое для первичных и вторичных волокнистых полуфабрикатов составляет от 1,8 до 12,3 %, что в 3 раза меньше по сравнению с клеем ТМ. Достигнутый эффект обусловлен введенными в структуру гидрофобизирующего вещества амидов смоляных кислот канифоли.

Разработанное *упрочняющее* вещество представляет собой принципиально новый вид водорастворимой полиамидной смолы, получение которой основано на аминолизе смоляных кислот канифоли диэтилентриамином при температуре 190 °С с образованием аминоэтиламида (стадия 1) и поликонденсации его с адипиновой кислотой и диэтилентриамином при температуре 165–175 °С.

Особенностью разработанного способа являются температурные и расходные параметры на первой стадии, обеспечивающие синтез первичного монозамещенного соединения (выход 87 %), что позволяет ввести его в структуру полиамида на второй стадии. Реакция аминолиза включает образование аммонийной соли с последующей ее дегидратацией. Поэтому температура на второй стадии обусловлена протеканием экзотермической реакции дегидратации аммонийной соли адипиновой кислоты с диэтилентриамином, образованной взаимодействием карбоксильной группы адипиновой кислоты с первичной аминогруппой диэтилентриамина. Температура, при которой экзотермический эффект максимальный, равная 177 °С, определена с использованием модельного образца, представляющего собой соль адипиновой кислоты и диэтилентриамина (рис. 1). Превышение указанной температуры на второй стадии приводит к неконтролируемым процессам аминолиза и дегидратации с образованием нерастворимого в воде продукта за счет сшитых полиамидных цепей.

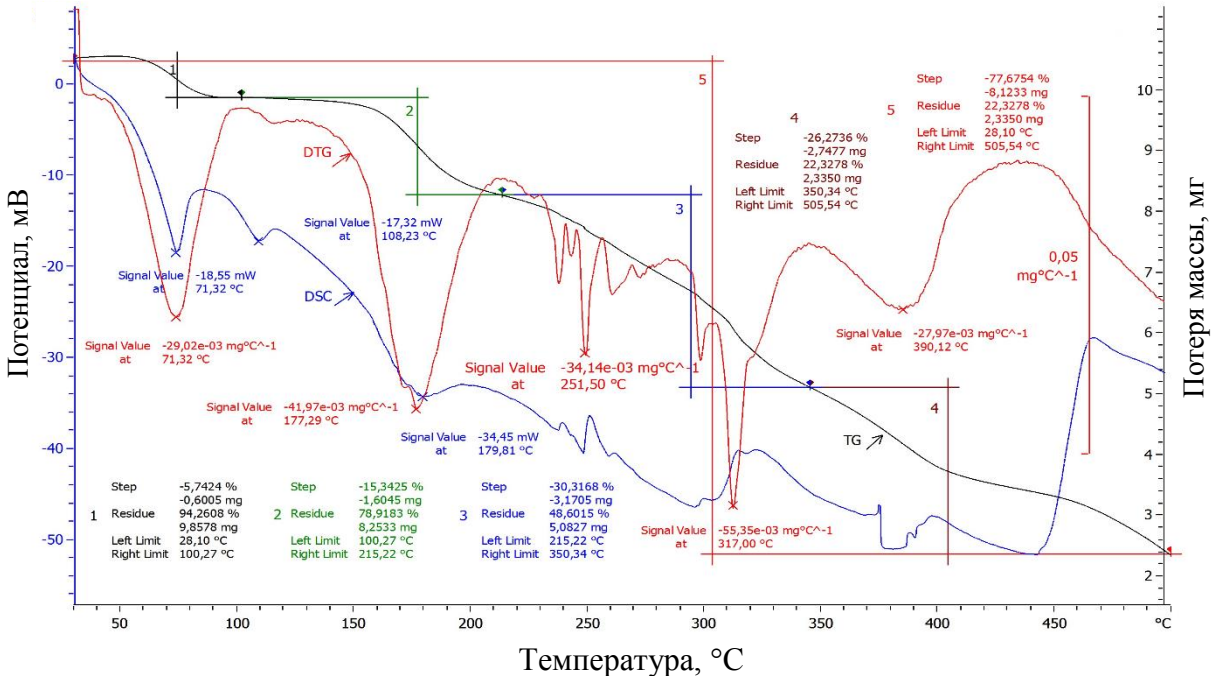


Рис. 1. Термограмма соли адипиновой кислоты и диэтилентриамина

Принципиальным отличием нового вида полиамидной смолы с бифункциональными (упрочняющими и гидрофобизирующими) свойствами от существующих функциональных веществ являются:

– универсальных характер действия на бумагу и картон, изготовленные как из первичных, так и вторичных волокнистых полуфабрикатов;

– возможность управления упрочняющим и гидрофобизирующим действием за счет изменения содержания смоляных кислот канифоли в ее структуре: от 5 до 15 % – преобладает упрочняющее действие, от 15 до 25 % – гидрофобизирующее.

Установлено, что взаимодействие макромолекул полиамидной смолы с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) волокон осуществляется за счет образования водородных связей. Поэтому с увеличением степени помола волокнистых суспензий от 25 до 70 °ШР эффективность упрочняющего действия полиамидной смолы возрастет при ее одинаковом содержании в бумажных массах. Максимальное бифункциональное (упрочняющее и гидрофобизирующее) действие полиамидной смолы на образцы бумаги (элементарные слои картона), изготовленных из целлюлозных суспензий, проявлялось при ее содержании в бумажных массах 0,10 % от а. с. в., что подтверждалось повышением их прочности на 17,3–26,0 % и гидрофобности на 14,4–26,0 %. Использование макулатуры в качестве исходного волокнистого полуфабриката для изготовления образцов бумаги (элементарных слоев картона) позволяло повысить их прочность на 14,3–20,4 % и гидрофобность на 17,7–20,8 %. Поэтому введение амидов смоляных кислот канифоли в структуру полиамида на основе адипиновой кислоты и диэтилентримина обеспечивает ему дополнительно гидрофобизирующее действие на бумагу и картон.

Таким образом, теоретические и технологические принципы введения амидов смоляных кислот канифоли в структуру новых видов функциональных веществ позволили обеспечить им дополнительное действие (упрочняющее и гидрофобизирующее) на образцы бумаги (элементарные слои картона) и повысить их физико-механические свойства.

Список литературы

1. Флейшер В.Л., Черная Н.В., Шашок Ж.С. Особенности применения эмульсий димеров алкилкетенов и модифицированных смоляных кислот в целлюлозных и макулатурных суспензиях для получения высококачественных видов бумаги и картона // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2022. Т. 58. № 2. С. 237–250.

2. Флейшер В.Л. Влияние амидов смоляных кислот канифоли на прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2022. Т. 58. № 4. С. 407–417.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЖЕСТКОСТИ ГОФРОУПАКОВКИ

Д.А. Дулькин, Д.Н. Жирнов, Е.В. Дернова
ООО «УК «ОБФ», Россия

Данная статья посвящена применению замкнутого цикла анализа к прогнозированию жесткости гофроупаковки. Современные системы сбора и обработки информации позволяют превратить вертикально интегрированную производственную площадку в настоящий инструмент анализа и прогнозирования.

THE APPLICATION OF MODERN METHODS OF ANALYSIS TO PREDICT THE ECT OF CORRUGATED BOARD

D.A. Dulkin, D.N. Zhirnov, E.V. Dernova
LLC "MC "CPM", Russia

This article is devoted to the application of closed-loop analysis to the prediction of ECT of corrugated board. Modern data collection and processing systems make it possible to turn a vertically integrated production companies into a real tool for analysis and forecasting.

Прогнозирование уровня жесткости гофроящика имеет первостепенный смысл для производителя, что позволяет не только оптимизировать затраты, но и быть уверенным в качестве конечной упаковки.

Для производителя гофротары, в частности, важно, чтобы себестоимость упаковки была минимальной, поэтому тренд на снижение массоёмкости тары набирает повышенные обороты. Но снизить массу 1 м^2 гофрокартона невозможно без предварительных расчетов уровня жесткости производимого гофроящика [1-3].

Для этой цели были экспериментально выведены зависимости между геометрическими параметрами ящика, уровнем нагрузки, жесткостью исходной гофроупаковки, а также ее отдельных компонентов [2-3]. Данные зависимости характеризуются коэффициентами, которые могут быть подобраны только экспериментальным путем. Для проведения подобного анализа производителю необходимо иметь собственную сертифицированную испытательную лабораторию. Кроме того, производителю упаковки необходим фактический уровень качества продукции, поставляемой в качестве исходного сырья.

Все это накладывает существенные ограничения для производителей гофропродукции со средней производственной мощностью, тем самым снижая их конкурентоспособность. Между производителями тарного картона и

гофроупаковки существует огромная разница в учете полуфабрикатов: бумагу для гофрирования и картон для плоских слоев продают в тоннах, а гофрокартон в квадратных метрах. Поэтому, при аналогичной стоимости 1 тонны, гофрокартон из низкограммажного сырья будет стоить дешевле.

Технологическое сотрудничество производителей сырья и гофроупаковки позволяет качественно и количественно улучшать упаковочные решения. Производители сырья знают уровень качества и статистические характеристики выпускаемой продукции. Производители гофрокартона получают фактический уровень его жесткости, что позволяет вплотную подойти к возможности уточнения экспериментальных коэффициентов.

Приоритетом нашей компании является научная деятельность и, в частности, прикладные исследования, направленные на решение конкретных производственных задач. Поэтому наши лаборатории оснащены комплексом испытательного оборудования, позволяющего контролировать качество на всех этапах производственной цепочки: тарный картон – гофрокартон – тара. Например, кроме стандартного аппаратного обеспечения для тестирования тарного картона (прочность при растяжении, сопротивление сжатию в малом диапазоне, поверхностная впитываемость, абсолютное сопротивление продавливанию, сопротивление плоскостному сжатию и т.д.) также имеется возможность определения воздухопроницаемости и шероховатости по Бендтсену, измерение ультразвуковых свойств бумажного полотна и сопротивление изгибу бумаги. Аналогичная расширенная приборная база для тестирования гофрокартона включает дополнительное оборудование для определения *BCT* и сопротивления 4-х точечному изгибу.

Испытания проводятся в стандартизированных условиях, что гарантирует повторяемость и сходимость результатов измерений.

Для прогнозирования жесткости гофроящика широко используется формула *McKee* (1):

$$ECT = k \cdot (SCTl_1 + SCTf \cdot K_г + SCTl_2) + b, \text{ кН/м} \qquad (1)$$

где $SCTl_1$, $SCTf$, $SCTl_2$ – *SCT* лайнера 1, флютинга и лайнера 2 соответственно, кН/м;

$K_г$ – коэффициент гофрирования;

k и b – экспериментальные коэффициенты.

Формула относительно простая, но возникает ряд вопросов:

– какой уровень *SCT* использовать для расчета – минимальный или средний?

– каким образом учесть колебания *SCT* по ширине бумажного полотна?

– что делать, если фактическое значение сильно отличается от прогноза?

Компания ОБФ разработала аналитическую систему, которая позволяет уточнить коэффициенты формулы *McKee* исходя из фактического уровня качества компонентов гофрокартона и жесткости гофроящика. Все это стало возможным благодаря последовательному подходу к замкнутому циклу анализа – от показателей качества тарного картона до физико-механических характеристик гофрокартона, произведенного из данных компонентов.

Замкнутый цикл анализа предполагает существование аналитического хранилища данных. Для построения хранилища используется методология *DataVault*. Первичная информация выгружается автоматизированными средствами из 1С УПП. Далее информация обрабатывается и загружается непосредственно в аналитическое хранилище данных.

Обработка данных разделена на потоки и, в зависимости от сложности задачи, используются различные функции как языка *SQL*, так и классического языка программирования *Python*.

Использование языка программирования *Python* позволяет существенно расширить возможности обработки данных и применять для прогнозирования не только метод линейной регрессии, но и более сложные методы, например, машинное обучение [4].

Данное хранилище обеспечивает анализ всем необходимым:

– значения показателя *SCT* и его коэффициента вариации в каждом рулоне;

– масса 1 м^2, влажность, *ECT*, марка и профиль гофрокартона, выработанного из данных рулонов.

Для обеспечения точности прогнозирования необходима статистическая обработка входных данных и большая база для анализа. Определение и удаление «промахов», расчет стандартных отклонений и доверительного интервала должны производиться быстро и корректно, т.е. с учетом степеней свободы, *t*-критерия Стьюдента и *p*-уровня значимости.

Для расчета формулы *ECT* используется набор данных, прошедший все стадии очистки. Объем выборки – более 800 примеров, историчность – более 2 лет. Средняя ошибка предсказания *ECT* – не более 5 %.

Например, при моделировании поведения *ECT* из сырья с различным уровнем коэффициента вариации *SCT*, размах показателя может превышать

пределы марки, особенно это критично, если производитель дополнительно проводит деление стандартных марок, например, Т-231, Т-232 и т.д. (рис.1).

Для удобства использования результатов расчета нами применяются две системы анализа: экспресс-аналитика и глубокая аналитика.

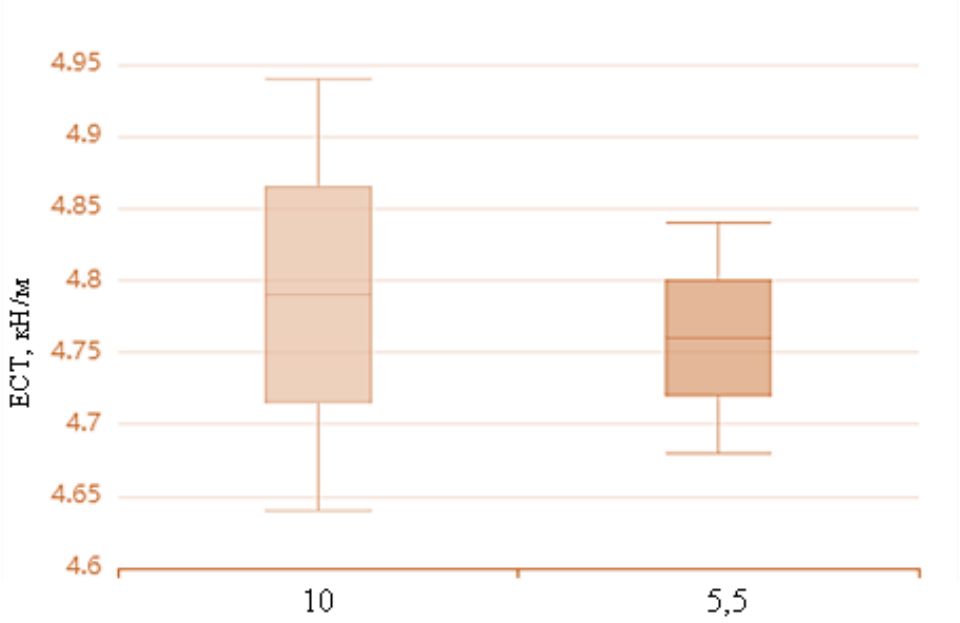


Рис. 1. Размах показателя ECT при различных коэффициентах вариации *SCT*

Система экспресс-аналитики [5] позволяет оперативно и точно получить информацию об уровне показателей качества за любой период времени и провести дополнительный анализ (сравнение периодов, учет уровня простоев и др.). Данная система позволяет технологическому персоналу оперативно получать информацию о технологическом процессе и качестве готовой продукции, например, со смартфона.

Для использования формулы *ECT* с целью прогнозирования жесткости продукции используется инструмент более глубокой аналитики – *Apache Superset* [6], который позволяет пользователю осуществлять следующие функции:

– видеть результаты расчета;

– изменять коэффициенты уравнения;

– накладывать ограничения на результаты расчета;

– дополнять расчет экономической частью (стоимость сырья).

Следующим шагом стало прогнозирование композиций гофрокартона, которое позволяет заменить используемое типичное по уровню качества сырье более технологически совершенным [1]. Симбиоз статистиче-

ских законов, реляционной алгебры и современных вычислительных мощностей, позволил получить список наиболее оптимальных композиций в считанные секунды – быстро, точно и экономически целесообразно.

Применение современных методов анализа позволяет получить информацию не только о среднем уровне *ECT*, но и рассчитать предполагаемый размах показателя. Данный факт позволяет учитывать точное соответствие требованиям марки или заданному диапазону значений *ECT* внутри марки.

Для экономического обоснования производится расчет стоимости 1 м^2 гофрокартона и фактический прирост маржинального дохода.

Весь этот комплекс доступен не только нам, но и нашим клиентам. Уточненные коэффициенты формулы *McKee* не являются догмой и могут изменяться для разных гофроагрегатов. Поэтому, в рамках технологического сотрудничества, мы готовы совместными силами уточнить их для конкретного клиента и учесть это в наших расчетах.

Список литературы

1. Дернова Е.В., Дулькин Д.А. Технологичность как условие эффективной переработки тарного картона на высокоскоростных гофроагрегатах // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. 2017. С. 54–59.

2. Смолин А.С. Современные тенденции развития технологии гофрокартона // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. 2019. С. 39–46.

3. Дернова Е.В., Гораздова В.В., Дулькин Д.А, Лавров И.В. Анализ свойств и установление взаимосвязей характеристик качества картона-лайнера и флютинга с жесткостью гофрированного картона // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. 2021. С. 290–296.

4. Жирнов Д.Н., Дернова Е.В., Дулькин Д.А. Прогнозирование качества тарного картона с использованием методов машинного обучения. // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. 2019. С. 263–267.

5. Жирнов Д.Н., Дернова Е.В., Дулькин Д.А. Разработка системы аналитики качества готовой продукции // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. 2021. С. 244–249.

6. Apache Superset [Электронный ресурс]. URL https://superset.apache.org/ (дата обращения 15.07.23).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БУМАГООБРАЗУЮЩИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ

М.О. Еремеев, Е.А. Слизикова, В.И. Яровая, С.В. Яровой, Р.А. Марченко
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия

В данной статье приведен сравнительный анализ бумагообразующих показателей волокнистой массы, полученной из лиственного и хвойного сырья при размоле ее с использованием гарнитуры с криволинейной формой ножей.

COMPARATIVE ANALYSIS OF PAPER-FORMING INDICATORS OF PULPS USING DIFFERENT TYPES OF RAW MATERIALS

M.O. Eremeev, E.A. Slizikova, V.I. Yarovaya, R.A. Marchenko
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

This article provides a comparative analysis of the paper-forming characteristics of the pulps obtained from hardwood and softwood raw materials when grinding it using a set with a curvilinear knife shape.

Вся история развития целлюлозно-бумажного производства неразрывно связана с познанием свойств волокнистого сырья и продуктов его переработки, получивших название «бумагообразующие свойства»

Бумагообразующие свойства бумаги – это одни из важнейших показателей, которые существенно влияют на качество готовой продукции. От них зависит поведение волокнистого материала в технологических процессах, а также они оказывают влияние на свойства готовой продукции.

Бумагообразующие свойства бумаги выражают различными показателями, характеризующими степень помола, длину волокна, время размола, водоудерживающую способность и другими.

Сырьем для изготовления разных полуфабрикатов является древесина девяти основных пород, используемых в различных соотношениях: ели, сосны, пихты, ольхи, лиственницы, тополя, березы, осины, бука. Наряду с этими породами в меньшем количестве используется также древесина эвкалипта, каштана, липы, дуба, клена и других пород. Указанное сырье делится на две группы: хвойные и лиственные породы древесины, отличающиеся между собой по химическому составу и морфологическим признакам.

Основные преимущества лиственной древесины: дешевизна, получение листа более однородной структуры, хорошие печатные свойства бумаги.

Недостатки: тонет в воде из-за повышенной плотности, неприменим метод мокрой окорки, хуже некоторые показатели механической прочности бумаги такие как влагопрочность и поверхностная прочность, повышенное содержание мелких волокон в сточной воде [1].

В связи с этим актуальным является получение более качественной продукции при меньших затратах на производство. Решить эту задачу можно подбором вида сырья и технологических параметров, которые позволят повысить качество получаемого продукта и при этом снизить энергозатраты на процесс размола.

Основной задачей данной работы является сравнительный анализ бумагообразующих показателей волокнистой массы при использовании лиственной и хвойной целлюлозы.

Исследования проводились на полупромышленной дисковой мельнице в лаборатории кафедры Машины и аппараты промышленных технологий СибГУ им. М.Ф. Решетнёва.

Размолу подвергалась лиственная и хвойная целлюлоза.

Для обработки хвойной целлюлозы была использована хвойная белёная сульфатная целлюлоза филиал АО «ИЛИМ ГРУПП» г. Братск промплощадка ЛПК. Для обработки волокнистой массы использовали гарнитуру с криволинейной формой ножей [2]. Технологические параметры: зазор между ножами ротора и статора 0,1 мм, концентрация массы 1, 2 и 3 %. частота вращения ротора была выбрана 2000 об/мин, поскольку учёными Алашкевичем Ю.Д., Шуркиной В.И., было выявлено, что оптимальное число оборотов ротора при использовании гарнитуры с криволинейной формой ножей для хвойной целлюлозы является n=2000 об/мин [3].

Для предварительной подготовки суспензии перед экспериментами использовался лабораторный гидроразбиватель с мешалками вертикального и наклонного типа.

На основании экспериментальных данных построена графическая зависимость прироста степени помола от времени размола волокнистого полуфабриката в зависимости от его вида при фиксированном зазоре 0,1 мм (рис. 1).

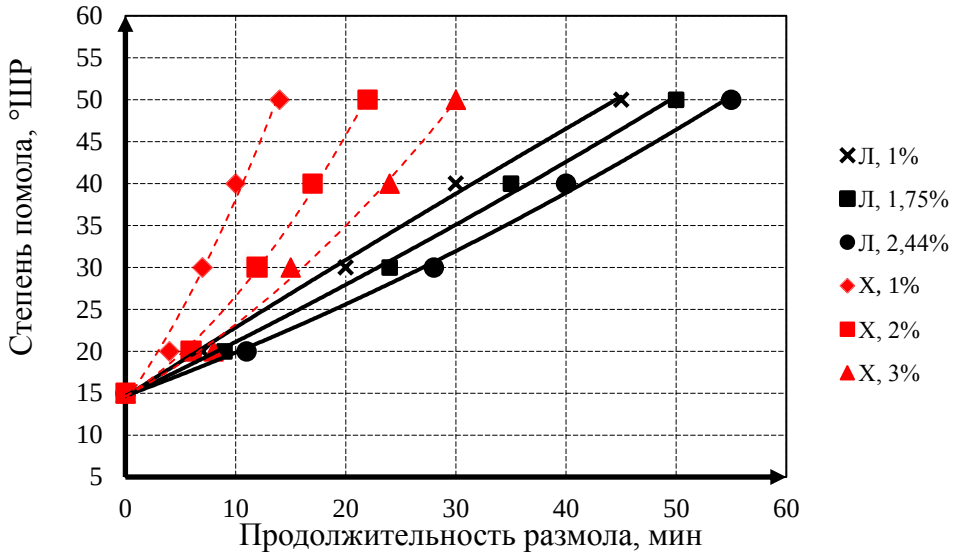


Рис. 1. Зависимость прироста степени помола от времени, затраченного на размол при различных видах и концентрациях целлюлозы: Л, 1 % – лиственная с концентрацией 1 %; Л, 1,75 % – лиственная с концентрацией 1,75 %; Л, 2,44 % – лиственная с концентрацией 2,44 %; Х, 1 % – хвойная с концентрацией 1 %; Х, 2 % – хвойная с концентрацией 2 %; Х, 3 % – хвойная с концентрацией 3 %

Полученные экспериментальные данные показывают, что на продолжительность размола значительное влияние оказывает вид волокнистого полуфабриката.

Для размола лиственной целлюлозы потребовалось затратить значительно больше времени, в сравнении с хвойной. Например, для размола хвойной целлюлозы с концентрацией массы 1 % до степени помола 50 °ШР потребовалось 14 минут, в то время как для лиственной целлюлозы 45 минут.

На рис. 2 представлена зависимость средней длины волокна от прироста степени помола для различных видов и концентраций волокнистого сырья. Из графика, представленного на рис. 2 видно, что с увеличением степени помола значение средней длины волокна снижается.

Форма кривых, независимо от концентрации волокнистой суспензии и типа набора ножей, имеет одинаковый качественный характер и является параболической кривой. Значения изменения длины волокна лиственной целлюлозы лишь немного отличаются от значений хвойной целлюлозы. Как известно, лиственная целлюлоза имеет более короткие волокна, чем хвойная [4].

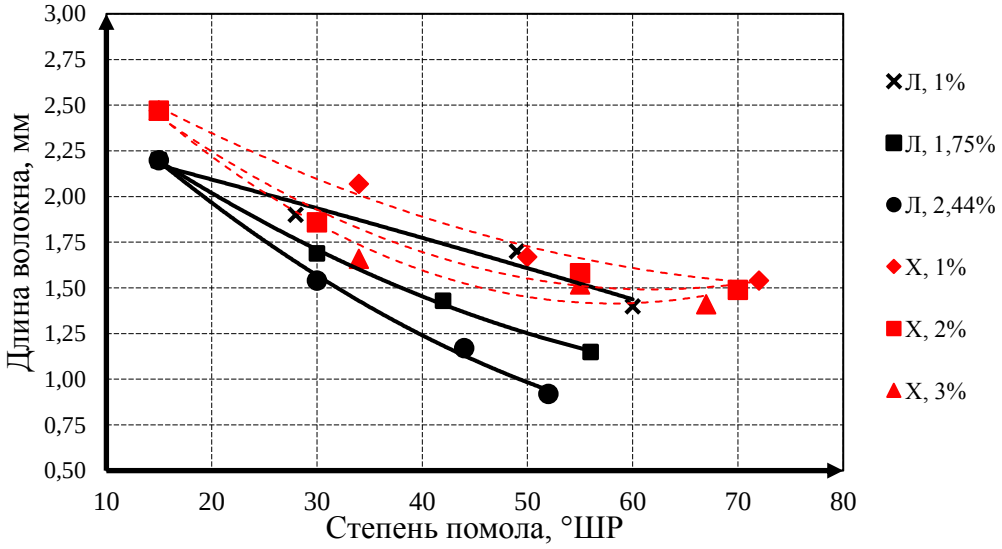


Рис. 2. Зависимость средней длины волокна от прироста степени помола при различных видах и концентрациях целлюлозного сырья: Л, 1 % – лиственная с концентрацией 1 %; Л, 1,75 % – лиственная с концентрацией 1,75 %; Л, 2,44 % – лиственная с концентрацией 2,44 %; Х, 1 % – хвойная с концентрацией 1 %; Х, 2 % – хвойная с концентрацией 2 %; Х, 3 % – хвойная с концентрацией 3 %

Проанализировав графики можно сделать вывод, что размол хвойной целлюлозы проходил быстрее за счет преобладания рубящего воздействия криволинейной гарнитуры на волокно, но для массы из лиственной целлюлозы наблюдается фибриллирующее воздействие. Это объясняет то, что показатели длины волокна для разных масс имеют схожие показатели.

Зависимость водоудерживающей способности от степени помола при различных видах и концентрациях сырья представлена на рис. 3.

Из графика, представленного на рис. 3 видно, что наименьший показатель водоудерживающей способности наблюдается при использовании лиственной целлюлозы.

С увеличением концентрации массы от 1 % до 3 % происходит повышение водоудерживающей способности как в случае хвойной целлюлозы, так и в случае лиственной. Увеличение водоудерживающей способности характеризуется увеличением поверхности волокна, что, в свою очередь, способствует лучшему контакту и соединению отдельных волокон в бумажный лист [4]. Но также это имеет и свои минусы. Высокий показатель водоудерживающей способности говорит о том, что при отливе бумажного полотна обезводить массу достаточно затруднительно, так как задерживается влага.

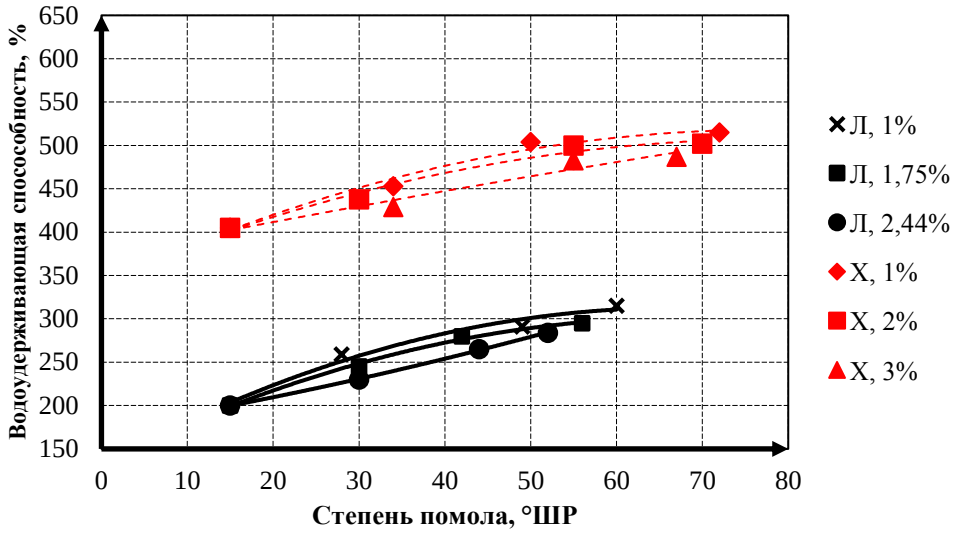


Рис. 3. Зависимость водоудерживающей способности от прироста степени помола при различных видах и концентрациях целлюлозы. Л, 1 % – лиственная с концентрацией 1 %; Л, 1,75 % – лиственная с концентрацией 1,75 %; Л, 2,44 % – лиственная с концентрацией 2,44 %; Х, 1 % – хвойная с концентрацией 1 %; Х, 2 % – хвойная с концентрацией 2 %; Х, 3 % – хвойная с концентрацией 3 %

Список литературы

1. Фляте, Д.М. Технология бумаги. Учебник для вузов. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 440 с.

2. Пат. 2307883. Российская Федерация, МПК51 D21D1/30, B02C 7/12. Размалывающая гарнитура [Текст]/ Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Харин В.Ф., Мухачев А.П.; заявитель и патентообладатель: Сибир. Госуд. Технолог. Ун-т № 2006110647/12.; заявл. 03.04.2006; опубл. 10.10.2007, Бюл. №28, 5 с.

3. Шуркина В.И. Совершенствование ножевого размола волокнистых растительных полимеров в целлюлозно-бумажном производстве: дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2016. 145 с.

4. Иванов С. Н. Технология бумаги. М.: Школа бумаги, 2006. 696 с.

Участие в VII Международной научно-технической конференции, посвященной памяти профессора В.И. Комарова «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» поддержано Красноярским краевым фондом науки.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОПЕРЕЧНОГО СРЕЗА БУМАГИ И КАРТОНА

М.А. Литвинов, М.В. Колосова, Н.П. Мидуков, В.С. Куров
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

В докладе представлен новый метод и устройство для визуализации волокнистых материалов с высоким разрешением с использованием передового программного обеспечения и 3D-печати для фиксации образцов на шлифовальном столе. Представлены результаты оптической микроскопии, а также программа для управления прибором. Метод и прибор могут оценивать физические свойства и позволят создать 3D-модель микроструктуры бумаги.

VISUALIZATION OF THE MICROSTRUCTURE OF A CROSS-SECTION OF PAPER AND CARDBOARD

M.A. Litvinov, M.V. Kolosova N.P. Midukov, V.S. Kurov
Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint-Petersburg, Russia

The report presents a new method and device for high-resolution visualization of fibrous materials using advanced software and 3D printing for fixing samples on a grinding table. The results of optical microscopy are presented, as well as a program for controlling the device. The method and the device can evaluate the physical properties and will allow you to create a 3D model of the microstructure of paper.

Бумага и картон являются волокнистыми композиционными материалами со сложной микроструктурой, которая во многом определяет физико-механические параметры изделий [1,2]. Визуализация микроструктуры бумаги и картона является сложной и требует специальных высокотехнологических способов подготовки и сложного дорогостоящего оборудования. Поэтому оценкой микроструктуры таких видов материалов в основном занимаются крупные предприятия и научные центры страны.

Использование недорогого и доступного средства для выделения микроструктуры позволило бы оценивать и прогнозировать качество не только крупным целлюлозно-бумажным комбинатам, у которых есть доступ к высокотехнологическим лабораториям, но и небольшим фабрикам. Для этого необходимы недорогостоящие методы, такие как оптическая микроскопия и специальная подготовка образцов (заливка и шлифование образцов бумаги и картона).

Поэтому целью является разработка и изготовление устройства для подготовки поперечного среза бумаги и картона высокого качества. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: моделирование устройства для подготовки образцов бумаги и картона для визуализации микроструктуры поперечного среза (создание 3D-моделей основных узлов); сборка и изготовление шлифовальной установки; получения изображения поперечного среза с помощью шлифовальной установки и оптического микроскопа.

Моделирование устройства для подготовки образцов бумаги и картона для визуализации микроструктуры поперечного среза осуществлялось в графической программе векторного формата. Собранная 3D-модель представлена на рис. 1. Использовалась версия программы AutoCAD.

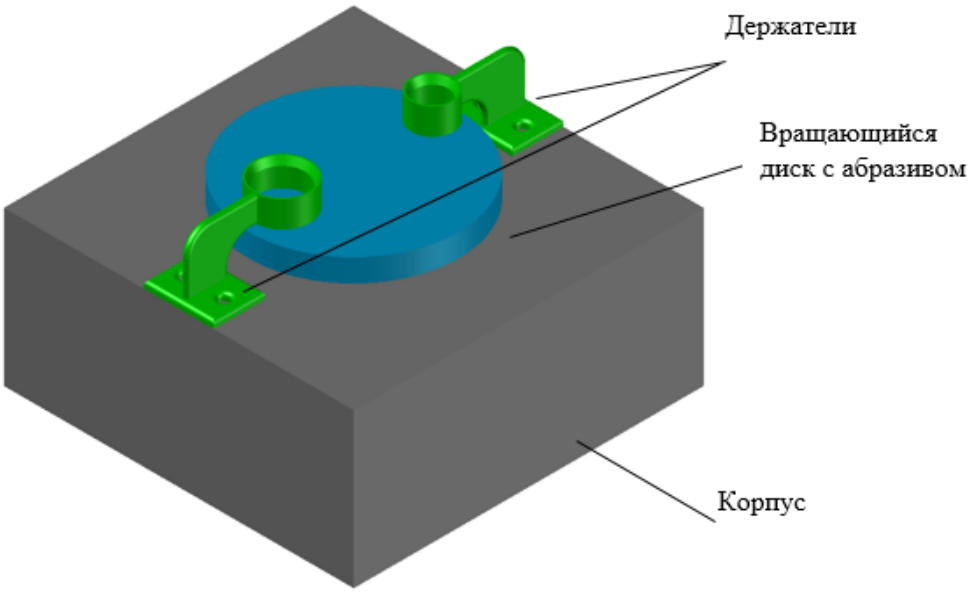


Рис. 1. 3D-модель устройства для подготовки образцов бумаги и картона для визуализации микроструктуры поперечного среза

Корпус шлифовальной установки выполнен из пластика плексиглас. Габариты корпуса: ширина 200 мм, длина – 200 мм, высота – 88 мм (рис. 1). В качестве абразивного материала выбрана наждачная бумага марки Sunmight с заявленной зернистостью 3000 грит. С помощью лазерной резки был изготовлен диск из авиационного алюминия, служащий для закрепления абразивного материала. Диаметр диска 120 мм с отверстием 5 мм для посадки на вал двигателя, толщина диска 14 мм. Для приведения в движение шлифовальной установки был выбран шаговый двигатель марки Nema

17HS4401 с установленной длиной шага 1/1. Данный тип двигателей широко применяется в 3D принтерах, станках ЧПУ и других автоматизированных механизмах для создания вращательного движения, которое можно преобразовать в поступательное.

Двигатель управлялся с помощью драйвера DRV8825 в паре с контроллером Arduino. Для работы драйвера использовался внешний источник питания с напряжением 12 В. Экспериментально был подобран ток питания двигателя в 0,5 А для его оптимальной и продолжительной работы. Данная настройка позволила снизить уровень шума и нагрев двигателя, что благоприятно сказывается на его сроке службы и снижает массу установки, так как его охлаждение не потребует дополнительного вентиляционного оборудования. Работа устройства была запрограммирована кодом на основе готовой библиотеки GyverStepper, а далее «компилировался» и загружался на Arduino.

Держатели образцов были изготовлены с помощью 3D-принтера. Подготовка 3D-модели осуществлялась в программе «Chitubox», а деталь изготавливалась из полилактидной смолы с помощью 3D-принтера Wanhao D11 C.G.R.

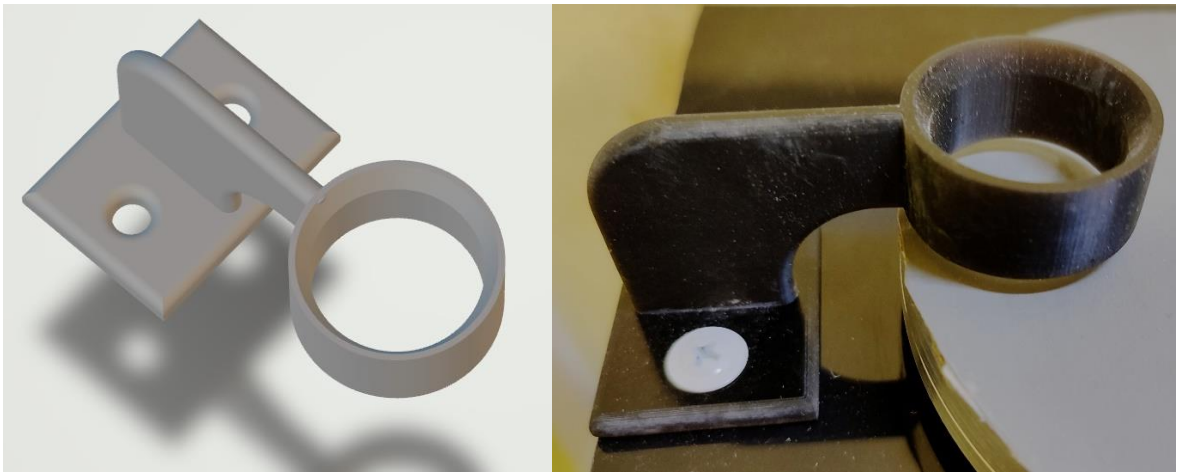


Рис. 2. Держатели образцов: 3D-модель (слева) и изготовленное изделие (справа)

Внешний вид собранного устройства для подготовки образцов бумаги и картона для визуализации микроструктуры поперечного среза представлен на рис.3.

Образцы бумаги и картона, зафиксированные в полимерном цилиндре, устанавливаются в держатели, после чего шлифуются при скорости вращении 150 об/мин. Затем отшлифованная поверхность анализируется

с помощью микроскопа с последующей обработкой изображения поперечного среза (рис.4).

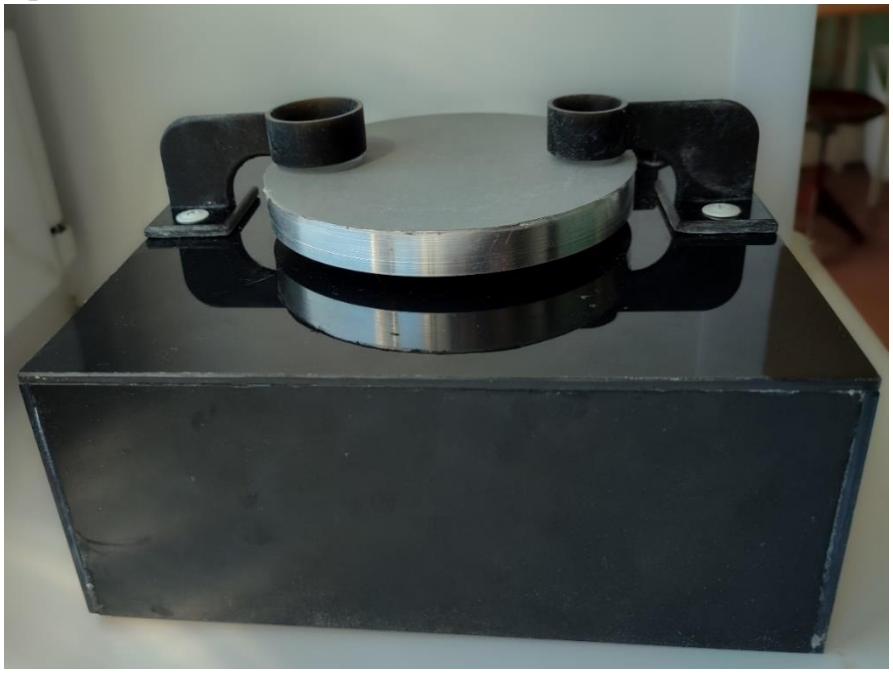


Рис. 3. Устройства для подготовки образцов бумаги и картона для визуализации микроструктуры поперечного среза

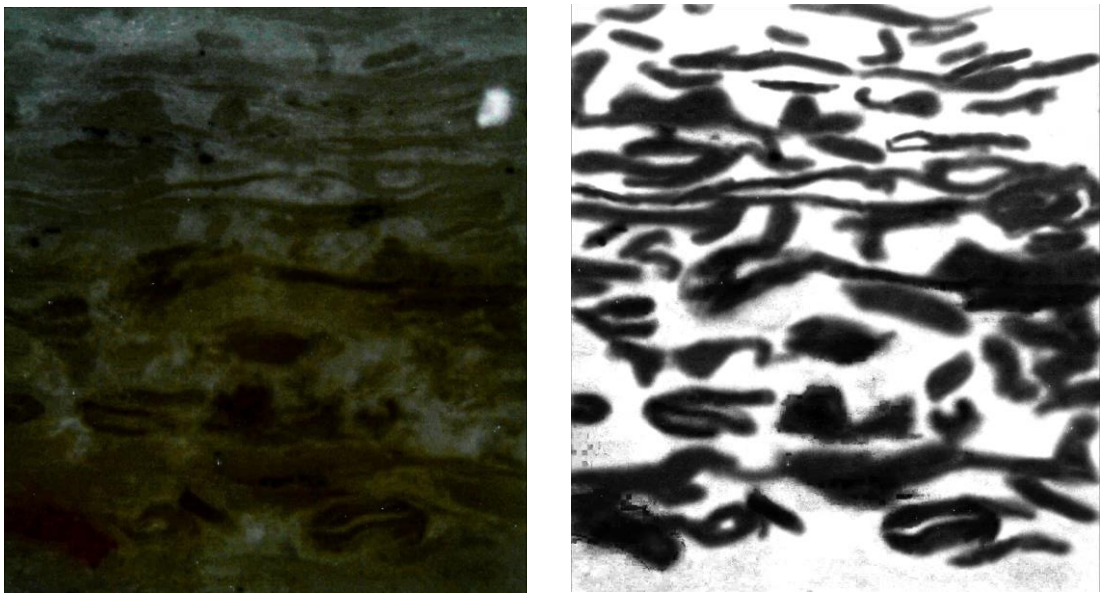


Рис. 4. Поперечный срез волокнистого материала с обработкой изображения в графическом редакторе (справа)

Таким образом, разработано и создано устройство для подготовки образцов бумаги и картона для визуализации микроструктуры поперечного среза. Для этого были смоделированы в графическом редакторе основные узлы. Подобран и установлен двигатель, который был запрограммирован

для автономной работы, для чего написан программный код. Созданная установка позволила выделить области среза волокон по микроструктуре поперечного среза с помощью доступного оптического микроскопа. Простота и доступность предлагаемого метода позволит использовать его на многих отечественных предприятиях.

Список литературы

1. Midukov N.P., Kazakov Ya.V., Heineman S., Kurov V.S., Smolin A.S., Investigation of transverse section of multi layered paperboard by ion cutting technique // Fiber Chemistry. 2020. Vol. 52. No 1. Pp. 51-57.

2. Зильберглейт М.А., Темрук В.И., Лобан Т.А. Сравнительная оценка методов анализа размера пор барьерных бумаг //Полимерные материалы и технологии. 2020. №3. С. 29–37.

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ПРИЧИН ОТКЛОНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ БЕЛЕНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ДЕЙСТВУЮЩЕМ ПРОИЗВОДСТВЕ

А.В. Осипова[1], Я.В. Казаков[2]
[1]АО «Монди Сыктывкарский ЛПК», Сыктывкар, Россия
[2]Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Показаны возможности статистического анализа производственных данных для анализа состояния технологического процесса. Описана методика сбора и обработки производственных статистических данных с использованием методов описательной статистики. Предложены методы выявления корреляционных взаимосвязей между параметрами процесса и показателями качества беленой целлюлозы.

APPLICATION OF STATISTICAL METHODS TO IDENTIFY THE CAUSES OF DEVIATIONS IN THE QUALITY OF BLEACHED PULP IN THE FIBERLINE

A.V. Osipova[1], Y.V. Kazakov[2]
[1]JSC Mondi Syktyvkar, Syktyvkar, Russia
[2]Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The possibilities of statistical analysis of production data for the analysis of the state of the technological process are shown. A technique for collecting and processing industrial statistical data using descriptive statistics methods is described. Methods for identifying correlation relationships between process parameters and bleached pulp quality indicators are proposed.

Производство беленой целлюлозы – это сложный многостадийный и многофакторный процесс. На свойство готовой продукции оказывают влияние качество сырья, материалов и химикатов, а также поддержание в заданных рамках величины параметров технологического процесса на всей технологической линии производства полуфабрикатов, которое также является сложным и многостадийным. При этом объективной реальностью является проявление колебаний в качестве сырья, химикатов, производственной воды и технологических параметров, препятствующие созданию стабильных начальных условий практически на всех стадиях процесса. Например, температура и влажность окружающей среды, оказывающие влияние на состояние древесного сырья и полуфабрикатов, а температура и сезонность влияют на состав и биохимические показатели воды.

Таким образом, определение основных факторов, оказывающих влияние на колебания показателей качества беленой целлюлозы, является важной и актуальной задачей, решение которой осложняется тем, что на качество полуфабриката оказывают влияние особенности производства на каждом предприятии. Для решения этой задачи требуется анализ данных за продолжительный период времени и применение математико-статистических методов обработки экспериментальных данных [1].

Классическим методом анализа является описательная статистика, которая применяет к количественных данным процедуры, позволяющие определить характеристики распределения данных [2].

К типичным исследуемым характеристикам данных относятся расположение центра данных (наиболее часто описываемое средним значением), рассеивание данных или разброс (обычно измеряемые интервалом или стандартным отклонением), распределение данных, для которого имеются количественные меры, описывающие форму распределения (например, степень асимметрии).

Метод описательной статистики используют для общего рассмотрения и описания данных. Он является начальным шагом при анализе количественных данных, поэтому он является необходимым компонентом статистического анализа [4].

Традиционно применяются следующие характеристики описательной статистики: n – число измеренных значений параметра; $X_{ср}$ – среднее арифметическое по выборке значение параметра; σ_x – стандартное (среднее квадратическое) отклонение нормально распределенной случайной величины; v,% – коэффициент вариации (мера изменчивости по отношению к среднему значению); X_{min}, X_{max} – минимальное и максимальное значение выборки; R – размах варьирования, $R = X_{max} – X_{min}$.

Гистограмма – инструмент, позволяющий зрительно оценить закон распределения статистических данных. Гистограмма – это столбиковая диаграмма, показывающая рассеяние и распределение данных. Ширина столбца – это интервал в диапазоне наблюдений. Высота столбца – количество данных, попадающих в тот или иной интервал, т.е. частотность.

По существу, гистограмма отображает распределение исследуемого показателя. Гистограмма позволяет оценить характер рассеивания показателя и разобраться, на чём следует сосредоточить усилия по улучшению.

Для построения гистограммы требуется массив из результатов измерения какой-либо характеристики. По изображенному распределению

на гистограмме можно выяснить, в удовлетворительном ли состоянии находятся качество продукции и технологический процесс. Выяснив это, можно активно решать проблемные моменты.

Анализ производственного процесса, качества продукции не может быть осуществлён без оценки степени влияния различных факторов на качество продукции и взаимосвязи самих факторов, изменяющихся случайным образом в некоторых пределах. Для этого применяются методы корреляционного и регрессионного анализа.

Регистрируемые и управляемые технологические параметры никогда не бывают строго постоянными, они изменяются в некоторых пределах случайным образом. При анализе их парных взаимосвязей часто оказывается, что одинаковому значению одной случайной величины соответствует несколько различных значений другой случайной величины при одинаковых условиях проведения наблюдений. Такая связь называется корреляция [3].

Для обнаружения и оценки тесноты такой взаимосвязи, строятся корреляционные поля – графики относительного разброса двух переменных, когда значение одной из них откладывается по оси x, а соответствующее значение другой – по оси y [1, 2].

При исследовании многофакторных зависимостей, которыми и являются регистрируемые технологические параметры, представление о взаимосвязи характеристик дает корреляционная матрица – таблица, в которой вычислены все коэффициенты парной корреляции r_{ij} каждого параметра с каждым, при этом диагональные элементы r_{ii} равны 1.

Данные для обработки были выгружены из системы контроля качества, собраны и структурированы в виде электронной таблицы MS Excel. Поскольку частота регистрации различных параметров может сильно отличаться, в таблице сохранены средние значения за сутки.

Электронная таблица содержит листы:

Лист «*Характеристики*» содержит перечень контролируемых характеристик и отделов, в которых они контролируются, наименование которых и обозначения (x_i, y_i) используются на других листах электронной таблицы. Всего представлено 130 параметров, которые сгруппированы по 6 отделам: 14 показателей качества щепы; 18 параметров работы варочного отдела; 10 показателей качества белого щелока 10 показателей фильтрованной воды, 64 параметра работы отбелки, 14 показателей качества беленой целлюлозы.

Лист «*Показатели*» содержит таблицу с данными, всего 2191 строк, за 5-летний период. Для каждой характеристики выполнена статистическая

обработка, что позволит сравнить степень варьирования параметров, установить наименее стабильные, а также исключить при анализе данные, содержащие мало измерений, или практически не изменяющие значений. В дальнейшем можно пополнять базу, добавляя данные в соответствующие клетки.

Также на этом листе вычисляется корреляционная матрица, в которой значимые коэффициенты парной корреляции выделяются жирным шрифтом, рис. 1.

Лист «*Обработка*». На этом листе предоставлена возможность выбора двух характеристик для анализа, рис.2.

	y11	y12	y13	y14	y15	y16	y17	y18	y19	y20	y21	y22	y23	y24	y25
x50	0,160	-0,013	0,070	0,116	0,045	0,025	0,001	0,076	0,023	0,001	-0,008	0,213	-0,146	-0,033	-0,207
x51	0,115	-0,043	-0,042	0,102	0,007	0,035	0,112	-0,035	0,081	-0,189	0,097	-0,041	0,119	-0,018	-0,111
x52	-0,055	-0,131	0,108	-0,217	-0,019	-0,130	-0,086	-0,099	-0,015	-0,005	0,106	-0,148	-0,101	-0,024	0,233
x53	0,121	0,021	0,045	0,105	0,158	-0,149	0,128	-0,189	-0,087	0,195	-0,202	0,120	-0,211	0,043	-0,029
x54	-0,137	0,205	-0,322	0,144	-0,072	0,097	-0,019	0,070	-0,124	0,117	-0,032	0,052	-0,195	-0,024	-0,219
x55	-0,003	0,200	-0,134	0,140	0,006	0,087	0,112	-0,017	-0,089	0,132	0,017	0,106	-0,197	0,051	-0,192
x56	-0,031	0,188	-0,039	0,134	-0,015	0,092	-0,013	0,144	0,006	0,033	-0,076	0,184	-0,111	0,060	-0,228
x57	0,042	0,168	0,200	0,179	0,045	0,153	-0,079	0,182	-0,029	0,105	0,014	0,233	-0,071	0,027	-0,107
x58	-0,135	0,265	-0,420	0,231	-0,086	0,148	0,145	-0,036	-0,140	0,120	-0,202	0,030	-0,134	-0,008	-0,240
x59	-0,019	0,046	-0,038	0,069	-0,025	0,194	-0,182	0,216	-0,034	0,025	0,254	0,128	-0,164	0,034	-0,161
x60	-0,031	0,244	-0,239	0,318	-0,071	0,094	0,209	-0,098	-0,116	0,109	-0,158	0,063	-0,076	0,117	-0,106
x61	-0,026	-0,081	-0,002	-0,064	-0,087	0,180	-0,255	0,221	-0,013	-0,031	0,302	0,068	-0,040	-0,012	-0,081
x62	0,104	-0,264	-0,056	-0,099	0,005	-0,161	-0,035	-0,071	0,049	-0,188	-0,012	-0,114	0,240	-0,125	0,124
x63	-0,143	0,363	-0,122	0,251	-0,166	0,280	-0,008	0,040	-0,175	0,247	-0,214	0,169	-0,069	-0,160	-0,051
x64	0,066	0,099	-0,088	0,225	0,039	0,077	0,054	0,052	0,055	-0,029	0,017	0,128	-0,135	0,140	-0,153
x65	-0,043	0,164	0,240	0,129	-0,002	0,297	-0,382	0,455	0,071	0,185	0,153	0,315	-0,169	-0,013	-0,133
x66	-0,034	0,064	0,022	0,185	0,052	0,192	-0,260	0,280	-0,037	0,188	-0,026	0,252	-0,213	0,067	-0,220
x67	0,025	0,036	0,190	-0,004	0,049	0,184	-0,253	0,375	0,034	0,005	0,250	0,232	-0,095	-0,086	-0,033
x68	0,023	-0,216	0,468	-0,225	0,062	0,040	-0,336	0,272	0,151	0,036	0,118	0,105	0,149	-0,212	0,159
x69	-0,014	-0,028	0,109	-0,081	-0,034	0,030	-0,214	0,134	-0,050	0,040	0,027	0,059	0,031	-0,195	-0,016
x70	0,039	-0,224	0,241	-0,182	-0,055	0,080	-0,450	0,426	0,015	-0,009	0,286	0,184	0,061	-0,240	-0,004
x71	0,025	0,009	0,429	-0,072	0,016	0,145	-0,288	0,337	0,059	0,173	0,124	0,222	-0,044	-0,130	-0,025
x72	0,022	0,056	0,385	-0,062	0,011	0,167	-0,255	0,285	0,029	0,219	0,108	0,216	-0,093	-0,133	-0,037

Рис.1. Фрагмент корреляционной матрицы

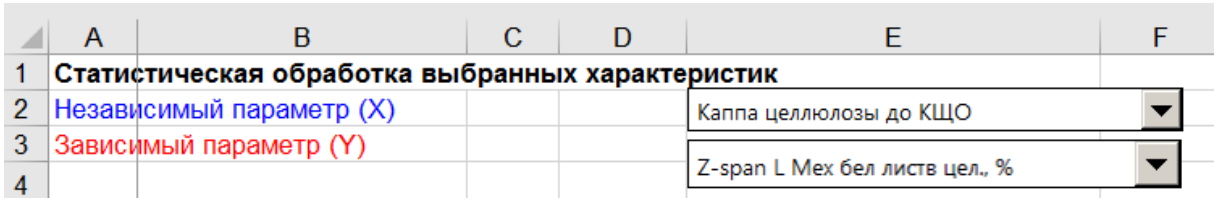


Рис.2. Выбор характеристик для статистического анализа

При статистической обработке выбранных данных выполняется:

- построение графика изменения характеристики во времени, что позволяет оценить тренды изменения выбранной характеристики и визуально сравнить ее величины, рис.3;

- статистическая обработка, которая позволяет сравнить статистические характеристики в выбранные периоды времени и установить, есть ли различие в величинах [3];

- построение гистограмм распределения и кривых нормального распределения, что позволяет оценить степень различия характеристики, рис.4.

- Для выбранной пары выполняется построение корреляционных полей и линий регрессии, рис.5. Линия регрессии показывает тенденцию изменения зависимой характеристики от влияющего параметра.

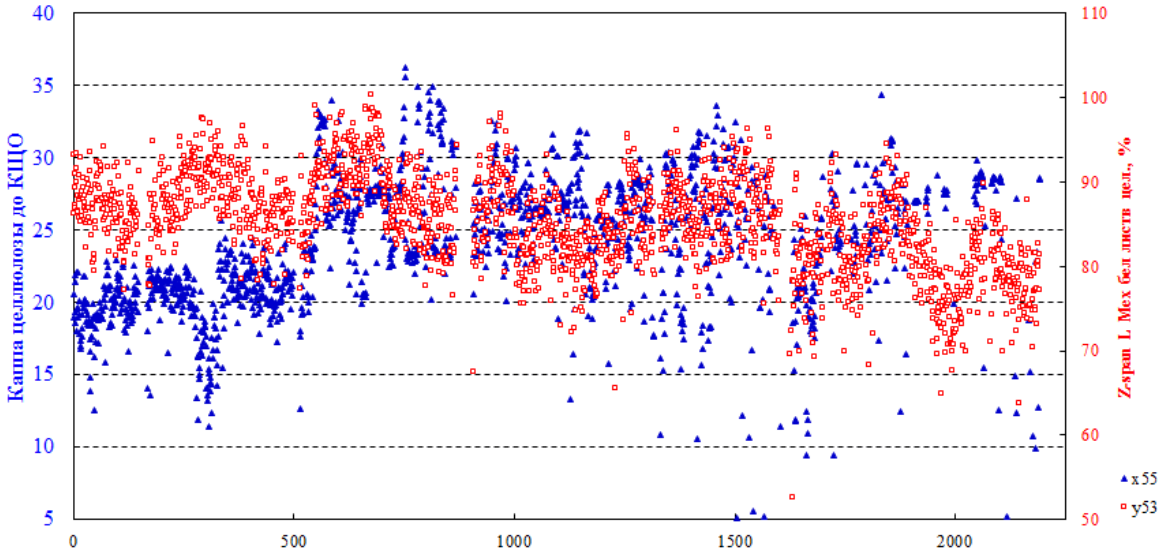


Рис.3. Пример тренда изменения выбранных характеристик во времени

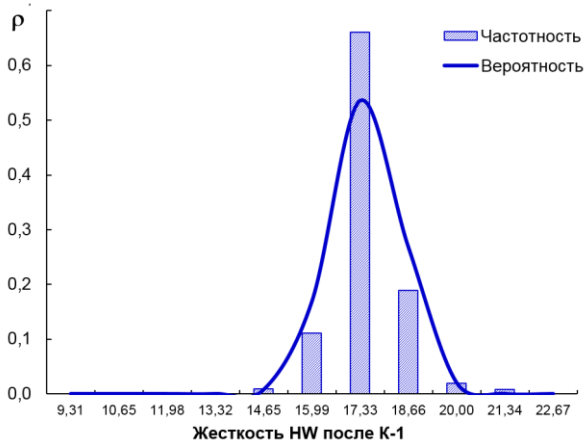


Рис.4. Пример построения гистограммы распределения с наложенной кривой нормального распределения

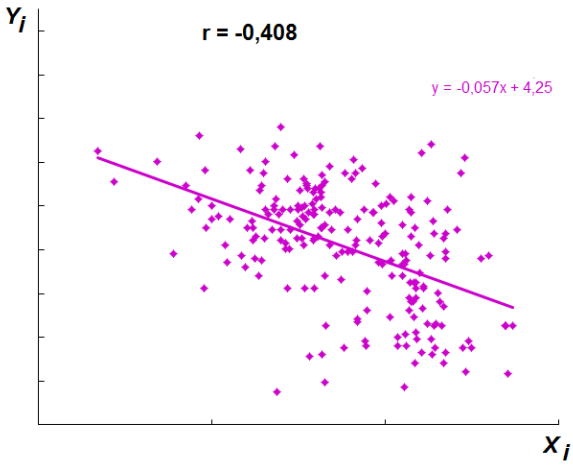


Рис. 5. Пример корреляционного поля с линией регрессии

Таким образом, инструменты анализа, примененные в разработанной электронной таблице, позволяют не только вычислить набор статистических характеристик, но и визуально представить характер их варьирования во времени, а также оценить тесноту взаимосвязи выбранных параметров.

Эти инструменты анализа позволяют отобрать факторы, которые оказывают наибольшее влияние на качество готовой продукции и решить поставленную задачу [5].

В дальнейшем будет продолжена работа по анализу изменения во времени показателей качества беленой целлюлозы и технологических параметров производства ДПЦ, варки, отбелки.

По результатам планируемого к проведению парного корреляционного анализа данных будут выявлены ключевые факторы, определяющие сезонные изменения качества целлюлозы.

Список литературы

1. Денисенко В.П., Тертицкий Н.М. Корреляционный анализ в целлюлозно-бумажном производстве. М.: Лесн. пром-сть, 1968. 152 с.

2. Комаров В.И., Владимирова Т.М., Жабин В.И., Заляжных В.В., Коптелов А.Е., Третьяков С.И. Применение статистических методов контроля и управления качеством технологических процессов, услуг и продукции: Учеб. пособие. Архангельск: Изд-во Арх. гос. техн. ун-т, 2009. 179 с.

3. Казаков Я.В. Технологические расчеты ЦБП в среде табличного процессора MS EXCEL: учеб. пособие. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2002. 109 с.

4. ГОСТ Р 50779.21–2004. Статистические методы. Правила определения и методы расчета статистических характеристик по выборочным данным. Часть 1. Нормальное распределение. М.: Изд-во стандартов. 2004.

5 Лукомский Я.И. Теория корреляции и ее применение к анализу производства. М.: Госстатиздат, 1961. 375 с.

СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ КАРТОННО-БУМАЖНОЙ МАКУЛАТУРЫ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕЛЛЮЛОЗУ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, И ТВЕРДЫХ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ТОПЛИВНОГО БРИКЕТА

В.А Рыжиков, Э.Л. Аким, О.А. Ерохина, А.А. Пекарец
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Исследование параметров комбинированного топливного брикета для последующего сжигания в энергетической установке.

JOINT RECYCLING OF WASTE CARDBOARD AND PAPER WASTE PAPER CONTAINING CELLULOSE AND SYNTHETIC POLYMERS, AND SOLID WOOD WASTE THAT IS PART OF THE FUEL BRIQUETTE

V.A. Ryzhikov, E.L. Akim, O.A. Erokhina, A.A. Pekarez
SPbSUITD Higher School of Technology and Energy, St. Petersburg, Russia

Researching parameters of a combined fuel briquette for subsequent combustion in a power plant.

В связи с проблемой перехода к низкоуглеродной циркулярной биоэкономике на сегодняшний день актуальна задача переработки отходов картонно-бумажной макулатуры, содержащей целлюлозу и синтетические полимеры. К сожалению, например, при производстве макулатурного картона, не всегда есть возможность, утилизировать эти отходы (побочные продукты переработки), и их чаще всего захоранивают на полигонах, что не только увеличивает площади свалок (полигонов), но и приводит к дополнительным выбросам диоксида углерода без получения полезной энергии. Таким образом, эти, достаточно крупнотоннажные отходы целлюлозно-бумажной промышленности, пока что не нашли своего места в процессе переработки с целью получения полезной энергии или топлива [1, 2].

Объем потребления бумаги и картона в мире - свыше 430 млн тонн, а объем потребления крупнотоннажных синтетических полимеров в мире – свыше 360 млн тонн. Основным сырьем для производства синтетических полимеров является нефть, мировая добыча которой составляет около 4,5 млрд тонн в год (сернистых соединений в различных видах нефтей может быть более 10-ти процентов, хотя обычно этот показатель не превышает

шести процентов). Таким образом, на переработку в синтетические полимеры расходуется лишь 8 % нефти, а 92 % прямо или косвенно сжигается как топливо с выделением не только углекислого газа, но и сернистых соединений.

Нами разрабатывается технология утилизации смешанных отходов, содержащих целлюлозу и синтетические полимеры в качестве компонентов топливных брикетов сверхвысокой плотности 1300…1320 кг/м^3, получаемых по инновационной технологии, с их последующим сжиганием.

Проанализированы особенности сжигания топливных брикетов, содержащих в качестве компонентов древесину и синтетические полимеры в топках различного типа.

Предлагается использовать топливный брикет, состоящий из твердых древесных отходов и отходов сортировки картонно-бумажной макулатуры, содержащей целлюлозу и синтетические полимеры, размолотый в пыль с помощью системы пылеприготовления, с последующим сжиганием в низкотемпературной вихревой топке (НТВ-топке). Это дает высокий энергетический и экономический эффект, а также, значительно повышает экологическое благополучие окружающей среды. Помимо этого, выполнены теплотехнические расчеты полезного использования тепловой энергии в виде тепла дымовых газов или перегретого пара для целлюлозно-бумажных производств.

В качестве исходного сырья используется древесная мука опилок лиственницы и отходы тонкой сортировки макулатуры, предоставленные предприятием АО «КНАУФ ПЕТРОБОРД», в дальнейшем перемолотые в муку с помощью мельничного механизма.

В лабораторных условиях Высшей школы технологии и энергетики СПБГУПТД были проведены эксперименты по прессованию образцов с различной композицией в топливный брикет с заданной влажностью, которую определяли с помощью влагомера «AND MF-50». Процесс прессования выполнялся на установке «Instron1121» с помощью специальной пресс-формы. Целью данных экспериментов являлось – сформировать брикет с различными пропорциями древесной муки лиственницы и отходов тонкой сортировки макулатуры. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Исходя из результатов эксперимента, можно заметить, что плотность брикета зависит от композиции сырья при постоянных значениях температуры прессования и относительной влажности образца. Наибольшая плотность соответствует композиции, состоящей из 100 % отходов тонкой сортировки макулатуры.

Таблица 1. Плотность брикетов при различной композиции сырья

Вид образца	Температура пресс-формы в процессе прессования, °С	Относительная влажность образца, %	Плотность полученного брикета после релаксации, кг/м^3
100 % отходов тонкого сортирования макулатуры	78 ± 2	10,7 ± 0,1	1380
50 % / 50 % Отходы тонкого сортирования макулатуры + древесная мука опилок лиственницы	78 ± 2	10,7 ± 0,1	1180
100 % древесной муки опилок лиственницы	78 ± 2	10,7 ± 0,1	1080

Также была определена низшая теплота сгорания комбинированного брикета, в соотношении 50/50, в калориметрической бомбе на двух разных поверенных калориметрах в учебной лаборатории. Теплотворная способность и химический состав топливного брикета представлены в табл. 2

Таблица 2. Теплотворная способность и химический состав топливного брикета

Топливо	Низшая теплота сгорания Q^i_r, МДж/кг	Влажность, %	Зольность, %	Углерод, %	Водород, %	Азот, %	Кислород, %
Топливный брикет	14,2	6	2,9	47	4,5	0,6	39

Полученная теплотворная способность Q^i_r = 14,2 МДж/кг соответствует требованиям, предъявляемым к топливным брикетам.

Для определения целесообразности внедрения данного топлива в промышленных масштабах – необходимо провести ряд расчетов энергетической установки, в которой планируется сжечь топливо с дальнейшим полезным использованием выделившейся тепловой энергии. В нашем случае – это котлоагрегат с низкотемпературной вихревой топкой В.В. Померанцева [3]. В качестве примера был взят котел БКЗ-85-13, с паропроизводительностью 85 т/ч и давлением перегретого пара 1,3 МПа. В данной энергетической установке необходимо рассчитать: материальный баланс процесса

горения топлива, тепловой баланс котлоагрегата, тепловой поверочный расчет топочной камеры и остальных тепловоспринимающих поверхностей нагрева, аэродинамический расчет котлоагрегата, расчет вредных выбросов оксидов азота и в завершении – расчет экономического эффекта от перехода с полностью угольного топлива, на топливо, предложенное в данной работе [4].

Следует отметить, что именно принципы двухступенчатого сжигания с использованием вихревых топок Померанцева лежат в основе эффективных систем сжигания древесных пеллет.

В основу технологии низкотемпературного вихревого сжигания заложен принцип организации низкотемпературного сжигания твердого топлива в условиях многократной циркуляции частиц в камерной топке. В НТВ-топке организованы две зоны горения, которые разнесены по ее высоте: вихревая и прямоточная. Вихревая зона занимает объем нижней части топки от устья топочной воронки до горелок. Прямоточная зона горения располагается над вихревой зоной в верхней части топки (рис. 1).

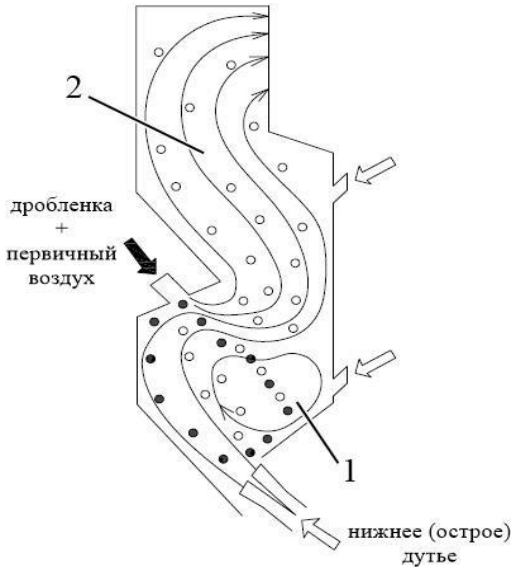


Рис. 1. НТВ-топка

Аэродинамика вихревой зоны создается за счет взаимодействия двух организованных потоков: первый поток сформирован из топливно-воздушной смеси, поступающей в топку через горелки; второй поток состоит из горячего воздуха, подаваемого в топку через систему нижнего дутья. Потоки направлены навстречу друг другу и образуют пару сил, создающую вихревое движение в нижней части топки [3].

В отличие от традиционной технологии пылеугольного сжигания, где основная часть топлива (до 92…96 %) сгорает в так называемой "зоне активного горения", расположенной в районе горелок, и занимающей относительно небольшой объем камерной топки, в вихревой топке с НТВ технологией сжигания в "зону активного горения" вовлечен значительно больший объем топочного пространства. Это дает возможность снизить максимальную температуру в вихревой топке (примерно на 100…300 °С) и за счет активной аэродинамики выровнять уровень температуры в объеме вихревой зоны. Применение вихревой топки позволяет нивелировать различия в скорости витания частиц каменного угля, древесины, целлюлозных и древесных отходов.

В совокупности пониженный уровень температуры, ступенчатый ввод окислителя, многократная циркуляция горящих топливных частиц и угрубление гранулометрического состава золы, обеспечивают улучшенные показатели вихревых топок по вредным выбросам оксидов азота, а также повышают эффективность работы золоулавливающего оборудования котельной установки.

Благодаря совокупности инновационной технологии изготовления брикетов и использования низкотемпературной вихревой топки Померанцева, можно достигнуть положительных эффектов по улучшению экологической составляющей окружающей среды и по полезному использованию тепла, полученного из отходов производства путем сжигания в НТВ-топке, а также, получить сопутствующий экономический эффект от этой технологической цепочки.

Список литературы

1. Hansen E., Panwar R., Vlosky R. The Global Forest Sector: Changes, Practices and Prospects // NY: CRC Press, Taylor & Francis Group. 2017. P. 462.

2. Forest Products Annual Market Review 2021-2022, UNECE, 70 p.; Forest Products Annual Market Review 2019-2020 – Forestry and Timber – UNECE, 82p. ISBN 978-92-1-117257-7.

3. Померанцев, В. В. Топки скоростного горения для древесного топлива [Текст] / канд. техн. наук В. В. Померанцев; М-во тяжелого машиностроения СССР. Главкотлотурбопром. Центр. науч.-исслед. ин-т им. И. И. Ползунова. – М.; Л.: [Ленингр. отд-ние] Машгиза, 1948 (Л.: тип. "Профинтерн"). 74 с.

4. Тепловой и аэродинамический расчеты котельных установок [Текст]: учеб. пособие / С.Н. Смородин [и др.]; М-во образования и науки РФ, ВШТЭ СПбГУПТД. 5-е изд., перераб. и доп. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2018. 200 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТАРОУПАКОВОЧНЫХ ВИДОВ БУМАГИ ИЗ КОСТРЫ КОНОПЛИ

М.А. Агеев, А.В. Вураско, А.Л. Шерстобитов, И.А. Губанов
Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

В работе представлен режим получения волокнистого полуфабриката (технической целлюлозы) из костры конопли натронным способом. Показано, что полученный волокнистый полуфабрикат может быть рекомендован к использованию в композиции тароупаковочных видов бумаги повышенной прочности.

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING PACKAGING TYPES OF PAPER FROM HEMP BONFIRES

M.A. Ageev, A.V. Vurasko, A.L. Sherstobitov, I.A. Gubanov
Ural State Forestry Engineering University, Yekaterinburg, Russia

The paper presents a mode of obtaining a fibrous semi-finished product (technical cellulose) from the lignified part of hemp stems by the natron method. It is shown that the resulting fibrous semi-finished product can be recommended for use in the composition of packaging types of high-strength paper.

В России возрождается интерес к выращиванию конопли технической. Из литературных данных известно, что содержание волокна в стеблях достигает 25…30 %, а остальная часть стебля состоит из костры (70…75 %) [1]. В практике мировой целлюлозно-бумажной промышленности для производства волокнистых материалов используют различные виды недревесного растительного сырья, которые по анатомо-морфологическому строению и химическому составу условно разделяют на две основные группы [2, 3]: виды сырья с высоким содержанием целлюлозы (75…85 %) и низким содержанием лигнина, (1…2 %), характеризующиеся большой длиной элементарных волокон (10 мм и выше); виды, содержащие 35…52 % целлюлозы, 10…25 % лигнина, 18…27 % пентозанов и характеризующиеся сравнительно малой длиной элементарных волокон (0,3…2,0 мм). К первой группе относятся волокна хлопка, лубяные волокна льна и конопли, т.е. виды сырья, применяемые в производстве целлюлозы для химической переработки и высококачественной бумаги, ко второй – все остальные недревесные растения, используемые для производства массовых видов бумаги и картона. Таким образом, при переработке конопли получают волокно для изготовле-

ния тканей, канатов, технической целлюлозы и т.д., а также отход переработки – костру, которую также можно использовать для получения целлюлозы и бумаги.

Цель работы – расширение сырьевой базы первичных волокнистых полуфабрикатов для производства тароупаковочных видов бумаги.

Задачи:

1) определить компонентный состав костры конопли;

2) получить из костры конопли волокнистый полуфабрикат (техническую целлюлозу);

3) изучить анатомическое строение и структурно-морфологические характеристики полученного полуфабриката;

4) изготовить образцы тароупаковочных видов бумаги;

5) оценить возможность использования полученного волокнистого полуфабриката в композиции тароупаковочных видов бумаги.

В качестве сырья для получения образцов тароупаковочных видов бумаги использовали фракцию частиц костры конопли, задержанной на сите с отверстиями 0,15 см и прошедшие через сито с отверстиями 0,7 см. Сортированную фракцию промывали, высушивали, анализировали. Результаты исследований компонентного костры конопли технической представлены в табл. 1.

Таблица 1. Компонентный состав растительного сырья

Показатели, % от массы абсолютно сухого сырья (а.с.с.)	Костра конопли технической	Древесина лиственная [4]	
		береза	осина
Влажность, ГОСТ 16932	9,2±0,5	-	-
Массовая доля экстрактивных веществ растворимых: - в ацетоне ГОСТ 6841; - в горячей воде [5];	 1,2±0,5 3,3±0,5	 2,7 2,9	 0,8 2,8
Массовая доля лигнина, ГОСТ 11960	25,5±0,2	20,1	21,8
Массовая доля золы, ГОСТ 18461	1,6±0,1	0,5	0,3
Массовая доля целлюлозы Кюршнера [5]	40,3±1,0	42,5	41,8
Массовая доля холоцеллюлозы [5]	50,5±1,0	-	-

Из табл. 1 видно, что по химическому составу костра конопли технической близка по содержанию целлюлозы и экстрактивных веществ к дре-

весине лиственных пород *Betula Pubescens* и *Populus tremula*. Отличием является более высокое содержание лигнина (выше на 3,7…5,4 % от массы абсолютно-сухого сырья) и золы (значение выше в 3…5 раз).

Для получения волокнистого полуфабриката из костры конопли использовали натронный способ варки. Варки проводили в лабораторном автоклаве, с электрообогревом, объемом 5 л. В автоклав загружали 250 г сырья, в пересчете на а.с.с., заливали рассчитанный объемом белого щелока с учетом заданного гидромодуля (8:1). После загрузки, крышку автоклава герметично закрывали. Варки проводили по заданным температурным графикам. Подъем температуры до 170…175 °С в течение 60…90 минут; стоянка при конечной температуре (варка) – 60 мин. Сваренную массу выгружали, промывали, сортировали и анализировали. Результаты анализа полученных волокнистых полуфабрикатов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Условия проведения и результаты натронных варок костры конопли технической

Показатели	Номер варки		
	1	2	3
Расход Na_2O к а.с.с., %	17,3	25,9	30,0
Продолжительность подъема температуры, мин	90	60	70
Температура варки, °С	170	175	172
Выход технической целлюлозы, % от а.с.с.	76,8 (непровар)	45,8	46,8
Массовая доля лигнина, % от а.с. целлюлозы	15±0,5	10±0,2	10±0,2
Средняя длина волокон, мм	0,46		
Средняя ширина волокон, мкм	21,8		

Целлюлоза из однолетних растений отличается от древесной многообразием анатомических элементов (рис. 1).

На микрофотографиях (рис.1) приведены анатомические элементы целлюлозы делигнифицированной костры конопли. Основными анатомическими элементами тканей костры, представляющим интерес для производства бумаги, являются веретенообразные склеренхимные клетки, выполняющие механическую функцию. Недостатком этих волокон является их незначительная длина (0,46 мм), и соответственно, незначительное соотношение длины к ширине – 21,2.

Для изготовления образцов бумаги, из полученной волокнистой массы отбирали пробы. Пробы размалывали в лабораторной мельнице типа

PFI. Концентрация при размоле 10,0 %. Размол проводили до конечной степени помола 30…32 °ШР.

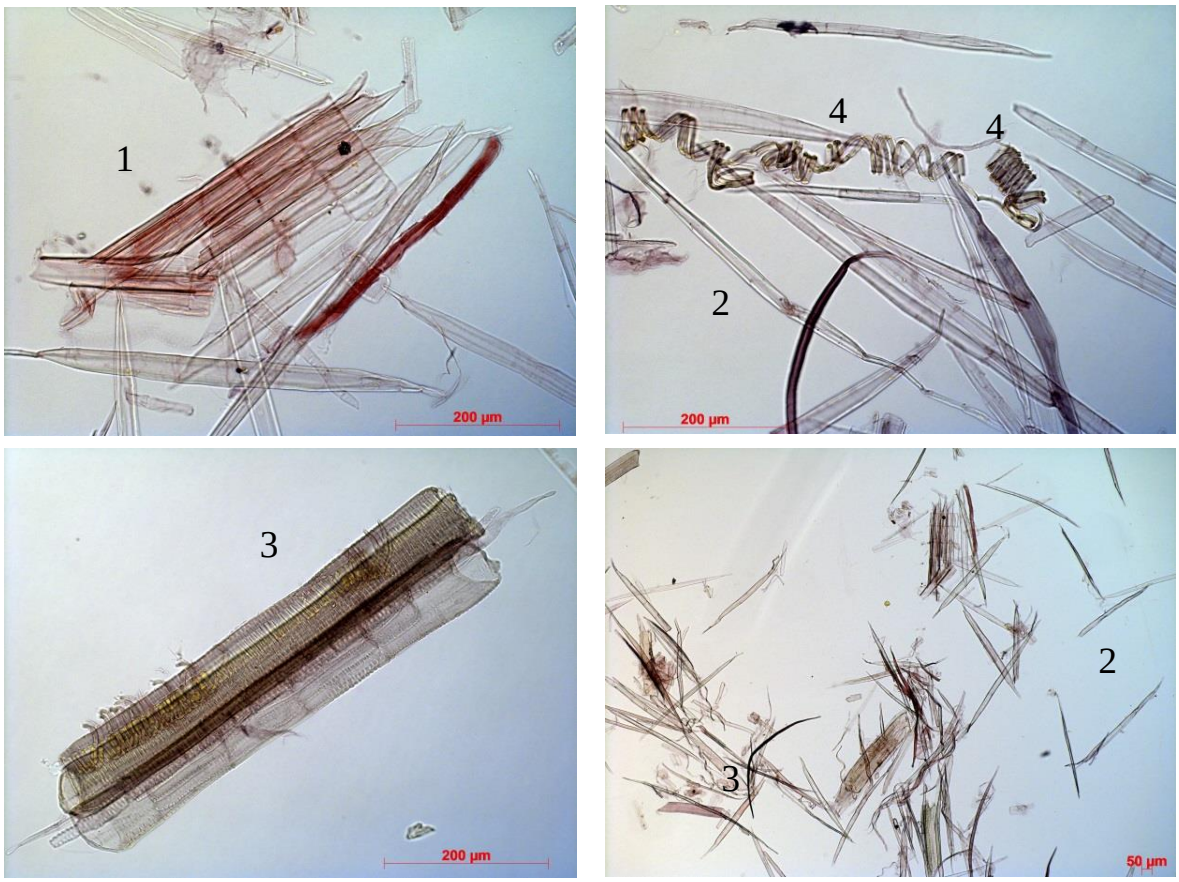


Рис. 1. Анатомические элементы технической целлюлозы из костры конопли технической: 1 – клетки эпидермиса (покровная ткань стебля конопли); 2 – склеренхимные клетки; 3 – членики пористых сосудов; 4 – спиральные сосуды

Из подготовленной, размолотой массы, на листоотливном аппарате, изготавливали образцы бумаги из расчета массы 1 м^2 70^{+4}_{-5} г и 125±6 г. Полученные образцы подвергали физико-механическим испытаниям, и оценивали возможность использования полученного полуфабриката в технологии получения бумаги для гофрирования и упаковочных видов бумаги. Измеренные физико-механические показатели полученных образцов бумаги представлены в табл. 3.

Анализ и оценка полученных результатов варок (табл. 3) показали, что в полуфабрикатах, полученных по режиму варки 1, с низким расходом щелочи, наблюдается большое количество непровара. При этом, полуфабрикат полученный по данному режиму варки характеризуется высоким выходом целлюлозы и относительно высокими значениями физико-механических по-

казателей образцов бумаги, изготовленных из него (табл.3). Причем по показателю «сопротивление торцовому сжатию гофрированного образца бумаги» этот образец имеет значение не только во много раз превышающее требования ГОСТа, но и значительно превышающее результаты всех остальных варок.

Таблица 3. Физико-механические показатели образцов бумаги

Показатели	Номер варки			Бумага для гофрирования ГОСТ 53206 для марки Б-2, 125±6 г/м^2	Бумага оберточная ГОСТ 8237 для всех марок, массой 70^{+4}_{-5} г/м^2
	1	2	3		
Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м	7,58	8,29	7,90	не менее 6,0	–
Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа	296	302	288	не менее 275	не менее 270
Сопротивление торцовому сжатию гофрированного образца бумаги (CCT_{30}), кН/м	4,26	4,03	3,76	не менее 0,95	–
Разрывная длина в среднем по двум направлениям, м	5050	5500	5250	–	не менее 5000

Наилучшие прочностные показатели получены при испытаниях образцов бумаги изготовленных из полуфабриката, полученного по режиму варки № 2, а именно: расход активной щелочи в ед. Na_2O 25,9 % от а.с.с.; подъем температуры до 175 °С в течение 60 минут; стоянка при температуре 175 °С (собственно варка) – 60 мин; гидромодуль – 8:1.

Полученный по второму режиму варки полуфабрикат обладает достаточными свойствами, позволяющими получать бумагу для гофрирования (ГОСТ 53206-2008 для марки Б-2, 125±6 г/м^2) и бумагу оберточную (ГОСТ 8273-75 всех марок, 70^{+4}_{-5} г/м^2) с повышенными прочностными показателями.

Таким образом, в работе показана возможность получения тароупаковочных видов бумаги повышенной прочности на основе волокнистого полуфабриката (технической целлюлозы) из костры конопли. Выход техниче-

ской целлюлозы составил 46…47 % от массы исходно взятого а.с.с. и массовой долей лигнина 10,0 % от а.с. целлюлозы. Остаточное содержание лигнина способствует формированию жесткости у образцов бумаги для гофрирования.

Полученная техническая целлюлоза из костры конопли может быть рекомендована в качестве полуфабриката при производстве тароупаковочных видов бумаги.

Список литературы

1. Серков В.А., Смирнов А.А., Александрова М.Р. История коноплеводства в России // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур. 2018. Вып. 3 (175). С. 132–141.

2. Смирнова Е.Г., Лоцманова Е.М., Журавлева Н.М. и др. // Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы применения: монография. Екатеринбург: ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», 2020. 252 с.

3. Вураско А.В., Симонова Е.И., Первова И.Г., Минакова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья и области ее применения Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. 2018. № 2 (30). С. 21–32.

4. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. / СПб: СПбЛТА, 1999. 628 с.

5. Оболенская, А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким и др.; Под редакцией В.М. Никитина. М.: Лесн. пром-сть, 1965. 421 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИМИКО-ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ И КАРТОНА НА ЕЕ ОСНОВЕ

В.И. Яровая[1], Р.А. Марченко[1], Н.Е. Шумарина[2], К.В. Шестопалов[1]
[1]Сибирский государственный университет науки и технологии имени академика М.Ф. Решетнева, Россия
[2] АО «Красноярский машиностроительный завод», Россия

В статье проведен сравнительный анализ физико-механических показателей образцов химико-термомеханической массы (ХТММ) после первой и второй ступеней размола, а также после сушки массы, рассмотрена возможность использования ХТММ при производстве картона.

STUDY OF THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE CHEMICAL-THERMO-MECHANICAL PULP AND CARDBOARD ON ITS BASIS

V.I. Jarovaja[1], R.A. Marchenko[1], N.E. Shumarina[2], K.V. Shestopalov[1]
[1]Siberian State University of Science and Technology named after academician M.F. Reshetnev, Russia
[2]Krasnoyarsk machine-building plant, Russia

The article carried out a comparative analysis of the physical and mechanical parameters of samples of chemical-thermomechanical pulp after the first and second stages of grinding, as well as after drying the mass, the possibility of using chemical-thermomechanical pulp in the production of cardboard was considered.

Производство ХТММ является перспективным направлением развития целлюлозно-бумажной промышленности. Производство ХТММ, как правило, интегрировано с бумажными фабриками и решает проблемы утилизации низкотоварной древесины и вторичного древесного сырья.

Основное преимущество Химико-термомеханической массы (ХТММ) перед целлюлозой – низкая себестоимость, перед другими полуфабрикатами (разновидностями механической массы) – более высокое качество.

По заказу предприятия ООО «Термомеханика» необходимо было изучить качественные характеристики представленных образцов ХТММ после первой и второй ступеней размола, а также после сушки массы, изучить возможности использования ХТММ при производстве картона.

Лабораторные исследования проводились в Сибирском государственном университете науки и технологий им. М.Ф. Решетнёва на кафедре Машины и аппараты промышленных технологий.

Проводился сравнительный анализ размолотой небелёной химико-термомеханической древесной массы из сосны после отжимного пресса и той же массы после температурной обработки (сушки).

Образец 1 – ХТММ после размола 1-й ступени, влажность массы 73,5 %;

Образец 2 – ХТММ после размола 2-й ступени, влажность массы 73,5 %;

Образец 3 – ХТММ после размола 2-й ступени (после сушки при температуре 110 °C), влажность массы 22,1 %.

Прежде чем рассмотреть физико-механические показатели ХТММ, рассмотрим такие бумагообразующие показатели как длина волокна и фракционный состав массы.

По влиянию длины волокна на физико-механические характеристики бумажных отливок выполнено несколько работ. Так, Кларк [1] нашел, что сопротивление бумаги разрыву пропорционально корню квадратному средней длины волокна. При этом отмечено, что сопротивление продавливанию пропорционально разрывной длине.

Средняя длина волокна для разных образцов показана на рис. 1. На графике видно, что после второй ступени размола длина волокна уменьшается, что не противоречит данным, приведенным в специальной литературе. Видим, что после температурной обработки длина волокна резко уменьшается.

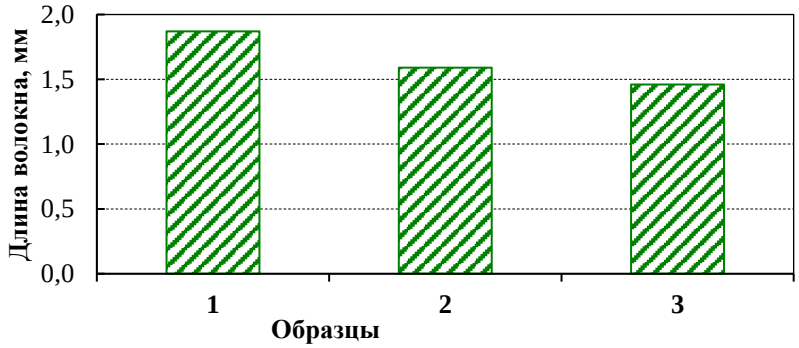


Рис. 1. Средняя длина волокна различных образцов

Для древесных композитов после высушивания и последующего увлажнения древесной массы прочность восстанавливается не полностью. Волокна такой массы становятся хрупкими и ломкими. Необратимые изменения структуры и свойств волокон в результате их сушки связаны с так называемым ороговением волокон, характеризуемым уменьшением их

внутренней поверхности, уплотнением, снижением гидрофильности и понижением доступности к проникновению реагентов. Чем выше конечная сухость готовой продукции после сушки, тем в большей степени проявляется ороговение. Оно усиливается от применения чередующихся циклов увлажнения и сушки [1].

Фракционный состав массы по длине волокна выполнен для массы исходной степени помола 13 °ШР, массы, размолотой до высокой степени помола 30 °ШР и для высушенной массы также со степенью помола 30 °ШР. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Фракционный состав

Показатель	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Содержание крупной фракции, %	56,6	52,6	45,8
Содержание средней фракции, %	20,8	19,6	24,2
Содержание мелкой фракции, %	5,8	4,0	6,4
Потери, %	16,8	23,8	23,6

По данным представленным в табл. 1 видим, что в фракционном составе данной древесной массы преобладает длинноволокнистая фракция и волокна средней длины во всех 3-х образцах. Но стоит обратить внимание и на то, что не малую часть составляют потери. Повышение температуры сушки снижает качественные показатели древесной массы.

Важным фактором данного эксперимента является то, что повышение степени помола с 13 до 30 °ШР незначительно влияет на фракционный состав. Размол такого волокна отличается умеренным снижением длины волокна и преимущественным фибриллированием поверхности. Фибриллирование является желаемым процессом, так как повышает механические показатели бумаги и картона [2].

В результате проведенных исследований был выполнен анализ следующих физико-механических показателей ХТММ: Разрывная длина и сопротивление продавливанию. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-механические показатели ХТММ

Образец	Разрывная длина, м	Сопротивление продавливанию, кПа
Образец 1	1940	63
Образец 2	2050	61
Образец 3	2120	59

Как видно из табл. 2, физико-механические показатели ХТММ до сушки выше, чем после температурной обработки массы.

Разрывная длина – основной показатель готовой отливки подтверждающий (или опровергающий) бумагообразующие значения в отношении выбора размалывающей гарнитуры её конструктивных и технологических характеристик.

Эксперимент показал, что показатель разрывной длины волокна данных образцов существенно не различается при одинаковой степени помола.

Сопротивление продавливанию – является сложной функцией сопротивления разрыву и удлинения бумаги до разрыва. Ф. Штенитцер считает, что при всех прочих равных условиях сопротивление бумаги продавливанию повышается с повышением абсолютных значений показателей ее разрывного груза и удлинения при разрыве и когда отношение удлинения бумаги в машинном направлении к ее удлинению в поперечном направлении приближается к единице. Соблюдение этих условий связано с выбором надлежащего вида целлюлозы, режимов ее размола и изготовления бумаги на бумагоделательной машине, а также с введением в бумажную массу соответствующих добавок [1].

С увеличением степени помола бумажной массы в бумаге, как известно, растут силы связи между волокнами. Одновременно увеличивается и сопротивление продавливанию. Однако чрезмерно высокая степень помола массы ведет к снижению сопротивления продавливанию, что связано уже с заметным укорочением волокон и снижением степени удлинения бумаги до разрыва.

Увеличение влажности повышает механическую прочность, особенно сопротивление на продавливание. Так из табл. 2 видно, что образцы не подвергавшиеся сушки имеют более высокий показатель сопротивления продавливанию. В итоге показатели ХТММ до сушки выше, чем после температурной обработки массы.

Для древесных композитов после высушивания и последующего увлажнения древесной массы прочность восстанавливается не полностью. Повышение температуры сушки снижает качественные показатели древесной массы [3]. Особенно резко снижаются качественные характеристики при пересушке массы. Волокна такой массы становятся хрупкими и ломкими. Необратимые изменения структуры и свойств волокон в результате их сушки связаны с так называемым ороговением волокон, характеризуемым уменьшением их внутренней поверхности, уплотнением, снижением гидрофильности и понижением доступности к проникновению реагентов.

Чем выше конечная сухость готовой продукции после сушки, тем в большей степени проявляется ороговение. Оно усиливается от применения чередующихся циклов увлажнения и сушки [4].

Мы предлагаем способы снизить явление ороговения волокон в результате их сушки:

- использовать более щадящий режим температурной обработки, не позволять массе пересушиваться;

- отделить из древесной массы мелкую фракцию;

- выдерживать высушенную массу в атмосфере влажного воздуха, тем самым можно несколько повысить ее сопротивление излому.

В рамках исследования интересным было рассмотреть возможность применения ХТММ при производстве картона.

В качестве примера для исследований были сделаны композиции из макулатуры и ХТММ в различных процентных соотношениях. ХТММ в небеленом виде представляет собой высококачественный первичный волокнистый полуфабрикат, который может эффективно применяться в композиции с макулатурным волокном для производства картона. Добавки массы в композицию целесообразны в пределах 10…50 % [2]. Основные образцы: картон 90 % + ХТММ 10 %; картон 70 % + ХТММ 30 %; картон 50 % + ХТММ 50 %.

Далее представлены результаты исследований на разрывную длину композиций (рис. 2) и показатель сопротивления продавливанию (рис. 3).

Из графиков, представленных на рисунках видно, что с повышением процентного содержания ХТММ в образцах идет снижение физико-механических показателей готовой продукции.

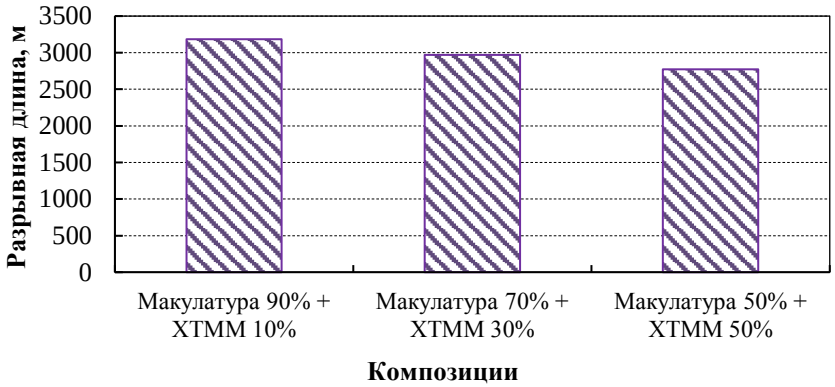


Рис. 2. Влияние содержания ХТММ в композициях на разрывную длину исследуемых образцов

Исходя из ГОСТ Р 53206 – 2008 возможно констатировать, что даже учитывая ухудшение прочностных характеристик готовой продукции при добавлении ХТММ, полученные свойства композиции ХТММ и макулатурного волокна позволяют изготавливать бумагу для гофрирования близкую по качеству к высшей марке Б-0.

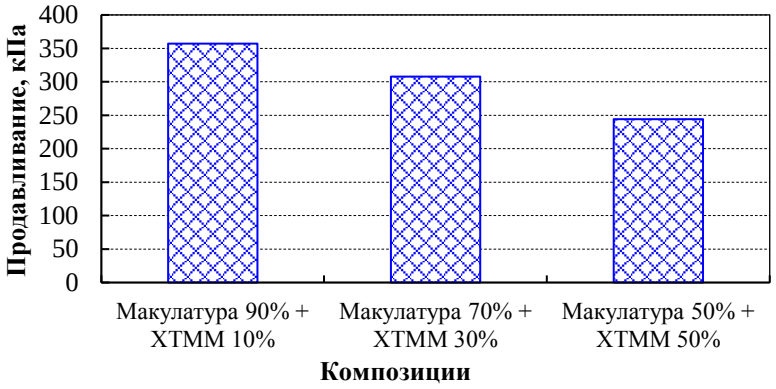


Рис. 3. Влияние содержания ХТММ в композициях на сопротивление продавливанию исследуемых образцов

Следовательно, мы можем сделать вывод, что при растущем дефиците сырья актуальным становится использование вторичного волокна, в данном случае ХТММ. Готовый продукт не теряет важные прочностные характеристики и поэтому предлагаемый вариант использования отходов является более рациональным.

Участие в VII Международной научно-технической конференции, посвященной памяти профессора В.И. Комарова «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» поддержано Красноярским краевым фондом науки.

Список литературы

1. Фляте Д.М. Технология бумаги. Учебник для вузов. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 440 с.

2. Ковернинский И.Н., Прокопенко К.Д., Дубовый В.К., Криницин Н.А. Исследование фракционного состава и механических свойств беленой химико-термомеханической массы и композиций с макулатурным волокном // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 4: Промышленные технологии. 2018. № 1. С. 81–84.

3. Киселева О.А. Влияние режима сушки на свойства древесноволокнистых плит // Вестник науки и образования Северо-Запада России. 2017. С. 1–5.

4. Патент No 2200216 РФ. Аким Э.Л., Стебунова Т.А., Бибер Б.Л.; Санкт-Петербургский государственный технологический ун-т растительных полимеров. Волокнистый материал для защиты от бытовых насекомых., № 2002111889/12; Заявл. 08.05.2002; Опубл. 10.03.2003, Бюл. №7.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРОКЛЕЙКИ ТАРНОГО КАРТОНА

А.О. Артемьева[1], В.В. Гораздова[2], Е.В. Дернова[2], Д.А. Дулькин[2]
[1]ООО «Сухонский КБК», Сокол, Россия
[2]ООО «УК «ОБФ», Москва, Россия

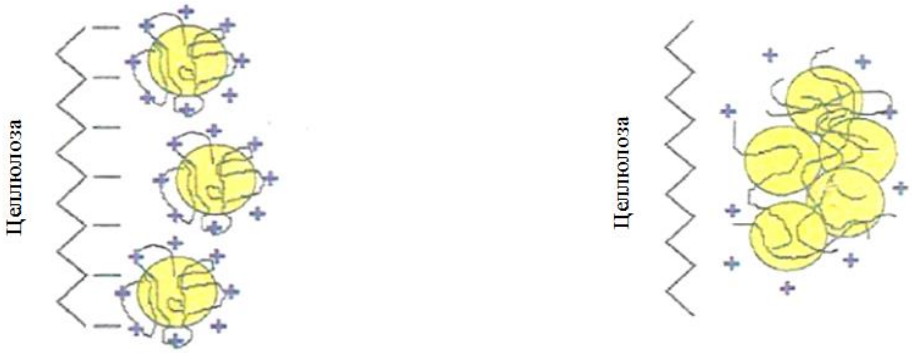
Статья посвящена исследованию влияния степени проклейки флютинга и картона-лайнера на качественные характеристики готовой продукции.

STABILIZATION OF CONTAINER BOARD SIZING

A.O. Artemeva[1], V.V. Gorazdova[2], E.V. Dernova[2], D.A. Dulkin[2]
[1]LLC "Sukhonsky CPM", Sokol, Russia
[2]LLC "MC "CPM", Moscow, Russia

The article is devoted to the study of the influence of the degree of sizing of fluting and cardboard-liner on the quality characteristics of the finished product.

Степень проклейки бумаги повышается по мере увеличения удержания частиц клея на волокне и наполнителе. При оптимальных расходах дисперсные частицы клея АКД равномерно адсорбируются на целлюлозном волокне и мелочи. Наблюдается так называемая гетерофлокуляция, обеспечивающая хорошее удержание клея, что, в свою очередь, повышает степень проклейки бумаги (рис. 1*а*). При перерасходе клея АКД наблюдается так называемая гомофлокуляция частиц клея, приводящая к образованию крупных агломератов, что снижает удержание клея АКД (рис. 1*б*).



а *б*

Рис. 1. Удержание клея АКД на волокне: *а* – хорошее; *б* – плохое

Для созревания проклейки важным условием является удержание частиц клея АКД в бумажном полотне различными химическими добавками. Удержание мелочи равнозначно удержанию клея АКД, но с высоким удер-

жанием мелочи поверхность рециркулирующих частиц снижается и возможна катионизация этой мелочи с замедлением прямой реакции АКД, что означает усиление обратной реакции и реакции гидролиза, поэтому часто оптимизация системы удержания важнее, чем выбор вида АКД. С регистровой водой под сетку БДМ уходит значительная часть мелкого волокна, а это свидетельствует о потере клея АКД сразу по трем механизмам и возникновению дополнительной проблемы отложений:

1) потери клея АКД происходят из-за того, что, несмотря на частичный возврат воды в коротком цикле, избыточная подсеточная вода с мелочью частично удаляется в стоки;

2) регистровая или оборотная вода, которая возвращается, содержит уже не первичные частички клея АКД, а агрегаты, как виноградные гроздья, которые обладают уже гораздо меньшей укрывистостью и эффективностью проклейки, чем первичные частички клея;

3) кроме агрегации частиц при возврате циркулирующей воды происходит гидролиз клея АКД и потеря его эффективности. Когда клей АКД не взаимодействует с волокном, т.е. с гидроксильными группами целлюлозы, он взаимодействует с гидроксильными группами воды, т.е. клей АКД гидролизуется. Дополнительная проблема заключается в том, что гидролизованный клей АКД обладает повышенной липкостью и способностью откладываться на оборудовании и одежде машин [2].

В бумажной массе присутствует много анионных загрязнений (продукты гниения крахмала, целлюлозы и т.д.). Они несут анионный заряд и формируют так называемую защитную оболочку вокруг волокон. Эта оболочка препятствует сближению частиц клея АКД с волокном. При этом электрический заряд оболочки сохраняет достаточно высокую устойчивость к небольшому катионному заряду частиц клея АКД. Чтобы разрушить оболочку анионных загрязнений применяют фиксаторы анионных загрязнений. После того, как защитная оболочка из анионных загрязнений разрушена, частицы клея АКД получают прямой доступ к волокнам. Но не только. Катионные полимерные фиксаторы сами адсорбируются на волокнах и создают центры притяжения и фиксации для частиц клея АКД на волокне. Таким образом, любой полимер с достаточно высокой молекулярной массой (полиакриламид, крахмал, смола) независимо от заряда будет способствовать удержанию мелкого волокна и клея АКД за счет адсорбционных сил межмолекулярного притяжения, при этом более длинная молекулярная цепочка способствует флокуляции и удержанию. Но это еще не фик-

сация клея на волокне. Что касается механизма фиксации частиц клея на волокне, то он практически не зависит от молекулярной массы. Он зависит, прежде всего, от плотности заряда полимера и, чем выше заряд, тем лучше происходит процесс закрепления частиц клея АКД на волокне. Здесь, конечно, не следует допускать передозировки и перезарядки волокон с естественной анионной на катионную [3, 4].

Эффективным является применение фиксирующего агента, который при обработке массы «находит» гидроксильные группы волокна и быстро «доставляет» частицы клея АКД к поверхности волокна для реакции. Непрореагировавшая часть АКД при этом удерживается переориентировавшимися частицами фиксирующего агента.

Для более глубокого изучения гидрофобных свойств готовой продукции на базе научно-исследовательской лаборатории ООО «Сухонский КБК» проведены исследования по изучению стабилизации проклейки картона для плоских слоев гофрированного картона и бумаги для гофрирования.

Целью данной работы является оптимизация степени проклейки и стабилизация во времени впитываемости картона-лайнера и флютинга на бумагоделательных машинах ООО «УК «ОБФ».

В качестве макулатурного сырья для проведения эксперимента использовали «спутник» от выпуска продукции флютинга. Макулатурную массу размалывали в дисковой мельнице до степени помола 35 °ШР. Далее, производилось двухкомпонентное дозирование химикатов в макулатурную массу в следующем порядке: катионный крахмал (густая масса) – 70 % основного расхода → клей АКД (густая масса) → катионный крахмал (разбавленная масса, после подачи всех химикатов) – 30 % основного расхода. Разбавление бумажной массы производилось регистровой водой. Изменение катионной потребности моделировали путем получения лабораторных образцов по двум вариантам: с использованием фиксатора и без. В процессе размола и дозирования химикатов определяли свойства бумажной массы (табл. 1).

Снижение катионной потребности массы повлекло за собой снижение ζ-потенциала на 10 % (–2,8…–3,1). На практике такой уровень значений ведет к существенному снижению качества формования бумажного полотна и, как следствие, снижению уровня физико-механических показателей.

При использовании фиксирующего агента удержание мелкого волокна увеличилось на 3…5 % по абсолютным значениям. Степень помола увеличилась на 6…8 °ШР.

Таблица 1. Показатели качества макулатурной массы

Проба бумажной массы	Густая масса					Разбавленная масса				
	С, %	СП, °ШР	ζ, мВ	КП, мгPD/л	$К_{уд}$, %	*С*, %	СП, °ШР	ζ, мВ	КП, мгPD/л	$К_{уд}$, %
Холостой Без химикатов	3,77	35	–8,3	340	92	0,7	38	–7,7	270	91
Без фиксатора Крахмал 6,6 кг/т + АКД 2,5 кг/т	3,77	35	–	–	–	0,7	43	–5,4	250	94
Без фиксатора Крахмал 8,3 кг/т + АКД 4,5 кг/т	3,77	35	–	–	–	0,7	40	–5,2	220	93
С фиксатором Крахмал 6,6 кг/т + АКД 2,5 кг/т	3,77	35	–	100	–	0,7	44	–3,1	90	96
С фиксатором Крахмал 8,3 кг/т + АКД 4,5 кг/т	3,77	35	–	100	–	0,7	46	–2,8	70	95

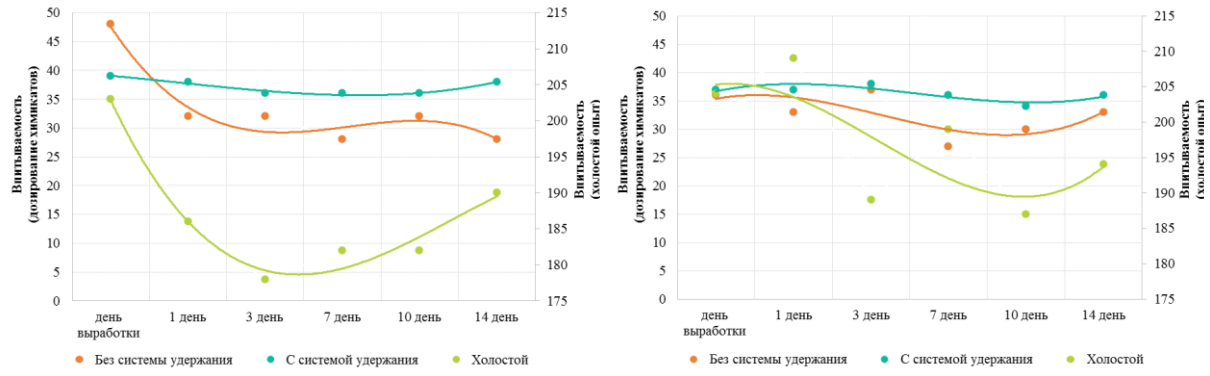
Для определения гидрофобных свойств на листоотливном аппарате изготавливали лабораторные образцы (отливки) с последующим определением впитываемости при одностороннем смачивании по методу Кобба в соответствии с ГОСТ 12605-97 (ИСО 535-91) в течение 14 дней (табл. 2).

Таблица 2. Динамика созревания клея АКД для картона-лйнера и флютинга

Образец	День выработки		День испытания				
	С дозреванием	Без дозревания	1	3	7	10	14
Картон-лайнер							
Холостой Без химикатов	215	204	209	189	199	187	194
Без фиксатора Крахмал 8,3 кг/т + АКД 4,5 кг/т	45	36	33	37	27	30	33
С фиксатором Крахмал 8,3 кг/т + АКД 4,5 кг/т	39	37	37	38	36	34	36
Флютинг							
Холостой Без химикатов	196	203	186	178	182	182	190
Без фиксатора Крахмал 6,6 кг/т + АКД 2,5 кг/т	34	48	32	32	28	32	28
С фиксатором Крахмал 6,6 кг/т + АКД 2,5 кг/т	39	39	38	36	36	36	40

Определение впитываемости при одностороннем смачивании флютинга проводили по методу Кобб$_{30}$, картона-лайнера – Кобб$_{60}$. Контроль производили в день изготовления лабораторных образцов, спустя 3, 7, 10 и 14 дней.

С целью определения влияния низкого уровня ζ-потенциала на качество готовой продукции были исследованы физико-механические характеристики лабораторных образцов. Результаты представлены на рис. 1-3.



а *б*

Рис. 1. Динамика дозревания клея АКД: *а* – для флютинга; *б* – для картона-лайнера

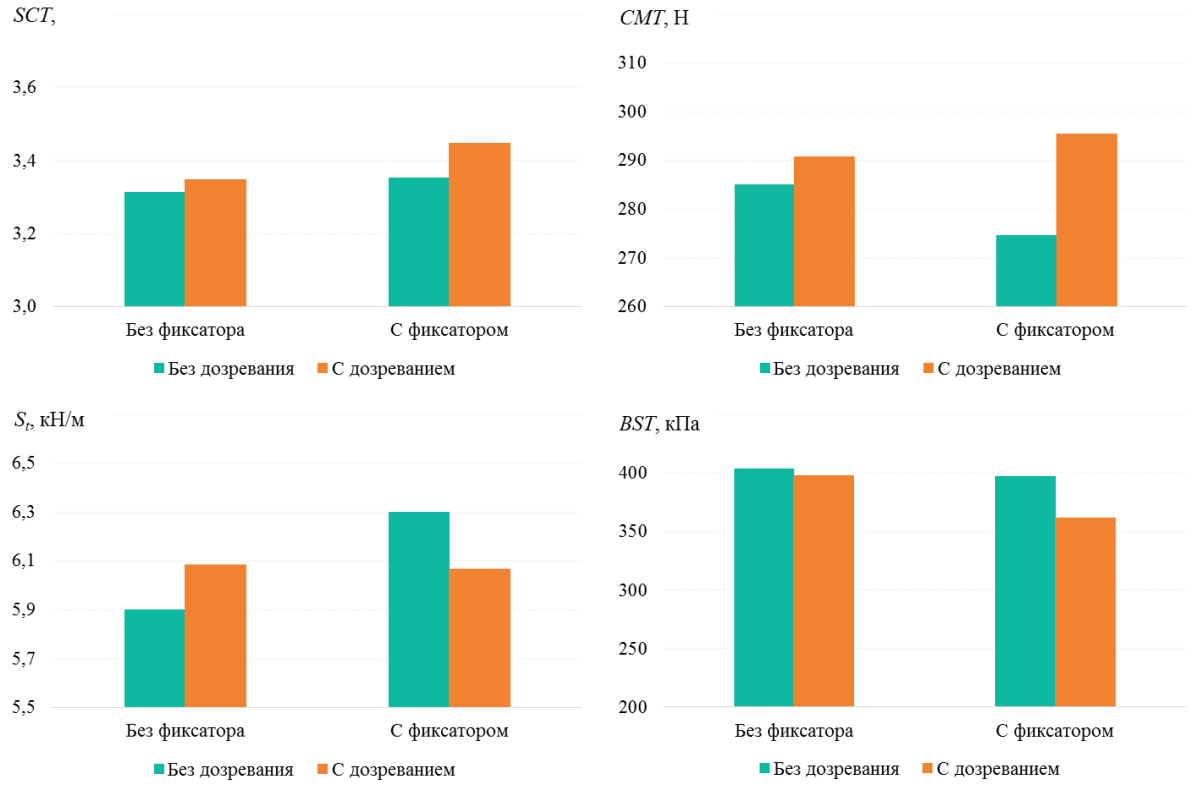


Рис. 2. Результаты физико-механических показателей флютинга

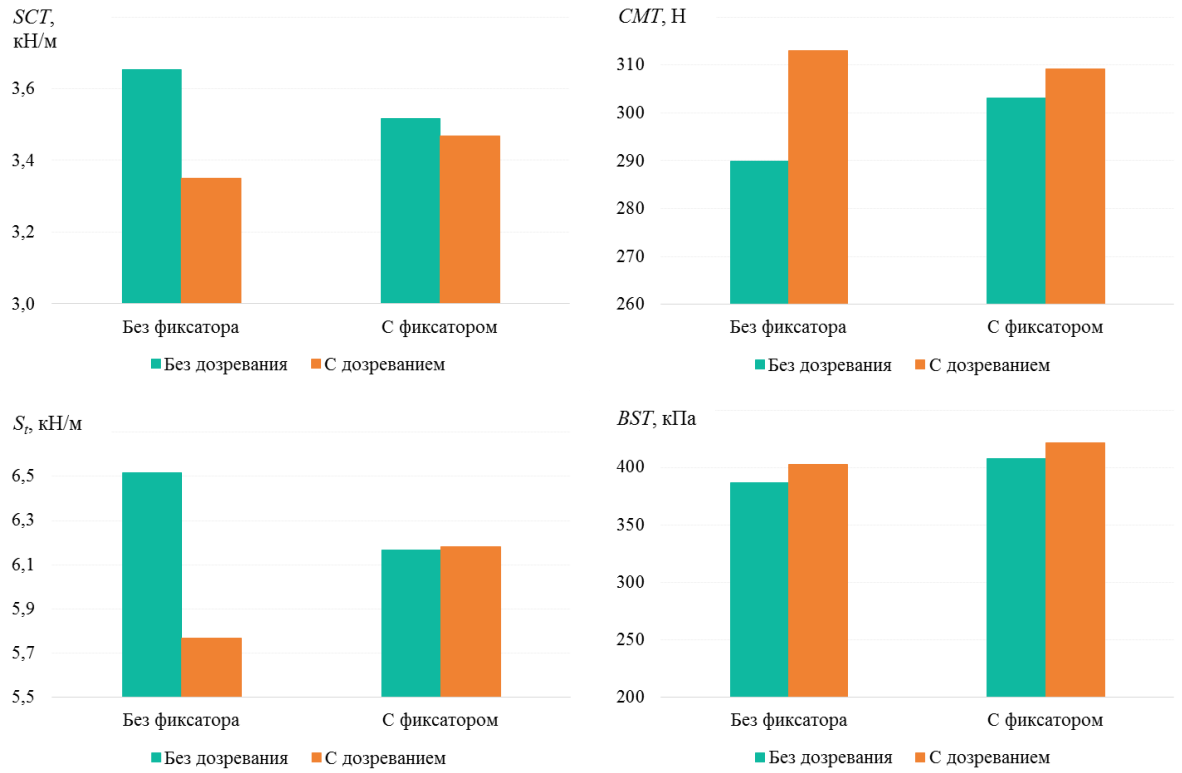


Рис. 3. Результаты физико-механических испытаний картона-лайнера

Выводы:

1. Применение фиксатора оказывает положительное воздействие на физико-механические показатели, но при низком уровне катионной потребности (80…100 мгPD/л) и ζ-потенциала (–2,8…–3,1 мВ) отмечены высокие колебания прочностных и жесткостных характеристик готовой продукции – вариабельность значений достигает 11,6 %.

2. Процесс дозревания клея АКД в продукции флютинга и картона-лайнера при использовании системы удержания более стабильный.

Список литературы

1. Блинушова О.И., Дулькин Д.А., Ковернинский И.Н. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена // Химия растительного сырья, 2008. №1, с. 131–138.

2. Hensema E.R., Mears A.R., Weiler A., Sizing and Injek Printing of Eurppean Multi purpose Office Paper, Advancing Papermaking, October 22-24, Frankfurt, Germany.

3. Meixner M.A. New Internal Sizing Technology for Precision Converted Alkaline Fine Paper, World Pulp and Paper Technology.

4. Brungardt C.L., and Cast J.C., Alkenil-substituted Sizing Agents for Precision Converting Grades of Fine Paper, 1996 TAPPI Papermakers Conference, Philadelphia PA, USA, March, 1996.

УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БУМАГИ И КАРТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ

Я.В. Боркина, В.Л. Флейшер
Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

Представлены результаты оценки упрочняющего и гидрофобизирующего действия модифицированной полиамидной смолы, полученной в промышленных условиях, на бумажные массы.

IMPROVEMENT OF THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PAPER AND CARDBOARD USING A MODIFIED POLYAMIDE RESIN

Ya.V. Borkina, V.L. Fleisher
Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

The evaluation results of the strengthening and hydrophobizing effect of modified polyamide resin exerted on paper masses are presented. This resin was obtained in industrial conditions.

Отличительной особенностью бумаги и картона из макулатурного сырья являются невысокие физико-механические свойства [1]. Для повышения качества макулатурных видов бумаги и картона широко применяются химические вспомогательные вещества (ХВВ) [2], в первую очередь, позволяющие улучшить физико-механические свойства (крахмал в т.ч. модифицированный; полиакриламид и поливиниловый спирт; амфотерные полимерные смолы; стирол-акрилатная дисперсия; мочевино- и меламиноформальдегидные смолы; полиамидоаминоэпихлоргидриновые смолы). Однако использование ХВВ с различным функциональным действием неразрывно связано с проблемой их сочетаемости. Перспективным решением указанной проблемы, на наш взгляд, является применение при производстве макулатурных видов бумаги и картона ХВВ с упрочняющим и гидрофобизирующим действием, в частности, модифицированной полиамидной смолы [3].

Модифицированная полиамидная смола представляет собой 12,5 % водный раствор частично нейтрализованного продукта модифицирования полиаминоамидов на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина малеинизированной канифолью. Опытно-промышленная партия модифицированной полиамидной смолы произведена на оборудовании ООО «ПромХимТехнологии».

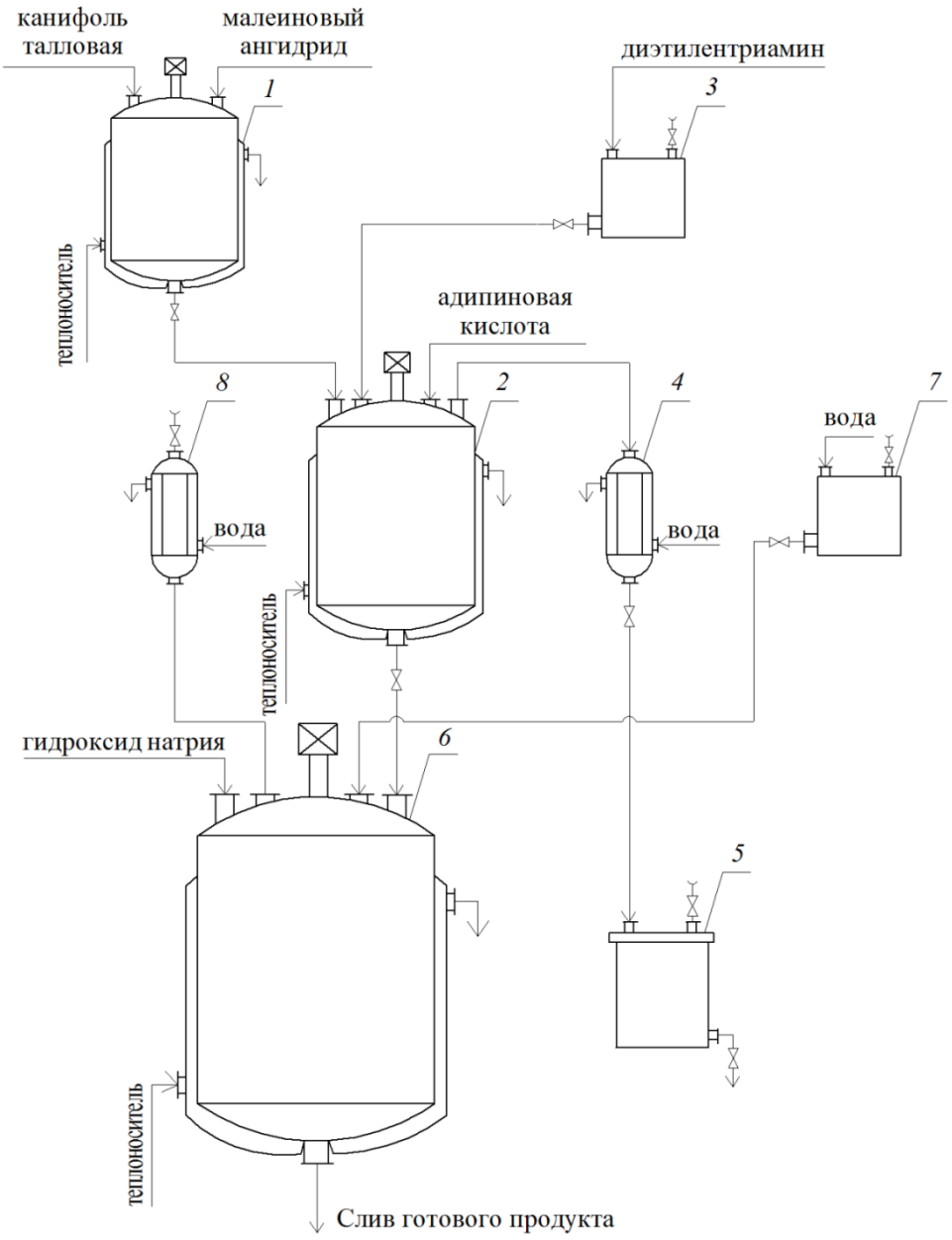


Рис. 1. Технологическая схема производства модифицированной полиамидной смолы: *1*, *2* – реактор; *3*, *7* – мерник; *4*, *8* – теплообменник; *5* – сборник конденсата; *6* – реактор-нейтрализатор

Получение малеинизированной канифоли осуществляли в реакторе *1* (рис. 1), в который загружали 142,2 кг предварительно измельченной талловой канифоли и нагревали до полного расплавления. После этого включали перемешивающее устройство и при температуре канифоли 140…150 °С порциями добавляли 4,5 кг малеинового ангидрида. После введения всего

количества модифицирующего агента температуру реакционной массы повышали до 180…190°С. Процесс проводили при непрерывном перемешивании в течение 3 ч.

Одновременно с процессом модифицирования канифоли осуществляли получение полиаминоамидов. Для этого в реактор *2* из мерника *3* вливали 102,8 л (97,7 кг) диэтилентриамина, включали перемешивающее устройство и порциями загружали 139,4 кг адипиновой кислоты. После чего реакционную массу нагревали до температуры 150…160 °С и проводили поликонденсацию мономеров в течение 2…3 ч до достижения кислотного числа полиаминоамидов не менее 76,7 мг КОН/г. Пары воды, образовавшейся в процессе, из реактора *2* поступали в теплообменник *4* и конденсировались. Конденсат собирался в сборнике *5*.

Не прекращая перемешивания и не понижая температуры полиаминоамидов, по утепленному трубопроводу из реактора *1* в реактор *2* сливали малеинизированную канифоль. Взаимодействие полимера с малеинизированной канифолью осуществляли при температуре 150…160 °С до кислотного числа реакционной массы не менее 79,8 мг КОН/г. Выделяющиеся пары воды выводились из реактора *2*, конденсат после теплообменника *4* собирался в сборнике *5*.

Параллельно стадии модифицирования полимера в реакторе-нейтрализаторе *6* готовили 5 %-ный раствор гидроксида натрия. Для этого реактор *6* наполняли водой в количестве 70,8 л из мерника *7*, включали мешалку и порциями вводили 3,6 кг гидроксида натрия.

Реакционную массу из реактора *2* постепенно при непрерывном перемешивании вводили в реактор-нейтрализатор *6*, в котором находился предварительно приготовленный 5 %-ный раствор щелочи. Процесс нейтрализации продукта модифицирования полиаминоамидов малеинизированной канифолью осуществляли при температуре 90…98 °С и непрерывном перемешивании в течение 1,5 ч. Испаряющаяся при этом вода после конденсации в теплообменнике *8* возвращалась в систему (реактор *6*). Окончание процесса нейтрализации контролировали путем растворения образца продукта в воде. Процесс нейтрализации считали законченным, если образец смолы растворялся в воде без осадка.

По окончании стадии нейтрализации реакционную смесь охлаждали до температуры 75…80 °С и проводили разведение продукта водой при непрерывном перемешивании в течение 0,5 ч. Для этого в реактор *6* из мерника *7* при непрерывном перемешивании порциями вливали 2377,6 кг пред-

варительно нагретой до 60…70 °С воды. Полученный продукт – раствор полиамидной смолы, модифицированной малеинизированной канифолью, – самотеком сливали в сборник готового продукта.

Была получена опытно-промышленная партия модифицированной полиамидной смолы со следующими физико-химическими показателями: внешний вид – прозрачный раствор желтого цвета; массовая доля сухих веществ – 12,5 %; водородный показатель при 20 °С – 8,8; условная вязкость при 20°С – 11,6 с; кислотное число расплава – 23,0 мг КОН/г. Указанные показатели полностью соответствовали требованиям нормативно-технической документации.

Функциональное действие модифицированной полиамидной смолы оценивали, сравнивая прочностные и гидрофобные свойства образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из макулатуры марки МС-5Б с ее использованием, с таковыми образцов бумаги, изготовленных с использованием импортных ХВВ, наиболее часто применяющихся на целлюлозно-бумажных предприятиях Республики Беларусь, – канифольной дисперсии Fennosize RS KN 12A (гидрофобизирующее вещество) и катионного крахмала Hi-Cat 5283A (упрочняющее). Подготовку волокнистой суспензии осуществляли путем роспуска макулатуры в дезинтеграторе марки БМ-3 с последующим размолом дезинтегрированной массы в лабораторном ролле (ISO 5264-1) до степени помола волокон 40°ШР. Степень помола определяли на аппарате СР-2Т по ГОСТ 14363.4-89. ХВВ (рабочая концентрация растворов – 1,0 %) вводили в волокнистые суспензии в количестве 0,14…1,0 % от абсолютно сухого вещества (а. с. в.). После введения модифицированной полиамидной смолы и импортной канифольной дисперсии в бумажные массы добавляли полиоксихлорид алюминия (1,76 г/л в ед. Al_2O_3) до достижения значений pH среды, равных 6,5…7,2. Измерение pH бумажных масс осуществляли с использованием pH-метра HANNA PH 212 (Hanna Instruments, Германия) с комбинированным стеклянным электродом. Образцы бумаги (элементарные слои картона) массоемкостью 80 г/м^2 изготавливали на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Haage, Германия). Дополнительную термообработку полученных образцов бумаги при температуре 125 °С осуществляли с помощью скоростной сушки LABTECH SD24E (Labtech Instruments Inc., Канада). Перед определением гидрофобных и физико-механических свойств полученных образцов бумаги их подвергали кондиционированию до равновесной влажности по ГОСТ 13523-78. Гидрофобность образцов бумаги характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании (метод Кобба), которую определяли согласно

ГОСТ 12605-97 (ИСО 535-91), продолжительность испытания составляла 30 с. Физико-механические свойства образцов бумаги характеризовали разрушающим усилием в сухом состоянии и разрывной длиной, которые определяли согласно ГОСТ 13525.1–79.

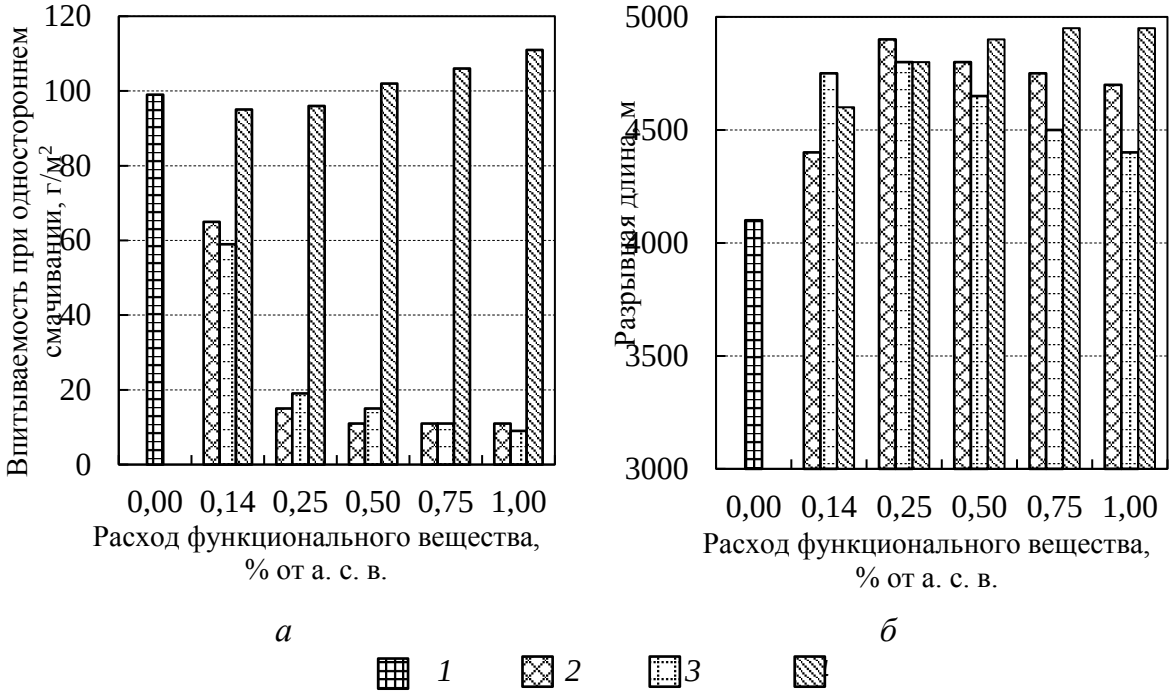


Рис. 2. Впитываемость при одностороннем смачивании (*а*), разрушающее усилие в сухом состоянии (*б*) и разрывная длина (*в*) образцов бумаги, изготовленных из макулатуры без использования ХВВ (*1*) и с использованием: *2* –модифицированной полиамидной смолы; *3* – проклеивающего вещества Fennosize RS KN 12A; *4* – упрочняющего вещества Hi-Cat 5283A

Установлено, что введение модифицированной полиамидной смолы в количестве 0,14 % от а. с. в. в макулатурную суспензию позволило снизить впитываемость образцов бумаги (рис. 2,*а*) от 99 до 65 г/м^2 (на 34,3 %) и увеличить их разрывную длину (рис. 2,*б*) от 4100 до 4400 м (на 7,3 %) по сравнению с образцами бумаги, изготовленными без использования ХВВ. Увеличение количества модифицированной полиамидной смолы в бумажных массах до 0,25 % от а. с. в. привело к резкому снижению впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги до 15 г/м^2 (на 76,92%) и увеличению разрывной длины до 4900 м (на 11,3 %), что на 84,8; 44,2 и 19,5% выше гидрофобности и прочности образцов бумаги, изготовленных без использования ХВВ соответственно. Гидрофобные и прочностные свойства

образцов бумаги при увеличении количества модифицированной полиамидной смолы в бумажных массах до 1 % от а.с.в. незначительно снизились: впитываемость при одностороннем смачивании – до 11 г/м^2 (на 26,7 %), разрывная длина – до 4700 м (на 4,1 %). Независимо от снижения прочности образцов бумаги при увеличении количества смолы в бумажных массах их разрушающее усилие в сухом состоянии и разрывная длина выше таковых образцов бумаги, изготовленных без использования ХВВ, на 27,9 и 14,6 % соответственно.

Использование импортной канифольной дисперсии в количестве 0,14…1,0 % от а. с. в. при изготовлении образцов бумаги из макулатуры привело к снижению их впитываемости при одностороннем смачивании (рис. 2,*а*) от 99 до 59 –11 г/м^2 (на 40,4…88,9 %).

При увеличении количества катионного крахмала в бумажных массах от 0,14 до 1,0 % от а. с. в. впитываемость при одностороннем смачивании (рис. 2,*а*), разрывная длина (рис. 2,*б*) образцов бумаги увеличились от 95 до 111 г/м^2 (на 16,8 %), от 4600 до 4950 м (на 7,6 %) соответственно, т.е. использование катионного крахмала при изготовлении образцов бумаги позволило повысить прочность бумаги на 12,2…27,9 %.

Таким образом, гидрофобность и прочность образцов бумаги, изготовленных с использованием 0,25 % от а. с. в. модифицированной полиамидной смолы, соответствуют гидрофобности образцов бумаги, изготовленных с использованием 0,50 % от а. с. в. импортной канифольной дисперсии, и прочности образцов бумаги, изготовленных с использованием 0,50 % от а.с.в. катионного крахмала, что обусловливает целесообразность использования модифицированной полиамидной смолы при изготовлении образцов бумаги (элементарных слоев картона) из макулатуры в качестве упрочняющего вещества.

Список литературы

1. Кулешов А.В., Смолин А.С. Бумагообразующие свойства вторичных растительных волокон // Химия растительного сырья. 2008. № 2. С. 109–112.

2. Хованский В.В., Дубовый В.К., Кейзер П.М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб.: СПбГТУРП, 2013. 151 с.

3. Флейшер В.Л., Боркина Я.В. Канифольная композиция с гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу // Труды БГТУ. Серия 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 1. С. 131–137.

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНОПЛИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Ю. Вититнев, В.А. Кожухов, Ю.Д. Алашкевич, Н.В. Каретникова, И.А. Воронин
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

В настоящей работе представлены предварительные результаты исследований, направленных на комплексное использование стебля технической конопли в качестве сырья для получения целлюлозно-бумажных материалов.

COMPLEX USE OF TECHNICAL HEMP IN OBTAINING PULP AND PAPER MATERIALS

A.Yu. Vititnev, V.A. Kozhukhov, Yu.D. Alashkevich, N.V. Karetnikova, I.A. Voronin
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

This paper presents preliminary results of research aimed at the integrated use of the technical hemp stem as a raw material for the production of pulp and paper materials.

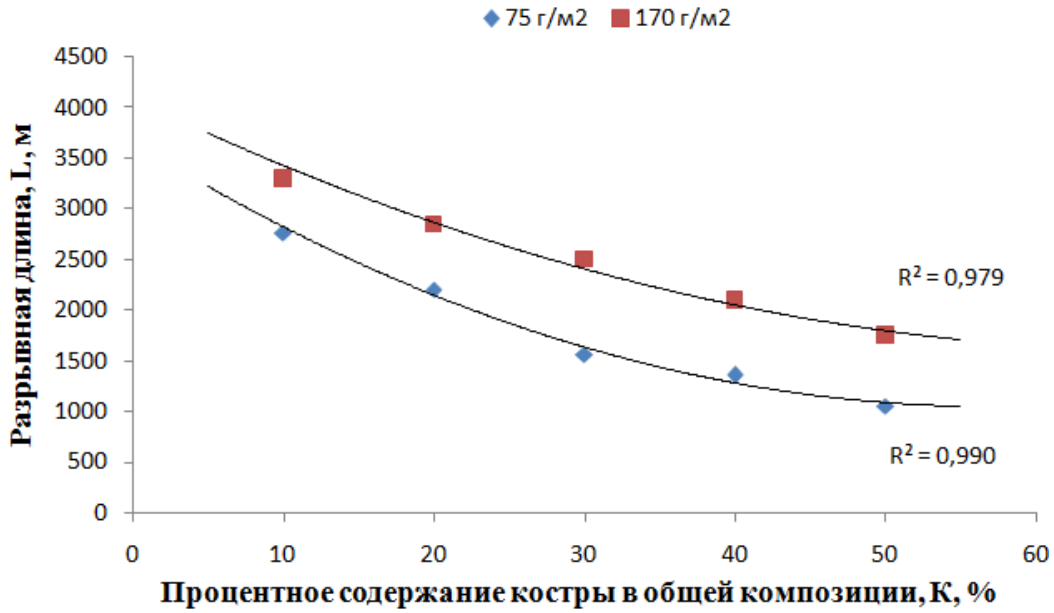
Традиционная технология получения бумаги и картона, предполагает вырубку лесов, и использование древесины в качестве исходного сырья. На сегодняшний день единственным решением при получении бумаги и картона, является технологический этап предварительной химической обработки щепы для обеспечения условий и возможности подготовки волокнистого полуфабриката с требуемыми характеристиками в процессе дальнейшей его обработки, обеспечивающими необходимые физико-механические свойства готовой продукции. Процессы химической обработки сырья сопровождаются образованием опасных выбросов и загрязнением окружающей среды. Соответственно требуются научные подходы при разработке и совершенствовании технологии получения бумаги и картона из альтернативных источников сырья, не требующих химической обработки. Наиболее перспективным таким сырьем является техническая конопля, с продуктивностью на единицу площади в 4 раза больше, чем лесных насаждений. В работах [1, 2] установлено, что внешнее волокно стебля технической конопли содержит целлюлозы до 70 %, внутренняя часть (костра) до 45 %, при этом лигнина, соответственно 5…6 % и 17…20 %, что предполагает возможность использования стебля технической конопли в качестве сырья для производства целлюлозно-бумажной продукции.

В качестве исследуемого сырья использовали стебель сельскохозяйственной технической конопли (однодомные сорта Омегадар 1 и Мария), выращиваемой в Ермаковском районе Красноярского края. Сырье использовалось сельскохозяйственного потребительского смешанного кооператива «Хэмп и Ко».

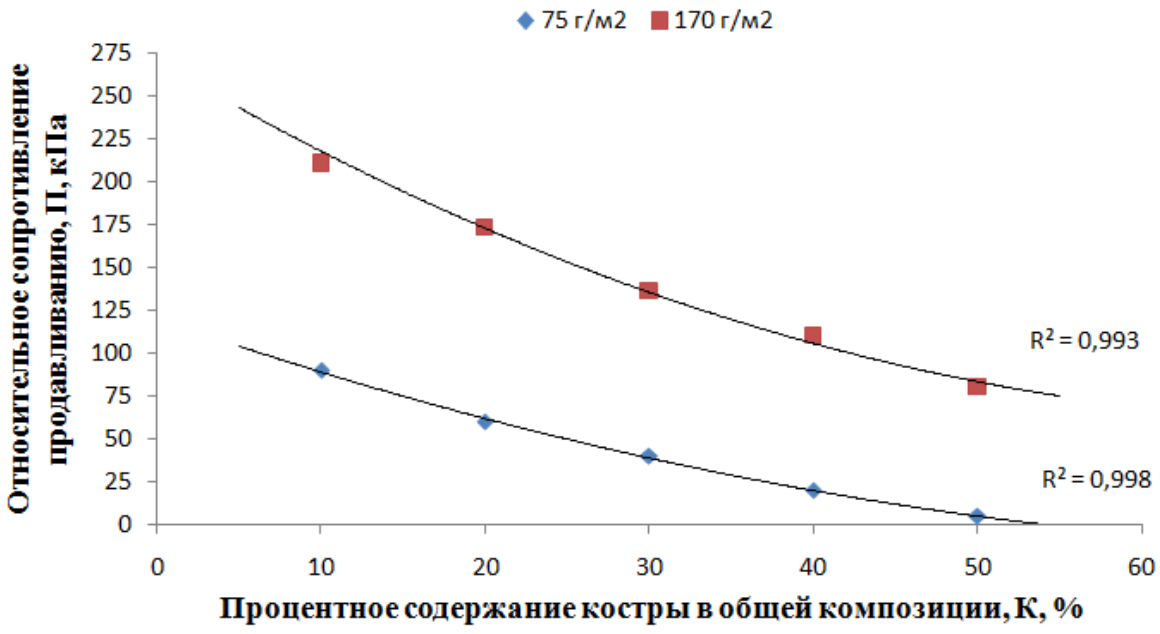
Ввиду отличия химического состава и строения внешней и внутренней части стебля на базе кафедры МАПТ СибГУ им. М.Ф. Решетнева производилось его предварительное разделение на внешнее волокно и кострy. Внешнее волокно подвергалось предварительному измельчению в сухом состоянии для последующей термомеханической подготовки волокнистого полуфабриката в дисковой мельнице. Процесс размола внешнего волокна (степень помола 6…7 °ШР) осуществлялся в полупромышленной дисковой мельнице при низкой концентрации волокнистой массы 2,5 %, рабочем зазоре между размалывающими дисками 0,1 мм, частоте вращения ротора 2000 об/мин. Костра подвергалась предварительному замачиванию, кратковременной термогидролитической обработке (T = 130 °С, t = 5 мин), измельчению и аналогичному дальнейшему процессу размола волокнистого полуфабриката в дисковой мельнице. После предварительной подготовки (степень помола 7…8 °ШР) в аналогичных условиях, за исключением концентрации массы 3 %, осуществлялся процесс размола полуфабриката.

В ходе предварительных исследований, было установлено, что волокнистый полуфабрикат из костры, обладает недостаточными прочностными характеристиками для получения целлюлозно-бумажной продукции. С целью определения возможности использования стебля конопли в качестве сырья при получении бумаги и установления влияния на ее физико-механические свойства при добавлении волокнистого полуфабриката, подготовленного из костры, изготавливались бумажные отливки (без дополнительных связующих и проклеивающих компонентов) и производилась последующая оценка их физико-механических показателей, по общепринятым стандартам [3, 4]. При получении отливок составлялась композиция из полуфабриката костры (степень помола 80 °ШР) и полуфабрикат из внешней части стебля (пеньки) (степень помола 50 °ШР), обеспечивающий разрывную длину (при массе бумаги 75 г/м^2– 3670 м, 170 г/м^2– 4240 м) и относительное сопротивление продавливанию (при массе бумаги 75 г/м^2– 96 кПа, 170 г/м^2– 238 кПа).

На рис. 1 представлены зависимости физико-механических свойств бумажных отливок от процентного содержания костры в общей композиции волокнистого полуфабриката.



а



б

Рис. 1. Влияние процентного содержания костры в основной композиции волокнистого полуфабриката на физико-механические свойства отливок:
а – разрывная длина; *б* – относительное сопротивление продавливанию

Анализируя зависимости на рис. 1, видно, что при добавлении в композицию волокон полуфабриката из костры снижаются значения показателей физико-механических свойств бумажных отливок, при этом тенденция

изменения для различной массы отливок идентична. Ввиду этого ограничивается доля использования волокон костры в общей массе полуфабриката до 20…30 %, получая продукцию, в соответствие ГОСТ 8273–75 [5]. Однако, возникает необходимость эффективной переработки доли неиспользованной костры, в том числе, для применения в различных отраслях промышленности. Исследования, направленные на это, активно проводятся на кафедре МАПТ СибГУ им. М.Ф. Решетнева.

Полученные результаты предварительных экспериментальных исследований подтверждают возможность эффективной подготовки волокнистого полуфабриката из пеньки технической конопли термомеханическим способом без предварительной химической обработки, а также использования ее в качестве альтернативного сырья для изготовления упаковочных видов бумаги и картона. Термомеханическая подготовка волокнистого полуфабриката из костры без стадии химической обработки позволяет использовать данный вид полуфабриката в основной композиции бумаги и картона преимущественно в качестве наполнителя для придания специальных свойств.

Список литературы

1. Чурсина Л.А., Лялина Н.П., Шудрик И.В. Проблемы и перспективы получения целлюлозы из безнаркотической конопли. URL: http://www.rusnauka.com/SND/Agricole/4_chursina.doc.htm (дата обращения: 08.05.2023).

2. Каретникова Н.В. Пероксидная целлюлоза из конопли // Решетневские чтения материалы XXVI Международной научно-практической конференции, посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева. Том Часть 1. Красноярск, 2022. С. 820-822.

3. ГОСТ 13525.1–79. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении. М: Стандартинформ, 2007. 5 с.

4. ГОСТ Р ИСО 2758–2017. Бумага. Метод определения сопротивления продавливанию. М: Стандартинформ, 2017. 16 с.

5. ГОСТ Р ИСО 2758–2017. Бумага оберточная. Технические условия. М: ИПК Издательство стандартов, 1998. 7 с.

ВЛИЯНИЕ РИСУНКА КОМБИНИРОВАННОЙ ГАРНИТУРЫ ДИСКОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ГОТОВЫХ БУМАЖНЫХ ОТЛИВОК

А.А. Петрова, И.А. Воронин, Ю.Д. Алашкевич
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

В данной статье рассматривается влияние рисунка комбинированной гарнитуры дисковой мельницы с использованием конической полости размола на физико-механические показатели готовых бумажных отливок.

INFLUENCE OF THE PATTERN OF THE COMBINED SET OF THE DISC MILL ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL INDICATORS OF FINISHED PAPER HANDSHEETS

A.A. Petrova, I.A. Voronin, Yu.D. Alashkevich
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

This article discusses the influence of the design of the combined grinding set of a disk mill using a conical grinding cavity on the physical and mechanical properties of finished paper handsheets.

Процесс размола волокнистых полуфабрикатов является одним из самых энергоемких в целлюлозно-бумажном производстве. На данном этапе волокна подвергаются обработке, чтобы обеспечить высокую прочность и связность бумажного листа. Улучшение качества продукции может привести к увеличению ее долговечности, а оптимизация процесса производства поможет снизить расходы на энергетические ресурсы, что, в свою очередь, положительно скажется на экологии. Постоянное совершенствование технологий производства и использование более эффективных методов размола волокнистых полуфабрикатов является важным фактором для достижения высокого качества продукции и улучшения экологической ситуации в регионе.

В ходе исследований была использована комбинированная гарнитура дисковой мельницы, спроектированная на кафедре МАПТ Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева [1]. Размол проводился на гарнитуре, собранной в коническом исполнении. Для сравнения использовались рисунки ножевой поверхности с прямолинейными однонаправленными и прямолинейными разнонаправленными ножами (рис. 1).

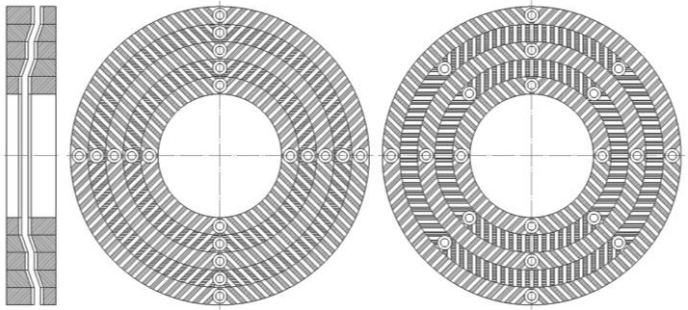


Рис. 1. Комбинированная гарнитура дисковой мельницы: *а* – коническая полость размола (диаметральное сечение); *б* – прямолинейные однонаправленные ножи (вид сверху); *в* – прямолинейные разнонаправленные ножи (вид сверху)

Размол производился на полупромышленной дисковой мельнице МД при межножевом зазоре 0,2 мм, частоте вращения ротора 2000 об/мин, концентрации волокнистой массы 2 %. В качестве сырья использовалась беленая сульфатная хвойная целлюлоза с начальной степенью помола 12 °ШР производства ОАО «Группа «Илим» г. Братск.

Для исследования влияния рисунка ножевой поверхности на процесс размола, в данной работе, были определены отдельные бумагообразующие показатели обработанной массы такие как степень помола волокнистой массы, длина волокна и водоудерживающая способность.

На рис. 2 представлен график зависимости степени помола волокнистой массы от времени размола. Как видно из рисунка качественные зависимости для обоих рисунков ножевой поверхности имеют схожий близкий к линейному характер, однако для рисунка гарнитуры с разнонаправленными прямолинейными ножами потребовалось большее количество времени размола до достижения степени помола 75 °ШР, что требует больших энергетических затрат.

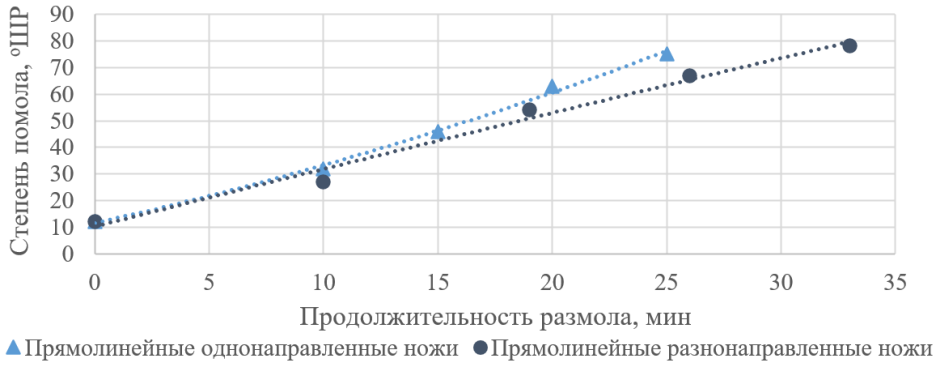


Рис. 2. График зависимости степени помола волокнистой массы от продолжительности размола

На рис. 3 представлен график зависимости длины волокна от степени помола волокнистой массы. Из графика видно, что при использовании комбинированной гарнитуры с разнонаправленными прямолинейными ножами процесс размола носит характер рубки и длина волокон резко уменьшается при достижении степени помола 25 °ШР, при дальнейшем размоле до 75 °ШР снижение показателя длины волокна сохраняется.

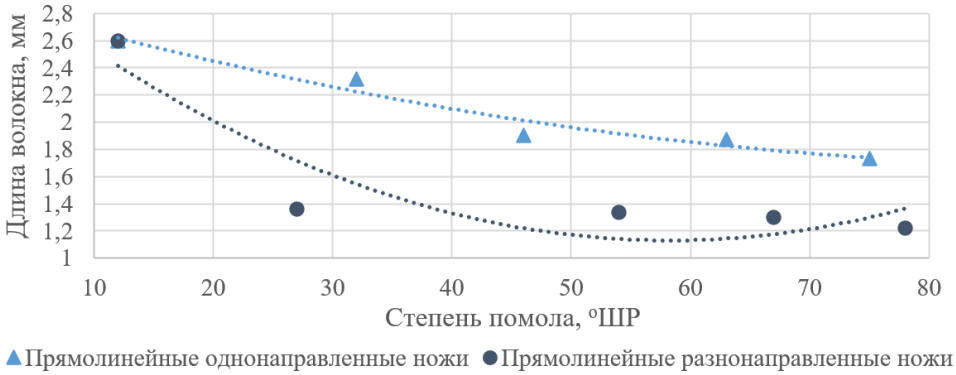


Рис. 3. График зависимости длины волокна от степени помола волокнистой массы

На рис. 4 представлена зависимость водоудерживающей способности от степени помола волокнистой массы. Как видно из рисунка в обоих случаях значение водоудерживающей способности повышается с ростом степени помола до 75 °ШР, а большее количественное значение носит зависимость для гарнитуры с однонаправленными прямолинейными ножами. В обоих случаях зависимости имеют схожий параболический характер.

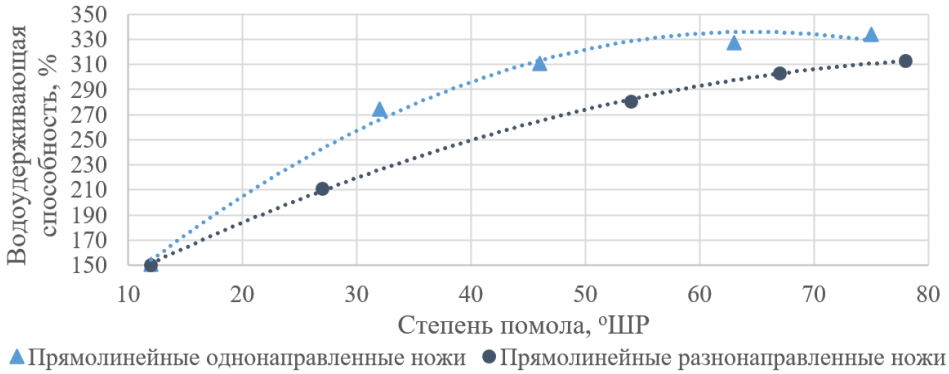


Рис. 4. График зависимости водоудерживающей способности от степени помола волокнистой массы

На рис. 5 представлена зависимость разрывной длины от степени помола волокнистой массы. Как видно из рисунка, для обеих конструкций гарнитуры наблюдается повышение значения разрывной длины при размоле до

65 °ШР, при этом зависимость для гарнитуры с разнонаправленными прямолинейными ножами имеет большие количественные значения, а характер зависимости в обоих случаях имеет параболический характер.

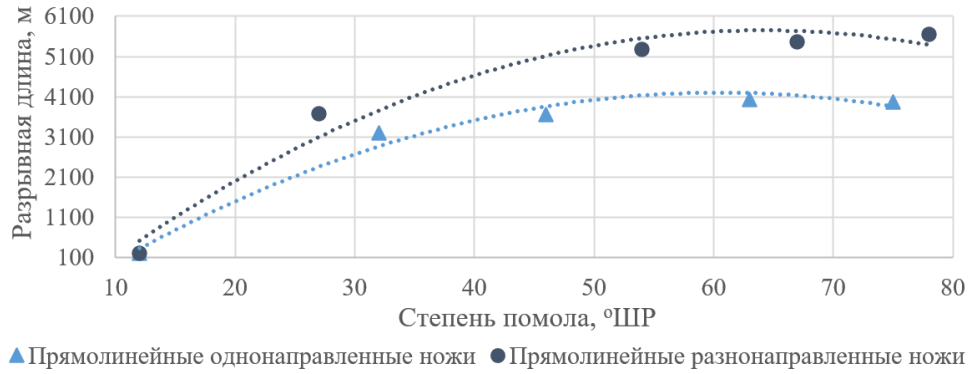


Рис. 5. График зависимости разрывной длины от степени помола волокнистой массы

На рис. 6 представлена зависимость сопротивления продавливанию от степени помола волокнистой массы. Из рисунка видно, что, с ростом степени помола волокнистой массы до 60 °ШР, значения сопротивления продавливанию повышаются в обоих случаях, а зависимости носят близкий друг к другу параболический характер. Повышение степени помола выше 60 °ШР приводит к снижению показателя сопротивления продавливанию в обоих случаях.

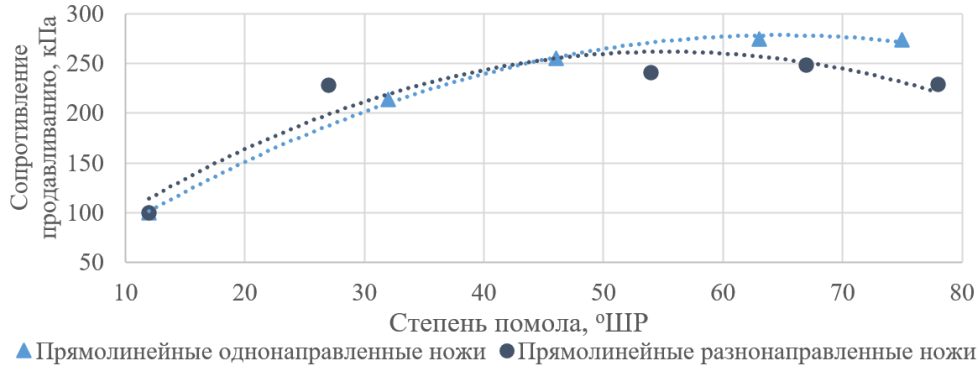


Рис. 6. График зависимости сопротивления продавливанию от степени помола волокнистой массы

На рис. 7 представлена зависимость сопротивления раздиранию от степени помола волокнистой массы. Можно отметить, что в обоих случаях зависимости носят схожий параболический характер. При использовании гарнитуры с однонаправленными прямолинейными ножами повышение показателя сопротивления раздиранию повышается с ростом степени помола волокнистой массы до 60 °ШР, при дальнейшем повышении степени помола

данный показатель начинает снижаться. В случае с разнонаправленными прямолинейными ножами снижение показателя происходит уже после достижения 45 °ШР и продолжает снижаться до конца размола.

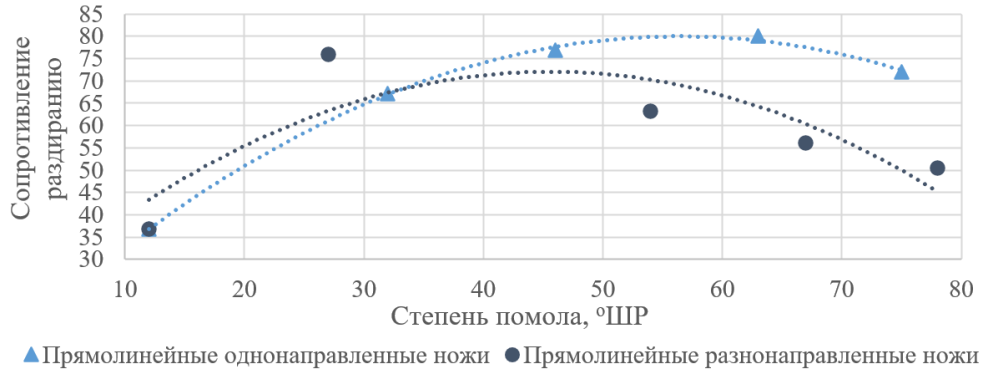


Рис. 7. График зависимости сопротивления раздиранию от степени помола волокнистой массы

Определение физико-механических характеристик готовых бумажных отливок проводилось в соответствии с ГОСТ ИСО 1924-1–96, ГОСТ 13525.8–86, ГОСТ 13525.3–97 [2-4].

Таким образом, были исследованы отдельные бумагообразующие свойства волокнистой массы и физико-механические характеристики полученных бумажных отливок при размоле волокнистых полуфабрикатов с использованием комбинированной конструкции гарнитуры, собранной в коническом исполнении, с прямолинейными однонаправленными и прямолинейными разнонаправленными ножами. Выяснилось, что прирост степени помола волокнистой массы для гарнитуры с разнонаправленными прямолинейными ножами до 75 °ШР требует большего количества времени, что увеличивает энергозатраты на процесс размола.

Показатель длины волокна имеет большие значения для гарнитуры с однонаправленными прямолинейными ножами и с ростом степени помола до 75 °ШР уменьшается на 0,5 мм меньше, чем для гарнитуры с разнонаправленными ножами, для которой снижение показателя длины волокна наблюдается на протяжении всего времени размола с 25 °ШР до 75 °ШР.

При исследовании водоудерживающей способности выяснилось, что для обеих конструкций зависимости носят схожий параболический характер и повышение показателя сохраняется с ростом степени помола до 75 °ШР, большее количественное значение имеет гарнитура с однонаправленными прямолинейными ножами.

При исследовании физико-механических характеристик готовых бумажных отливок выяснилось, что большее количественное значение показателя разрывной длины имеет гарнитура с разнонаправленными прямолинейными ножами. Для обеих конструкций гарнитуры повышение данного показателя наблюдается с ростом степени помола до 65 °ШР, зависимости носят параболический характер.

Показатель сопротивления продавливанию при использовании гарнитуры с однонаправленными прямолинейными ножами имеет значение выше при достижении степени помола волокнистой массы 50 °ШР и продолжает увеличиваться до окончания размола. При использовании гарнитуры с разнонаправленными прямолинейными ножами значение показателя снижается при росте степени помола выше 50 °ШР.

Значения показателя сопротивления раздиранию повышаются с ростом степени помола до 55 °ШР для гарнитуры с однонаправленными прямолинейными ножами и до 45 °ШР с разнонаправленными ножами. В обоих случаях при дальнейшем росте степени помола показатель сопротивления раздиранию снижается, а зависимости носят параболический характер.

Список литературы

1. Патент № 2314380 C1 Российская Федерация, МПК D21D 1/30, B02C 7/12. Размалывающая гарнитура дисковой мельницы: № 2006121708/12: заявл. 19.06.2006: опубл. 10.01.2008 / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, М. А. Карбышев [и др.]; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский государственный технологический университет".

2. ГОСТ ИСО 1924-1–96. Бумага и картон. Определение прочности при растяжении. Ч. 1. Метод нагружения с постоянной скоростью. Взамен ГОСТ 13525.1–79. Введ. 01.01.2000. Минск: Изд-во стандартов, 2000. 10 с.

3. ГОСТ 13525.8–86. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Метод определения сопротивления продавливанию. Взамен ГОСТ 13525.8–78, ГОСТ 13648.7–78. Введ. 1988–01–01. М.: Стандартинформ, 2007. 6 с.

4. ГОСТ 13525.3–97. Полуфабрикаты волокнистые и бумага. Метод определения сопротивления раздиранию (метод Эльмендорфа). Взамен ГОСТ 13525.3–78. Введ. 30.06.2001. М.: Стандартинформ, 2007. 8 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОТЕХНОЛОГИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А.В. Канарский[1], А.Р. Галиева[1], В.М. Гематдинова[1], А.И. Зиатдинов[1], Р.А. Иксанов[1], З.А. Канарская[1], Е.В. Крякунова[1], Р.Ю. Лукьянченко[1], Л.А. Мингазова[1], Д.А. Самусик[1], И.А. Хусаинов[1], И.В.Кручина-Богданов[2], Е.В. Белкина[3]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
[2]ООО «АМТ», Санкт-Петербург, Россия
[3]ООО «Прикамский картон», Пермь, Россия

Представлены результаты исследований по переработке вторичных ресурсов целлюлозно-бумажного производства с использованием микроорганизмов и ферментов. Показана возможность получения биопрепаратов сельскохозяйственного назначения: кормовых добавок, адсорбентов микотоксинов

BIOTECHNOLOGICAL PROCESSING OF SECONDARY RESOURCES OF PULP AND PAPER PRODUCTION

A.V. Kanarsky[1], A.R. Galieva[1], V.M. Gematdinova[1], A.I. Ziatdinov[1], R.A. Iksanov[1], Z.A. Kanarskaya[1], E.V. Kryakunova[1], R.Y. Lukyanchenko[1], L.A. Mingazova[1], D.A. Samusik[1], I.A. Khusainov[1], I.V. Kruchina-Bogdanov[2], E.V. Belkina[3]

[1]Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
[2]OOO "AMT", St. Petersburg, Russia
[3]OOO "Prikamskiy karton", Perm, Russia

The article focuses on the processing of pulp and paper production secondary resources using microorganisms and enzymes. The authors propose to obtain such agricultural bioproducts as feed additives and mycotoxin adsorbents.

Развитие биологии с середины XX столетия привело к глубочайшим переменам не только в структуре научного знания, но и в его приложении к удовлетворению потребностей человека. Совершенно иное качество биотехнологических процессов и получаемых с их помощью продуктов обеспечивается использованием разнообразных принципов биохимии, молекулярной генетики, клеточной и молекулярной биологии, нашедших применение в производстве. Развитие традиционных направлений, дающих значительный экономический эффект, сопровождается развитием и появлением нанобиотехнологий, которые уже сегодня помогают решать ряд проблем прак-

тического характера и всё смелее входят в нашу жизнь как важнейший элемент общечеловеческой культуры. Сегодня биотехнология – это наука, промышленность и многомиллиардный бизнес. Единственное направление, которое Организация объединенных наций официально признала технологией XXI века, – биотехнология.

Биотехнологические методы способствуют разработке экономически обоснованных и технологически продуманных процессов в целлюлозно-бумажной промышленности. Биотехнология повышает экономическую эффективность, разрабатывает экологически приемлемые процессы и улучшает качество продукции.

Биотехнические методы потенциально могут заметно улучшить традиционные процессы производства целлюлозы и бумаги благодаря их специфичности и экологическим преимуществам. Несмотря на значительные достижения применения биотехнологии в области здравоохранения, сельского хозяйства и текстильной промышленности, применение биокатализаторов в лесной промышленности развивается медленно. Это связано с несколькими факторами: более низкой добавленной стоимостью продукции в лесной промышленности, зачастую еще более высокими затратами на биокатализаторы и общим отсутствием биотехнического опыта в этой области.

В связи с потенциалом биотехнических методов в целлюлозно-бумажной промышленности учеными и инженерами ведется активный поиск новых микроорганизмов и биокатализаторов. Особенно интересны организмы, которые могут избирательно модифицировать отдельные компоненты древесины (прежде всего лигнин и экстрактивные вещества), и специфические ферменты, действующие на различные компоненты древесины в технологических условиях. В связи с пригодностью волокнистого сырья для биотехнологических преобразований изучен и разработан ряд процессов, основанных на биоконверсиях целыми микробными клетками или ферментативных модификациях, вплоть до пилотного или промышленного производства. Эти биоконверсии направлены на улучшение качества сырья и процессов обработки, механического и химического способа получения целлюлозы и производства бумаги.

Вторичные ресурсы переработки растительного сырья можно вполне назвать не дополнительными ресурсами для биотехнологии, а основными биоресурсами. Их применение связано с комплексной переработкой растительного сырья, снижением антропогенной нагрузки на окружающую среду. Источниками вторичных ресурсов являются перерабатывающие производства лесного и агропромышленного комплекса, пищевой, химической

и легкой промышленностей. Привлекательными вторичными ресурсами для биотехнологии являются щелока, получаемые при делигнификации однолетнего и многолетнего растительного сырья при получении целлюлозы.

Сульфитные щелока традиционно используются в качестве питательных сред для продуцентов, синтезирующих этанол и кормовой белок. Однако из-за экологических проблем технология производства целлюлозы сульфитным способом утрачивает свое значение. Развитие технологии производства целлюлозы сосредоточилось на бисульфитных и нейтрально-сульфитных способах делигнификации растительного сырья. К сожалению, щелока этих производств, содержащие доступные углеводы для жизнедеятельности микроорганизмов, биотехнологически не перерабатываются. Следует заметить, что отсутствие биотехнологических производств, перерабатывающих микробиологическим способом дешевые источники углерода (каковыми являются щелока) в биопродукты, отрицательно сказывается на развитии сельского хозяйства. Сегодня для сельского хозяйства необходимы отечественные биопродукты, стимулирующие рост животных и сохранение их здоровья: кормовой белок, ферментные препараты, аминокислоты, витамины, адсорбенты микотоксинов (полисахариды и лигнин).

Авторами представлены результаты исследований комплексной переработки сульфитных, бисульфитных и нейтрально-сульфитных щелоков на биопродукты для сельского хозяйства.

При биохимической переработке щелоков и гидролизатов клетчатки возникают проблемы, связанные с углеводным составом. Рассмотренные выше щелока содержат не только простые сахара, но и фрагменты олигосахаридов. Большинство микроорганизмов, используемых в микробиологической технологии, не усваивают олигосахара и тем более не обладают способностью ассимилировать полисахариды. Поэтому олигомеры углеводов просто теряются как субстраты для производства биопродуктов, поступая при этом в сточные воды заводов биопроизводств.

Для повышения экономической эффективности биопроизводства проводят инверсию олигомеров, превращая их в простые сахара. Проведенные исследования показывают, что более перспективным методом повышения эффективности использования олигомеров является подбор микроорганизмов продуцентов, способных ассимилировать наряду с простыми сахарами и олигомерные углеводы. Скрининг подобных микроорганизмов позволяет использовать в качестве субстратов не только щелока, но и гидролизаты (ферментализаты) клетчатки, получаемые ферментативной обработкой, волокнистые вторичные ресурсы целлюлозно-бумажной промышленности.

Целесообразной предварительной подготовкой целлюлозо- и пентозосодержащего растительного сырья является ферментативный гидролиз целлюлозы в суспензии лигноцеллюлозного сырья.

Рекомендуется проводить механическую и физическую предварительную подготовку сырья, которые способствуют увеличению размеров пор и доступной площади поверхности для ферментов, а также снижению степени кристаллизации и полимеризации целлюлозы. Эффективность ферментного гидролиза целлюлозы из лигноцеллюлозного сырья авторами достигнута с использованием следующих ферментных препаратов: *Multifect Xylanase* (соотношение целлюлазы к β-глюкозидазе 1:2,0), *Celluclast* (20 *FPU*/г глюкана), *Spezyme CP, GC-220* (15 *FPU*/г глюкана) и *Novozyme 188* (соотношение целлюлазы к β-глюкозидазе 1:1,75-2,00). Установлено, что обработка целлюлозо- и пентозансодержащего растительного сырья ферментами способствует получению общего выхода сахаров не менее 90 % от теоретического как без отделения, так и с отделением лигнина.

На скорость накопления биомассы дрожжей большое влияние оказывает концентрация редуцирующих веществ (РВ) в субстрате. В промышленных условиях при содержании РВ выше 1,8-2.0 % происходит неполная их утилизация и снижается интенсивность роста и размножения дрожжей. Представляет промышленный интерес поиск дрожжей, способных эффективно развиваться при концентрации РВ в сусле 3-5 %. В данном случае следует ожидать повышения производительности аппаратов, сокращения объема сточных вод в производстве кормового продукта. Необходимо отметить, что используемые в экспериментах психрофильные дрожжи могут культивироваться при высоких концентрациях РВ, проявляют галофильность и не требовательны к стерильности среды. Это снижает требования к качеству технологической воды. Показано, что культивирование штаммов дрожжей *Guehomyces pullulans* $КВ_{1-34}$ и *Debaryomyces hansenii* $Н_{4651}$ на питательных средах, приготовленных из промышленных сульфитных щелоков, при концентрации 3,5 % РВ и температуре 20 °С эффективнее культивирования дрожжей рода *Candida* на сульфитных щелоках при концентрации 3,5 % РВ и температуре 36 °С. Установлено, что в анаэробных условиях психрофильные дрожжи сбраживают углеводы до этанола и органических кислот. Однако следует отметить, прежде всего, ферментативную активность психрофильных дрожжей, которые гидролизуют углеводы щелоков до простых сахаров непосредственно при культивировании.

В настоящее время сточные воды целлюлозно-бумажного производства подвергаются биологической очистке с образованием ила, который не

находит полноценного практического применения. Следует заметить, что присутствующие полисахариды в сточных водах, образующихся при получении волокнистых полуфабрикатов, гетерогенны по составу и в основном представлены гемицеллюлозами: олигомерными гексозанами и пентозанами. Известно, что олигомеры эффективно усваиваются микроорганизмами, обладающими целлюлазной и гемицеллюлазной активностями. Достаточно мощной ферментативной активностью по отношению к гемицеллюлозам обладают мицелиальные грибы, в частности рода *Trichoderma,* биомасса которых может быть использована как источник кормового белка и биологически активных веществ, а клеточная стенка – в качестве адсорбента микотоксинов.

Разработана технология микробиологической утилизации полисахаридов в сточных водах производства волокнистых полуфабрикатов из березы и последующая переработка биомассы микроорганизмов на адсорбенты микотоксинов. Выделенная клеточная стенка мицелиального гриба *Trichoderma reesei* М18, выращенного на сточных водах производства волокнистых полуфабрикатов, может быть использована в качестве адсорбента Т-2 токсина. Установлено, что на питательной среде, приготовленной на сточных водах производства бумаги, эффективно культивируются эндофитные и ризосферные бактерии, которые обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к Т-2 микотоксину. Наиболее эффективно Т-2 микотоксин адсорбируется активированными *Agrobacterium radiobacter* 437, *Xanthomonas sp2* и клубеньковыми бактериями *Rhizobium leguminosarum 1082.* Истинная адсорбционная способность биомассы бактерий по отношению к Т-2 микотоксину выше, чем адсорбционная способность дрожжей *Candida scottii* и *Saccharomyces cerevisiae*. Сточные воды производства бумаги авторами рекомендуется использовать в качестве основы питательной среды для культивирования чистых монокультур микроорганизмов с получением внеклеточных полисахаридов.

Показана возможность синтеза молочной кислоты мицеллиальным грибом *Rhizopus oryzae F-1030,* обладающим целлюлазной и гемицеллюлазной активностями. Для синтеза молочной кислоты грибом *R. oryzae F-1030* на питательной среде из сульфитного, бисульфитного и нейтрально-сульфитного щелоков рекомендовано использовать отъемно-доливной способ культивирования. Определено, что при отъемно-доливном способе культивирования *R. oryzae F-1030* на питательной среде из щелоков выход молочной кислоты выше, чем при периодическом культивировании. Видимо, при

периодическом способе в культуральной жидкости накапливаются продукты обмена веществ, снижающие выход молочной кислоты вследствие замедления физиологических процессов в клетках гриба-продуцента.

Разработан ферментативный способ разделения углеводов и лигнина нейтрально-сульфитных щелоков. Образующиеся при этом простые сахара пригодны для синтеза молочной кислоты и кормового белка мицеллиальными грибами и дрожжами. Выделенный из щелоков лигнин проверен в качестве адсорбента микотоксинов и термопластичного наполнителя в древесноволокнистых пластиках.

Установлено, что мицеллиальный гриб *R. oryzae F-1030* обладает β-галоктозидазной активностью, что явилось предпосылкой использования арабиногалактана в качестве субстрата для синтеза молочной кислоты, а также синтеза кормового белка дрожжами.

Показано, что дрожжи *D. hansenii* и *G. pullulans* $КВ_{1-34}$ продуктивны при культивировании на питательной среде из арабиногалактана, эффективность усвоения которого обусловлена β-галактазидазной активностью этих культур.

Последние десятилетия особый интерес вызывают экстремофильные микроорганизмы, которые способны существовать при различных жёстких условиях среды (сильнокислых или сильнощелочных, гиперсолёных, высоко- и низкотемпературных и т.д.). Они представлены во всех трёх доменах живого, однако наиболее распространены они среди архей. Их уникальность заключается в большом разнообразии биосинтетических путей и, как следствие, продуктов метаболизма, обладающих полезными для промышленности свойствами: термостабильность, устойчивость к высоким или низким значениям pH и другими. В основном экстремофилов культивируют на синтетических средах, но это весьма затратно экономически. В связи с этим актуально обратить внимание на вторичные ресурсы переработки растительного сырья, в частности целлюлозно-бумажного производства, которые могут применяться в качестве субстрата для культивирования. Их использование позволит не только более полно использовать сырьё, но и получать биологически синтезированные продукты, такие как ферменты, полисахариды, антибиотики.

В биотехнологии при культивировании дрожжей рода *Candida*, *Saccharomyces* и др. культур требуется создание соответствующих стерильных условий. В этой связи представляет научный и практический интерес изучение возможности использования в качестве продуцентов белков и БАВ галофильных дрожжей, культивирование которых не требует стерильных

условий. Определена возможность культивирования галофильных дрожжей *D. hansenii* на питательных средах, приготовленных из вторичных ресурсов переработки растительного сырья. Проводили культивирование дрожжей *D. hansenii* КБПУ-6223 и $Н_{4651}$ на питательной среде из нейтрально-сульфитных, бисульфитных, сульфитных щелоков и гидролизатов клетчатки с содержанием хлорида натрия до 30 %. Установлено, что по сравнению с питательной средой, не содержащей хлорид натрия, наблюдается увеличение удельной скорости роста, снижение времени генерации и повышение выхода биомассы. Галофильные дрожжи *D. hansenii* КБПУ-6223 и $Н_{4651}$ проявляют целлюлазную, гемицеллюлазную и ксиланазную активность при культивировании на щелоках. Полнее усваивают олигомеры углеводов, которые присутствуют в щелоках, при температурах культивирования 25-30 °С, что снижает энергетические затраты на производство кормового белка и других биопродуктов.

Перспективным продуцентом биологически активных веществ является микроводоросль *Dunaliella salina.* При её культивировании на питательной среде из нейтрально-сульфитного щелока, полученного при варке березы, щелоков натронной и бисульфитной варок соломы обнаружена целлюлазная и ксиланазная активность микроводоросли. Физиологическая активность *D. salina* позволяет ассимилировать олигомерные субстраты углеводов в щелоках без их предварительной подготовки с внесением хлорида натрия до 30 % и синтезировать белковые вещества кормового назначения с выходом до 60 %.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВАРОЧНОГО РАСТВОРА НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ

Е.А. Иванчина, Е.В. Белкина, В.В. Кучеров, А.А. Шипигусев
ПЦБК, Пермь, Россия

Для непрерывной нейтрально-сульфитной варки полуцеллюлозы приготовлены варочные растворы на натриевом основании с разными концентрациями щелочной добавки в ед. Na_2O (г/л). Приведена сравнительная характеристика между общепринятым варочным раствором на смешанном натриево-аммониевом основании и варочными растворами на натриевом основании.

THE STUDYING OF THE INFLUENCE OF THE COOKING LIQUOR PARAMETERS ON THE QUALITATIVE INDICATORS OF SEMICHEMICAL PULP OF THE NEUTRAL SULFITE PULPING

E.A. Ivanchina, E.V. Belkina, V.V. Kucherov, A.A. Shipigusev
PCBK, Perm, Russia

The cooking liquors on a sodium base with different concentrations in units Na_2O (g/l) were prepared for continuous neutral sulfite pulping of semichemical pulp. A comparative characteristic is given between the generally accepted cooking liquor on a mixed sodium-ammonium base and cooking liquors on a sodium base.

Волокнистый полуфабрикат с выходом от 66 до 82 %, полученный в результате непродолжительной варки щепы и, тем самым, содержащий значительное количество лигнина и гемицеллюлоз, называется полуцеллюлозой (ПЦ) [1]. В данной исследовательской работе рассматривается непрерывная нейтрально-сульфитная варка полуцеллюлозы (НСПЦ), для которой используются преимущественно лиственные породы древесины, и существует несколько вариаций компонентов варочного раствора.

Согласно литературным данным [2], для нейтрально-сульфитной варки требуется высокая температура – около 170…180 °С, при которой под действием сульфирующего агента происходит делигнификация древесины, процессы сульфирования лигнина и растворения лигносульфоновых кислот. Во избежание выделения и конденсации летучих органических кислот и для обеспечения нейтральной среды, предотвращающей их возможное гидролитическое воздействие на компоненты древесины, а также для сокращения расхода серы на побочные реакции, необходимо добавление щелочной добавки. В качестве сульфирующих агентов могут выступать средние соли

сернистой кислоты – сульфиты натрия или аммония, а в качестве щелочной добавки – бикарбонаты или карбонаты натрия, натр едкий, аммиак водный и др. [3].

В исследовательской лаборатории ПЦБК рассматривалась сравнительная характеристика между общепринятым варочным раствором на смешанном натриево-аммониевом основании и варочными растворами на натриевом основании. В первом случае переводом бисульфита натрия аммиаком водным техническим получен раствор сульфитов натрия и аммония, забуференный далее натром едким техническим. Во втором случае переводом бисульфита натрия натром едким техническим получен раствор сульфита натрия, аналогично забуференный натром едким техническим. Сравнение таких варочных растворов обусловлено большей экологичностью НСПЦ на натриевом основании и изучением влияния расхода щелочной добавки на изменение качественных показателей.

Под параметрами варочного раствора имеются в виду такие показали, как плотность (г/см^3), pH при 20 °C, концентрации в ед. SO_2 и Na_2O (г/л). Концентрация SO_2 держали в диапазоне 68…71 г/л, в то время как концентрацию щелочной добавки для каждого варочного раствора на натриевом основании варьировали от 6,2 до 23,0 г/л в ед. Na_2O, отчего менялись такие параметры, как плотность и pH итогового раствора.

Для всех варок применялись пропаренная щепа из 100 % лиственного баланса (берёза) в количестве 500 г. с влажностью около 50 % и 500 мл варочного раствора. Гидромодуль 1:3. Лабораторные варки березовой щепы проводились во вращающемся автоклаве компании WEVERK объемом 15 литров. Установлен одинаковый режим варок: пропитка (33…34 мин. с подъемом температуры до 168 °C), варка (40 мин. при температуре 168…174°C и давлении 6…7 бар) и сдувка (10…15 мин.). После каждой варки осуществлен горячий размол массы в лабораторном дефибраторе типа LDC компании AKTIEBOLAGET DEFIBRATOR в течение 5 сек. до 8…9 °ШР с последующим холодным размолом на центробежно-размалывающем аппарате ЦРА до 26…32 °ШР в зависимости от образца массы.

Из масс варок на листоотливном аппарате ЛА-3 отлиты образцы 100 г/м^2 и 125 г/м^2 для их дальнейшего испытания на такие механические показатели, как абсолютное сопротивление продавливанию (кПа) (прибор для испытания бумаги и волокнистых полуфабрикатов на продавливание КАИС 8035), разрывная длина (м) (разрывная машина для бумаги РМБ-30-2М), прочность на излом (ч.д.п.) (прибор для испытания бумаги на

перегиб И-1-3), сопротивление торцевому сжатию (кН/м) (пресс испытательный УСГ-1-2) и сопротивление плоскостному сжатию (Н) (УСГ-1-2).

Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты лабораторных варок

Показатели	№ варки			
	1	2	3	4
Вид основания	Натриево-аммониевое	Натриевое		
Параметры варочного раствора				
SO_2 , г/л в ед. SO_2	70,08	71,04	68,48	70,56
Na_2O, г/л ед. Na_2O	22,32	6,2	13,48	23,09
pH	10,90	11,56	11,95	12,05
Плотность, г/см^3	1,109	1,128	1,133	1,142
Задано химикатов на варку (от абсолютно сухой массы щепы)				
по SO_2, %	14,13	14,32	13,72	14,14
по Na_2O, %	4,50	1,25	2,70	4,63
Фактический расход химикатов на варку (от абсолютно сухой массы щепы)				
по SO_2, %	11,75	11,47	11,76	11,88
по Na_2O, %	4,50	1,25	2,70	4,63
Параметры щепы				
Влажность, %	50,4	50,4	50,1	50,1
Остаточный щелок				
pH	6,66	6,31	6,89	8,97
SO_2 , г/л в ед. SO_2	31,40	35,52	34,88	31,36
Содержание сухих веществ, %	15,41	14,39	15,40	18,10
Размол				
Степень помола после горячего размола, °ШР	9	8	8	8
Холодный размол на ЦРА, мин	9	17	14	15
Степень помола после ЦРА, °ШР	30	27	26	26
Жесткость, ед. Каппа	88,0	87,9	87,4	91,4
Механические показатели				
Абс. сопрот. продавл., кПа	466	456	464	490
Разрывная длина, м	9130	9470	8600	9200
Прочность на излом, ч.д.п.	6	8	7	12
Сопротивление торцевему сжатию, кН/м	2,7	3,7	3,2	3,8
Сопротивление плоскостному сжатию, Н	408	458	370	394

Рис. 1. Отливки слева направо:
1 – варка №1; 2 – варка №2; 3 –варка №3; 4 – варка №4

Количество добавляемой щелочной добавки изменялось в пределах от 1,25 до 4,63 % по Na_2O (%) от абсолютно сухого веса взятой на варку щепы. В ходе варок замечено, что увеличение содержания щелочной добавки в варочном щелоке при одном и том же расходе сульфита натрия придавало полуцеллюлозе (рис. 1.) более бурый цвет. Наиболее светлая полуцеллюлоза получена при меньшем расходе щелочи, при этом pH отработанного щелока составлял 6,66.

В целом, с увеличением расхода буфера увеличиваются такие показатели, как абсолютное сопротивление продавливанию (кПа) и прочность на излом (ч.д.п.), уменьшаются разрывная длина (м) и сопротивление плоскостному сжатию (Н). На рис. 2. представлено изменение основного показателя, определяющего пригодность полуцеллюлозы для переработки на бумагу-основу для гофрирования – сопротивление плоскостному сжатию.

Замечено, что при меньшем помоле массы (в градусах Шоппер-Риглера °ШР) достигнуты более высокие механические показатели, в частности, наблюдается заметное увеличение сопротивления торцевому сжатию (кН/м) с 2,7 (варка №1) до 3,2…3,8 (варки №3-4).

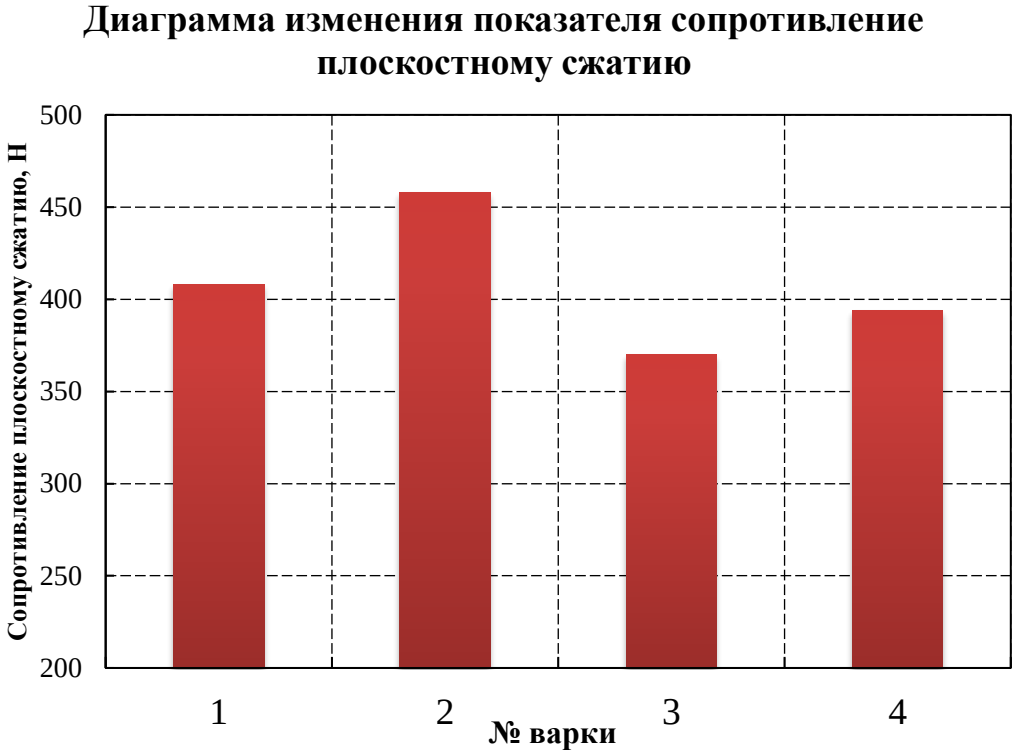


Рис. 2. Диаграмма изменения показателя сопротивление плоскостному сжатию (Н) от варки НСПЦ: 1 – варочный раствор состава Na_2SO_3 + $(NH_4)_2SO_3$ + NaOH; 2-4 – варочные растворы состава Na_2SO_3 + NaOH с увеличением расхода щелочной добавки

Результаты сравнительного анализа свидетельствуют о том, что использование натриевого основания вместо натриево-аммониевого при одинаковом расходе сульфирующего агента ничуть не ухудшает качественные показатели полуцеллюлозы, а в некоторых случаях, более того, наблюдаются более высокие результаты измерений.

Список литературы

1. Галеева Н.А. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода М.: Лесн. пром-сть, 1970. 320 с.

2. Перекальский Н.П., Галеева Н.А. Производство полуцеллюлозы. М: Гослесбумиздат, 1963. 256 с.

3. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М.: Лесн. промсть, 1981. 296 с.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНОПЛИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

А.А. Карелина, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов, К.А. Хохлов
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

Концентрация волокнистой массы является важным параметром для бумажной промышленности, поскольку она влияет на качество и свойства готовой продукции. Измерение и контроль концентрации необходимы для обеспечения стабильного производства и достижения высокого качества бумажной продукции.

INFLUENCE OF PULP CONCENTRATION FROM TECHNICAL HEMP ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE FINISHED PRODUCT

A.A. Karelina, Y.D. Alashkevich, V.A. Kozhuhov, K.A. Khokhlov
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

The pulp concentration is an important parameter for the paper industry as it affects the quality and properties of the finished product. Concentration measurement and control is essential to ensure stable production and achieve high quality paper products.

Ежегодное мировое потребление бумажной продукции составляет около 400 млн тон. Для производства такого количества готовых изделий вырубается огромное количество леса, что в свою очередь наносит большой урон экологии. В связи с этим необходимо расширять использование альтернативного сырья в производстве готовых изделий. Новым материалом могут стать недревесные растения.

Недревесное сырье имеет ряд преимуществ перед традиционным древесным сырьем в производстве бумаги. К ним относятся:

Экологичность: недревесные волокна могут поступать из различных источников, таких как сельскохозяйственные и промышленные отходы, и даже из инвазивных видов, что обеспечивает возобновляемый и устойчивый источник сырья.

Более короткий цикл роста: у недревесных растений цикл роста короче, чем у деревьев, что означает, что их можно собирать чаще, и они обеспечивают более постоянный источник сырья.

Меньшее воздействие на окружающую среду: недревесные волокна обычно требуют меньше энергии и химикатов для переработки в целлюлозу, что делает их более экологически чистым вариантом.

Более высокая урожайность: некоторые недревесные волокна дают более высокую годовую урожайность с гектара, чем деревья, что делает их более эффективным и экономичным вариантом.

Высококачественная бумага: из некоторых недревесных волокон можно производить высококачественную бумагу с уникальными характеристиками в зависимости от типа используемого волокна.

Эти преимущества делают недревесное сырье привлекательным вариантом для бумажной промышленности в качестве альтернативы традиционному древесному сырью [1].

Одним из наиболее перспективных видов альтернативного сырья является техническая конопля.

Конопля – это травянистое растение, которое может вырасти от 1 до 6 м в высоту, в зависимости от таких факторов, как сорт, экологические и агрономические условия.

В поперечном сечении стебли конопли состоят из двух основных частей. Наружный слой состоит из длинных и прочных лубяных волокон, внутренняя часть стебля – одревесневшие волокна, именуемые кострой.

Для изготовления бумажной продукции наиболее целесообразно использовать лубяные волокна, поскольку они обладают высокой прочностью и большой длиной.

В течение вегетационного периода растение образует жесткие деревянистые стебли диаметром 2,5–5 см. Морфология растений зависит от густоты посадки. При высоких нормах высева (т. е. в густых насаждениях) растения конопли образуют более тонкие стебли с меньшим количеством боковых ветвей. Низкая плотность посадки, характерная для масличного производства, приводит к сильно разветвленным растениям с гораздо большим диаметром стеблей [2].

Для дальнейшего использования технической конопли необходимо провести процесс декортикации, а именно отделения наружной части стебля (лубяных волокон) от внутренней части (костры).

Размол является одной из важнейших технологических операций, предопределяющих свойства готовой продукции. Этот процесс наиболее энергоемкий в бумажном производстве, на его осуществление расходуется до 60-70% энергии от общего потребления при изготовлении бумаги [4].

Размол массы высокой концентрации – это процесс, используемый в производстве бумаги для улучшения качества и свойств целлюлозы.

При малой концентрации суспензия представляет собой двухфазную смесь, переходящую при средней и высокой концентрации в трехфазную гетерогенную смесь воды, волокон и воздуха. Большое соотношение размеров волокон целлюлозы обеспечивает значительный контакт между волокнами любой концентрации.

Предпочтительным способом обработки лубяных волокон технической конопли является размол массы высокой концентрации (МВК).

При размоле МВК наблюдается незначительное укорочение волокон, увеличение способности волокон к образованию межволоконных связей, повышение показателей прочности бумаги в среднем на 22…50 %, при этом наблюдается повышение показателей разрывной длины, сопротивления продавливанию и сопротивления раздиранию.

При размоле волокнистой массы волокна целлюлозы испытывают большие сжимающие усилия и приобретают лучшие механические свойства по сравнению с размолом массы низкой концентрации. Оптимальные условия для размола МВК могут варьироваться в зависимости от типа используемого сырья, требуемых свойств продукции и конкретного оборудования [5].

На кафедре машин и аппаратов промышленных технологий СибГУ им. М.Ф. Решетнева проводятся исследования по определению физико-механических характеристик готовых изделий из технической конопли.

Исследования проводились на лабораторной дисковой мельнице при концентрации 10…18 %. Подача волокнистой массы в зону размола осуществляется шнековым питателем. Установка позволяет регулировать межножевой зазор, частоту вращения шнека и ротора.

Размолу подвергалась техническая конопля с начальной степенью помола 7 °ШР. Эксперимент проводился при частоте вращения ротора 2500 об/мин, межножевом зазоре 1,5 мм и концентрации волокнистой массы 10 %. Подача волокнистой массы в зону размола осуществлялась шнековым питателем при частоте вращения шнека 92 об/мин. Эксперимент проводился при использовании гарнитуры с окружной формой ножей [3].

Результаты размола МВК сравнивались с результатами размола на аналогичной гарнитуре при концентрации 2 %.

Были определены такие показатели как разрывная длина, сопротивление раздиранию, сопротивление продавливанию.

Разрывная длина является важным показателем качества бумажного изделия. Это условный показатель, который выражает длину полоски бумаги, при которой она подвергается разрыву под влиянием силы собственной тяжести, будучи подвешена за один конец [5].

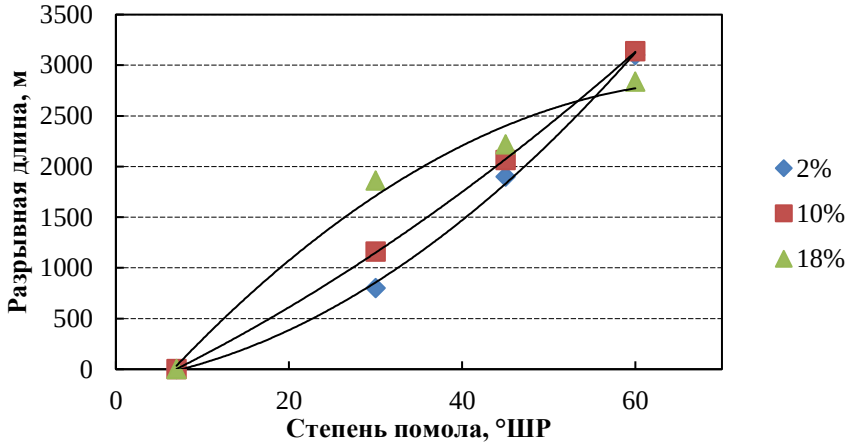


Рис. 1. Зависимость разрывной длины от степени помола

На рис. 1 показан график зависимости разрывной длины от степени помола. Зависимости имеют параболический характер, однако, количественные зависимости отличаются.

Наибольшие прочностные показатели достигаются при размоле волокнистой массы с концентрацией 10 %. Также из рисунка видно, что отливки, полученные из волокнистой массы с концентрацией 18 %, превосходит по показателям разрывной длины отливки, полученные при размоле массы низкой концентрации. Однако, при достижении 50 °ШР показатель разрывной длины начинает снижаться.

Следующим немаловажным показателем является сопротивление раздиранию. Определение величины данного показателя осуществляется по методу Эльмендорфа. Данный метод основан на определении усилия, необходимого для раздирания предварительно надрезанного образца бумаги [5].

На рис. 2 показан график зависимости показателя сопротивления раздиранию от степени помола. Бумажные отливки, полученные из массы низкой концентрации, имеют значительно более низкий показатель сопротивления продавливанию, тогда как при размоле массы высокой концентрации удается достичь значений более 800 мН для материала химически не обработанного. Аналогично с показателями разрывной длины наибольшее значение показателя сопротивления раздиранию достигается при размоле массы с концентрацией 10 %.

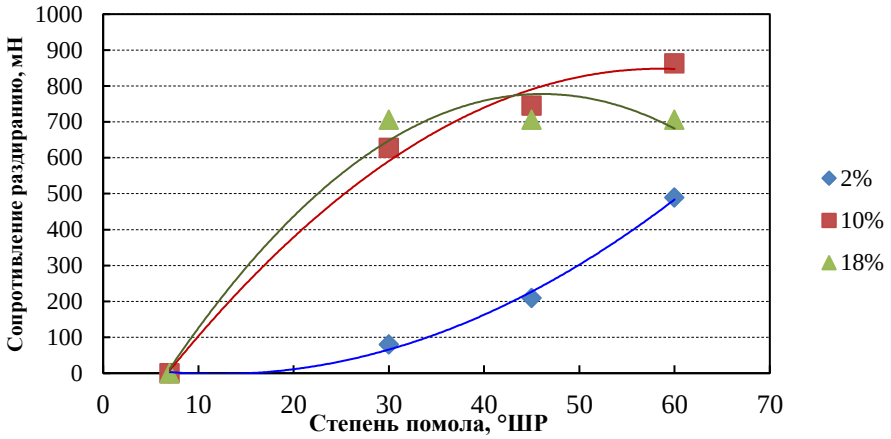


Рис. 2. Зависимость сопротивления раздиранию от степени помола

Следующий важный показатель – сопротивление продавливанию. Этот показатель определялся по ГОСТ 13525.8-86.

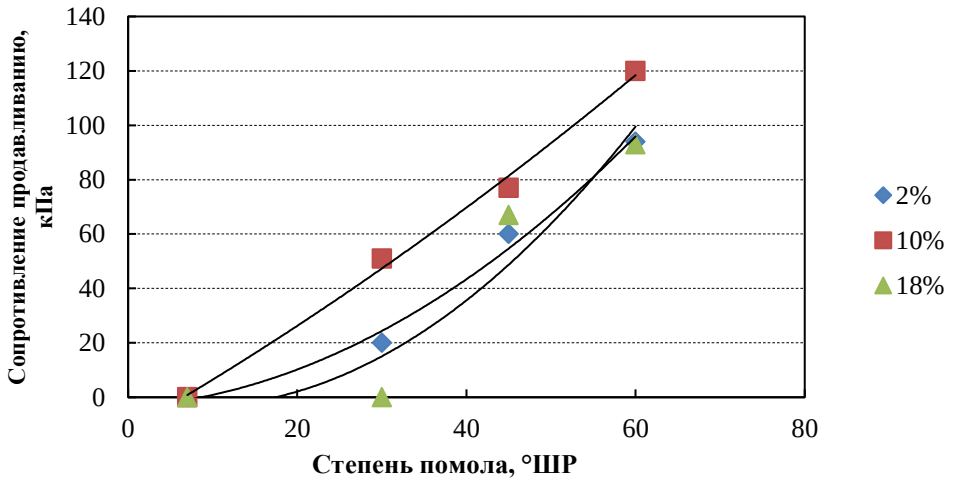


Рис. 3. Зависимость сопротивления продавливанию от степени помола

Данный график иллюстрирует схожие качественные показатели. В свою очередь количественные показатели имеют наибольшее значение при размоле волокнистой массы с концентрацией 10 %, что аналогично показателям разрывной длины и сопротивления раздиранию.

На рис. 4 показан график изменения средней длины волокна при размоле массы с концентрацией 2 %, 10 % и 18 %.

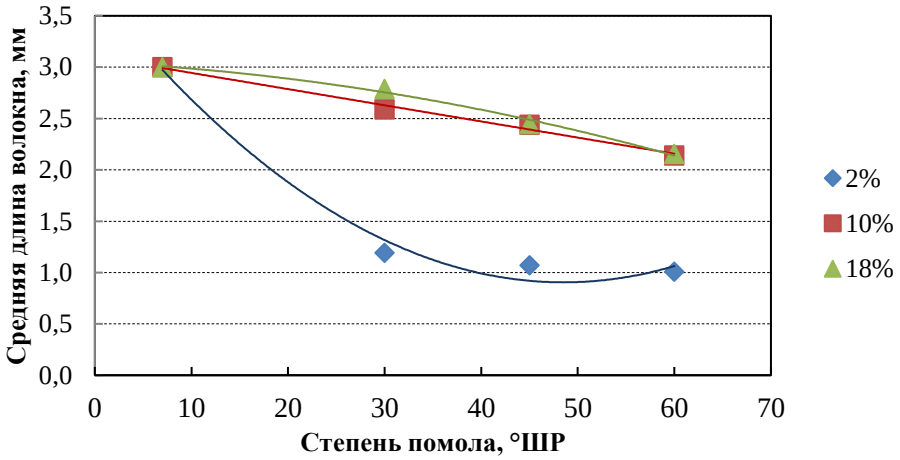


Рис. 4. График изменения средней длины волокна

Из графика видно, что, имея одинаковую первоначальную длину, размол МВК подвергает волокно значительно меньшему укорочению. Это в свою очередь способствует формированию более высоких значений физико-механических показателей бумажных отливок при прочих равных условиях. Таким образом размол массы МВК является наиболее предпочтительным способом обработки волокнистых полуфабрикатов из недревесного сырья.

Список литературы

1. Chandra, Mudit. “Use of Nonwood Plant Fibers for Pulp and Paper Industry in Asia: Potential in China.” (1998).

2. Fike, J.H. (2016). Industrial Hemp: Renewed Opportunities for an Ancient Crop. Critical Reviews in Plant Sciences, 35, pp. 406–424.

3. Патент № 2761545 C1 Российская Федерация, МПК D21D 1/30, B02C 7/00. Размалывающая гарнитура: № 2021112036: заявл. 26.04.2021: опубл. 09.12.2021 / Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Кожухов В.А., Ушаков А.В.; заявитель СибГУ им. М. Ф. Решетнева. 10 с.

4. Примаков С.Ф. Производство бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1987. 222 с.

5. Ушаков А.В. Размол волокнистых полуфабрикатов высокой концентрации в целлюлозно-бумажном производстве: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. СибГУ им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, 2022, 173 с.

ВЛИЯНИЕ ПОРОДЫ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СОДЕРЖАНИЕ СМОЛЫ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ПОСЛЕ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

А.В. Кокшаров, С.А. Якимов
АО «Группа «Илим», Коряжма, Россия

Представлены данные по содержанию смолы в целлюлозе после варки березы и осины сульфатным способом. Содержание смолы в целлюлозе из осины значительно меньше, чем содержание смолы в целлюлозе из березы

INFLUENCE OF HARDWOOD PULP SPECIES ON THE CONTENT OF EXTRACTIVE SUBSTANCES IN PULP AFTER KRAFT COOKING

A.V. Koksharov, S.A. Yakimov
Ilim Group, Koryazhma, Russia

Data on the content of extractives in pulp after birch and aspen cooking by the sulfate method are presented. The content of extractive substances in aspen pulp is significantly less than the content extractive substances in birch pulp.

В настоящее время основными породами для варки лиственной сульфатной целлюлозы на европейском севере Российской Федерации являются береза и осина. Запасы осины в возможных для эксплуатации лесах составляют 4…5 %, березы 13…16 % от общего количества древесных пород [1-3]. Содержание смолы в этих породах неодинаково и может варьироваться от в зависимости от возраста деревьев, сезона и места произрастания от 0,7 % до 2,9 % [4] и доходить до 6,8 % [2] Содержание смолы в целлюлозе, полученной сульфатной варкой этих смеси этих пород, может варьироваться от 0,3 % до 1,2 % в зависимости от многих факторов: места заготовки, периода заготовки, срока хранения древесины, заражённости грибком, соотношения березы и осины на варку, условий подготовки щепы, условий варочного процесса, качества промывки и сортирования целлюлозы. Наличие большого количества смолы в лиственной целлюлозе приводит к смоляной сорности в готовой продукции и смоляных отложений на оборудовании. В данной работе было исследовано влияние раздельной сульфатной варки березы и осины на содержание смолы в целлюлозе. Была использована березовая и осиновая древесина одного места и срока заготовки. Хранение обеих пород осуществлялось в одинаковых условиях и одинаковое время.

В табл. 1 представлены данные лабораторных варок березы и осины и их смеси на показатели полученной небеленой целлюлозы, выход и содержание смолы в целлюлозе.

Таблица 1. Показатели лиственной целлюлозы после сульфатной варки

Вид древесины	Выход, %	Жесткость, ед.Бьеркмана	Смола в целлюлозе,%	Разрывная. длина, км	Смола в древесине,%
Осина	54,0	82,4	0,37	11,50	2,17
Береза	45,9	88,4	1,12	9,45	1,56
Осина 70% + Береза 30%	52,2	87,8	0,51	10,00	1,99

Как видно из табл. 1, содержание смолы в целлюлозе из осины значительно меньше, чем содержание смолы в целлюлозе из березы, несмотря на то, что содержание смолы в березовой щепе, использованной на лабораторную варку, ниже, чем содержание смолы в осиновой щепе. Данное обстоятельство следует учитывать при сульфатной варке лиственной целлюлозы. Для уменьшения смоляных затруднений при переработке лиственной целлюлозы необходимо увеличивать долю осины в композиции щепы, поступающей на варку, по мере возможности.

Список литературы

1. Гелес И.С., Коржитская З.А. Древесное сырье и возможности его комплексного использования Карельский филиал АН СССР, институт леса, Петрозаводск, 1983. С.12–13,

2. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3 т. Т. I. Сырьё и производство полуфабрикатов. Ч. 1. Производство полуфабрикатов. СПб.: Изд-во ГЛТА, 2002. 432 с.

3. Козубов Г.М., Таскаев А.И. Лесное хозяйство и лесные ресурсы республики Коми, Коми научный центр, институт биологии, М.: 2000, 355 с.

4. Routa J., Brannstrom H., Antilla S. Wood extractives of Finnish pine, spruce and birch - availability and optimal source of compounds, Natural Resources Institute Finland, Helsinki 2017, p.21.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПОЛУЧЕНИЕ ХВОЙНОГО СУЛЬФАТНОГО МЫЛА

А.В. Кокшаров, С.А. Якимов
АО «Группа «Илим», Коряжма, Россия

Представлены данные по улучшению отстаивания хвойного сульфатного мыла в результате увеличения времени отстаивания полуплотного черного щелока. Удалось увеличить съем мыла на 30…50 % и уменьшить забивание концентраторов.

THE INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE PRODUCTION OF SULFATE SOAP

A.V. Koksharov, S.A. Yakimov
Ilim Group, Koryazhma, Russia

Data are presented on the improvement of the settling of sulfate soap as a result of an increase in the settling time of semi-dense black liquor. It was possible to increase soap removal by 30-50% and reduce concentrator clogging.

Щелочная варка хвойной целлюлозы сульфатным способом преобразует смоляные и жирные кислоты древесины в их натриевые соли. Эти соли и неомыляемые вещества отделяются от черного щелока как сульфатное хвойное мыло. Агрегатное состояние мыла зависит, в основном, от концентрации диспергированного в растворе мыла, а также от содержания сухих веществ в черном щелоке и температуры щелока [1, 2]. Отделение черного щелока от мыла имеет важное значение при переработке черных щелоков на целлюлозно-бумажном производстве. Помимо ценных продуктов, получаемых из отстоянного мыла, отделение черного щелока от мыла значительно увеличивает эффективность работы выпарных аппаратов, так как физико-химические свойства мыла значительно отличаются от свойств черного щелока. Хвойное мыло имеет более высокую вязкость, чем черный щелок, при больших сухостях черного щелока, что, в случае недостаточно полного отделения мыла от щелока, приводит к проблемам при выпаривании щелоков. По данным, приведенным в работе [3], гарантийный интервал промывки концентраторов на одном из шведских предприятий составляет 3,5 суток, что не всегда выполняется.

На рис. 1 представлены зависимости растворимости хвойного мыла в черном щелоке от температуры и содержания сухих веществ [1].

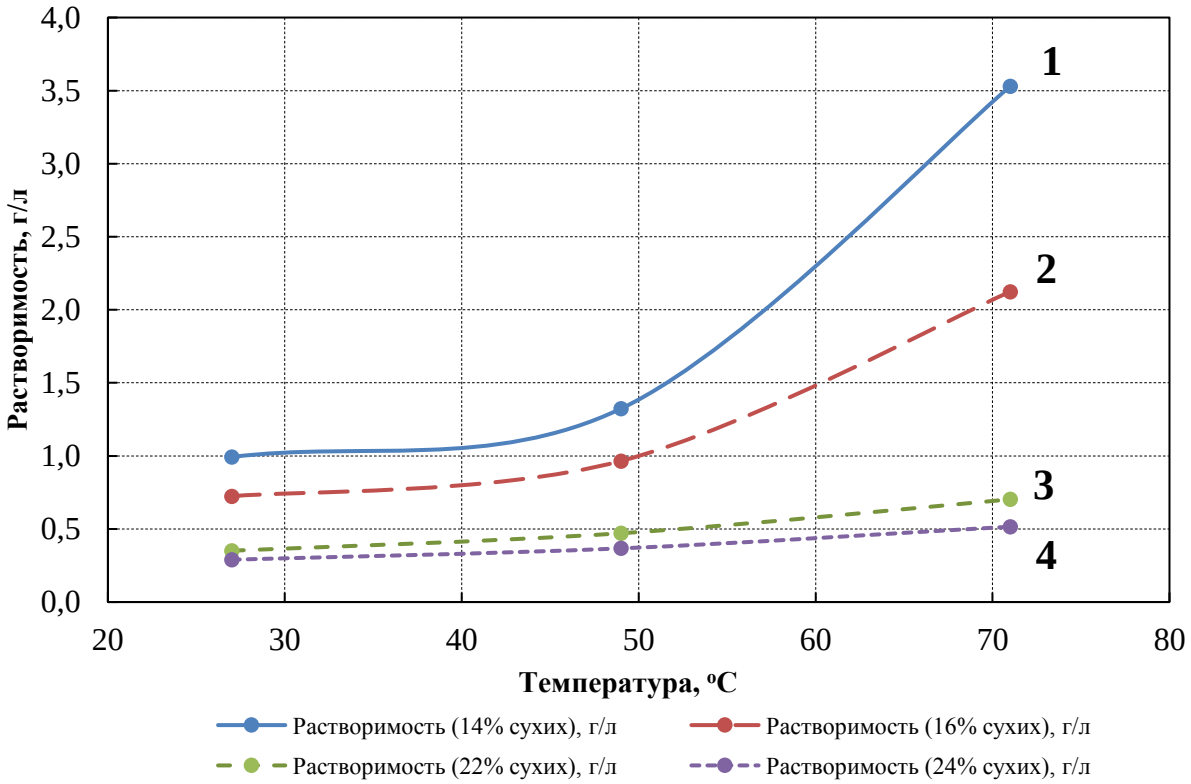


Рис.1. Растворимость хвойного мыла в черном щелоке в зависимости от температуры и содержания сухих веществ в черном щелоке

Как видно из рис. 1, растворимость мыла увеличивается при увеличении температуры и снижении содержания сухих веществ в черном щелоке. Из этого следует, что для улучшения отстаивания мыла необходимо снижать температуру отстаивания и увеличивать сухость щелоков при отстаивании мыла. Также значительным фактором является время отстаивания мыла. В существующих стандартных условиях на действующем предприятии достаточно затруднительно изменять эти три фактора, поэтому, обычно прибегают к использованию добавок к черным щелокам, которые, однако не приводят к заметным результатам. Недостаточное отстаивание мыла из щелоков приводит к забиванию концентраторов, приходится останавливать подачу щелока на концентраторы для частой промывки, что приводит к снижению производительности выпарной станции. Так как эффективность отстаивания зависит от концентрации щелока и времени отстаивания, было предложено увеличить время отстаивания полуплотного черного щелока заменой бака для отстаивания с 1300 м^3 до 2800 м^3. В результате время отстаивания полуплотного щелока возросло, примерно, в 2 раза, что привело к следующим результатам. На рис. 2 показаны остановы подачи щелока на концентраторы для промывки концентраторов из-за их забивания до и после

замены бака. То есть начиная со следующего дня после замены баков прекратились частые забивания концентраторов мылом. Вместо останова подачи щелока на концентраторы и их чистки почти каждый день, эти действия стали происходить 4-5 раз в месяц.

Рис.2. Подача черного щелока на концентраторы от даты

Проведенное мероприятие позволило также увеличить съем хвойного мыла на 30…50 % по сравнению с аналогичными предыдущими периодами.

Список литературы

1. Tikka P., Kovasin R., Laxen, T. Solving Soap and Turpentine Related Process Problems in Softwood Kraft Mills, FPAC Spring Conference, Western and Pacific Branches, Whistler, B.C. May 2001.

2. Cox J.B., Rhyne J.B., Drew J., Joyce E.R. Effect jn tall Oil recovery, Southern Pulp and Paper manufacturer, June, 1973, p.16–19.

3. Nilsson E.L. Study of Black Liquor Evaporation Fouling at Södra Cell Värö. Master’s Thesis. Göteborg, Sweden 2012. 73 p.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ С КРАТКОСРОЧНЫМ СОЗРЕВАНИЕМ ПРИ БЕЗНОЖЕВОМ РАЗМОЛЕ

М.М. Литвинова, Ю.Д. Алашкевич, Р.А. Марченко
Сибирский государственный университет науки и технологии имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

До последнего времени основным сырьем в целлюлозно-бумажном производстве используется биомасса древесины. Использование последней влечет ряд существенных достоинств, но вместе с тем влечет за собой серьезные недостатки в основном в экологическом плане. В связи с этим появилась необходимость исследовать важность использования в качестве сырья однолетние растения с краткосрочным созреванием. Это обеспечивает значительные положительные моменты, как с точки зрения экологии, так и в отдельных случаях повышения физико-механических характеристик готовых изделий.

PRODUCTION OF FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM PLANT POLYMERS WITH SHORT-TERM MATURATION WITH NO-KNIFE GRINDING

M.M. Litvinova, Y.D. Alashkevich, R.A. Marchenko
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology

Until recently, wood biomass has been used as the main raw material in pulp and paper production. The use of the latter entails a number of significant advantages, but at the same time entails serious disadvantages mainly in environmental terms. In this regard, it became necessary to investigate the importance of using annual plants with short-term maturation as raw materials. This provides significant positive aspects, both from the point of view of ecology, and in some cases, increasing the physical and mechanical characteristics of finished products.

Процесс размола является важнейшим этапом в производстве бумаги, от которого в значительной степени зависят различные свойства бумаги.

Причина, по которой размол имеет решающее значение в производстве бумаги, заключается в том, что не размолотые волокна приводят к получению листов бумаги низкого качества с плохой внешней поверхностью и недостаточной гибкостью волокон. Плохая гидратация немолотых волокон также ограничивает их способность переплетаться в бумажный лист. Хотя основной целью размола является не укорочение волокон, оно скорее направлено на расщепление волокон на фибриллы в продольном направлении. Волокна, подвергающиеся размолу, обладают повышенной гибкостью,

пластичностью и набуханием, что приводит к улучшению сцепления волокон – важнейшему свойству, определяющему механическую прочность и впитывающую способность бумажного листа.

Существуют различные методы обработки волокон, которые предполагают использование механического или гидродинамического воздействия. В процессе размола волокон подвергаются их рубке, раздавливанию и расчесыванию, а также отделению пучков фибрилл.

Ножевой размол в конических и дисковых мельницах происходит в зазоре между неподвижными ножами статора и подвижными ножами ротора. Эти машины имеют высокие окружные скорости, что приводит к повышенным напряжениям сдвига, переменным давлениям и интенсивным ударам.

Размол волокнистых полуфабрикатов в ножевых машинах на ряду с их положительными особенностями, в отдельных случаях вызывают затруднения при вторичном размоле и при размоле древесины с короткими волокнами (лиственные породы). В этом случае целесообразно использовать безножевой способ размола, в частности, в СибГУ им. М.Ф. Решетнёва на кафедре Машин и аппаратов промышленных технологий используют экспериментальную установку «струя-преграда» [1].

Размол волокнистых материалов в безножевой установке достигается преимущественно за счет сочетания нескольких физических воздействий, которые можно разделить на четыре основные группы. Во-первых, кавитационный эффект, при котором образуются и схлопываются кавитационные пузырьки в жидкости, взаимодействует с волокнистым материалом [2]. Во-вторых, пульсирующий эффект, направленной струи суспензии. В-третьих, ударное струи суспензии о преграду и, в-четвертых, эффект гидродинамического трения, вызванный силами трения, обусловленными вязкостью и градиентом скорости в движущейся жидкости.

Долгое время бумажные изделия изготавливались преимущественно из древесины хвойных и лиственных пород, что привело к масштабной вырубке лесов, оказавшей значительное негативное воздействие на окружающую среду. Одна из основных проблем заключается в том, что древесине требуется много времени для созревания, обычно около 80-100 лет, прежде чем ее можно будет использовать в качестве сырья. Однако в последние годы предпринимались усилия по поиску альтернативных источников целлюлозы для смягчения последствий обезлесения. Они включают использование недревесных источников, таких как сельскохозяйственные отходы, однолетние растения и синтетические волокна, а также внедрение более

устойчивых методов ведения лесного хозяйства для снижения воздействия продуктов на основе древесины на окружающую среду. Переход к более экологичным материалам и практикам в целлюлозно-бумажной промышленности становится все более важным в условиях глобального изменения климата и растущих опасений по поводу экологической устойчивости.

В последние годы наблюдается растущая тенденция к использованию технической конопли, или промышленной конопли, в качестве сырья для производства целлюлозы и бумаги. Использование технической конопли в целлюлозно-бумажной промышленности дает ряд преимуществ, включая ее быстрый рост, высокое содержание целлюлозы и низкое воздействие на окружающую среду. Кроме того, его можно выращивать без применения пестицидов или удобрений, что делает его более экологичной альтернативой традиционным культурам, таким как древесина. Хотя все еще существуют некоторые проблемы, связанные с переработкой и использованием технической конопли для производства бумаги и целлюлозы, текущие исследования и разработки в этой области показывают многообещающие результаты для более устойчивого и экологичного будущего. Бумага на основе конопли обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционной бумагой, изготовленной из древесных материалов, таких как повышенная устойчивость, к разрыву, а также лучшее впитывание чернил [3].

Предварительная подготовка включает в себя первоначальное измельчение внешней части стебля конопли. Из-за того, что волокна конопли имеют длину 2-4 метра, их невозможно измельчить непосредственно на установке безножевого типа. Следовательно, первый этап включает в себя процесс предварительного измельчения. В текущем исследовании для измельчения использовался дезинтегратор-дробилка "Рекорд" [4].

Исследование размола технической конопли осуществлялось на безножевой установке типа «струя-преграда». Концентрация массы 1 %, давление выброса струи составляет – 12 МПа. Задачей исследования являлось определить зависимость прироста степени помола от времени размола для обработки технической конопли, рис. 1. Из графика видно, что степень помола изменяется по зависимости близкой к линейной, что отличается от изменения степени помола при обработке целлюлозы из древесины. Из графиков видно, что степень помола технической конопли интенсивнее размалывается, относительно целлюлозы.

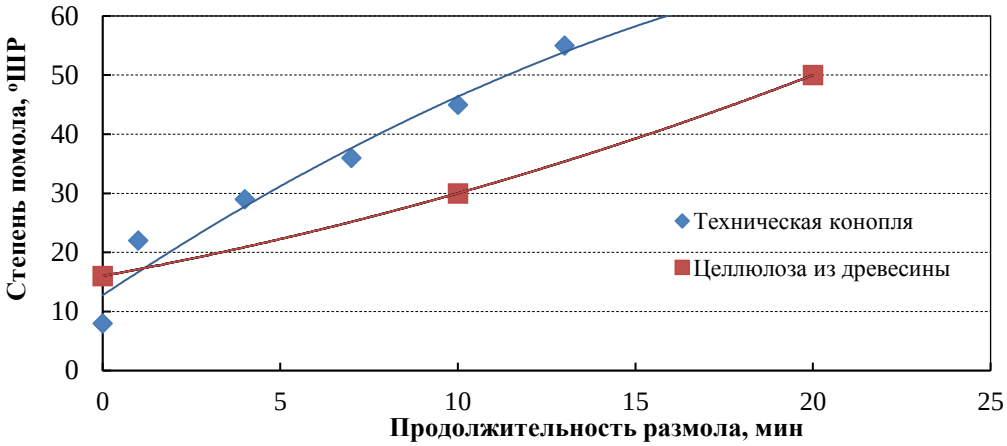


Рис. 1. Изменение степени помола во времени

Важным качественным показателем разработанной волокнистой массы является фракционный состав. В табл. 1 представлены изменение фракционного состава при размоле технической конопли безножевым способом в сравнении с размолом целлюлозы из древесины. Сравнивая показатели процентного содержания фракции при размоле видно, что показатели практически идентичны.

Таблица 1. Показатели фракционного состава

Вид сырья	Техническая конопля 55°ШР	Целлюлоза 50°ШР
Грубая фракция, %	68,6	66,4
Средняя фракция, %	11,0	13,2
Мелкая фракция, %	2,4	4,2
Потери, %	18,0	16,2

Водоудерживающая способность является важнейшим параметром, используемым для оценки качества массы в процессе размола, особенно в научных исследованиях. Его измеряют путем определения количества воды, удерживаемой волокнами после центрифугирования массы в стандартных условиях обезвоживания, выраженного в процентах от исходного содержания воды. На рис. 2 представлены графики, которые указывают на показатели водоудерживающей способности. Как видно, водоудерживающая способность у технической конопли несколько лучше, чем у целлюлозы, это указывает на более лучшую степень набухания и гидратации волокон во время размола.

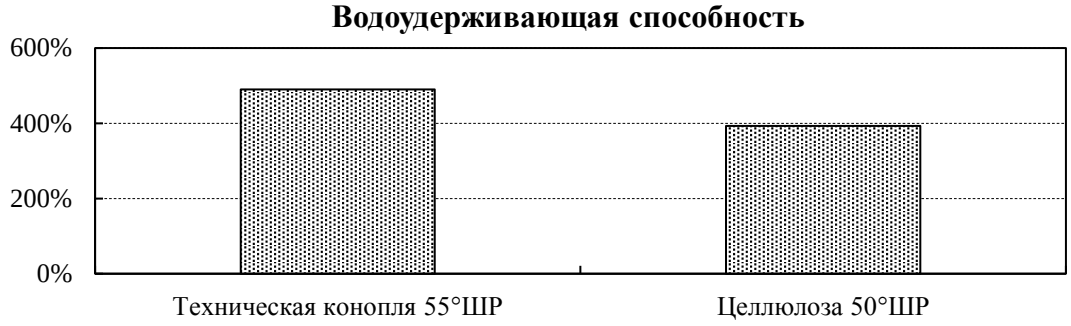


Рис. 2. Водоудерживающая способность

Разрывная длина волокна относится к многомерному параметру, который определяется произведением прочности волокна и его метрического номера. Более высокая длина разрыва свидетельствует о более прочной межволоконной связи. На рис. 3 представлена разница в длине разрыва между отливками, полученными из технической конопли и целлюлозы.

Рис. 3. Разрывная длина

Термин "продавливание" в бумаге и картоне относится к их способности выдерживать возрастающее давление с постоянной скоростью, подаваемое через резиновую мембрану на одной стороне образца. Полученные данные представлены в виде диаграммы, отражающей продавливание бумажного полотна.

Рис. 4. Продавливание бумаги

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Время обработки технической конопли значительно сокращается по сравнению с размолом целлюлозы, что позволяет за счет этого повысить производительность размольной установки, а, следовательно, снизить энергозатраты.

2. Бумагообразующие характеристики у технической конопли немного лучше, чем у целлюлозы.

3. Физико-механические показатели, оказались хуже у технической конопли, чем у целлюлозы. Это объясняется тем, что конопля до размола не подвергалась химической обработке, в отличии от целлюлозы, показатели, которой оказались лучше.

4. Положительными особенностями использования технической конопли является возможность использования из нее готовой продукции без химической обработки, что значительно улучшает экологию при получении готовой продукции.

Список литературы

1. Патент № 2363792 C1 Российская Федерация, МПК D21C 1/00. установка для измельчения волокнистого материала: № 2008119775/12: заявл. 19.05.2008: опубл. 10.08.2009 / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.И. Невзоров, Р.А. Марченко; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский государственный технологический университет".

2. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дис....д-р. техн. наук: 05.21.03 / Ю.Д. Алашкевич. Красноярск, 1987. 361 с.

3. Дубровин М. С. Применение технической конопли в производстве широкого спектра продукции различного назначения // International Agricultural Journal. 2022. Т. 65, № 2. DOI 10.55186/25876740_2022_6_2_30.

4. Карелина А.А., Алашкевич Ю.Д., Кожухов В.А. Предподготовка однолетних растений для размола массы высокой концентрации в дисковых мельницах // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: матер. VII Всерос. научно-технич. конфер., Санкт-Петербург, 25–27 мая 2022 года. СПб.: Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, 2022. С. 176–179.

Участие в VII Международной конференции имени профессора В.И. Комарова «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» по проекту №2023030609473 осуществлено при поддержки Красноярского краевого фонда науки.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ НАНОДОБАВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БУМАГИ

Д.И. Малютина, Е.Г. Смирнова
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Исследовано применение нановолоконной целлюлозы в композицию бумаги с минеральным наполнителем для улучшения удержания наполнителя и повышения прочности бумаги. В качестве нановолоконной целлюлозы применялась бактериальная целлюлоза, культивированная штаммом бактерий Komagataeibacter rhaeticus CALU-1629. Получены оптимальные дозировки и методы введения бактериальной целлюлозы для производства бумаги с зольностью от 5 до 50 %.

MULTIFUNCTIONAL NANOPAPER ADDITIVE

D.I. Malyutina, E.G. Smirnova
St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design, St. Petersburg, Russia

The use of nanofiber cellulose in the composition of paper with mineral filler to improve the retention of the filler and increase the strength of the paper was investigated. Bacterial cellulose cultured by the bacterial strain Komagataeibacter rhaeticus CALU-1629 was used as nanofiber cellulose. Optimal dosages and methods of introduction of bacterial cellulose for paper production with ash content from 5 to 50 % were obtained.

Современные нанотехнологии неизбежно становятся лидерами в развитии технологий и экономическом прогрессе. Фундаментальные исследования и достижения нанотехнологий привели к разработке множества нанодобавок. Нановолокна, нанополнители, нанокомпозиты и наноразмерные химикаты – эти термины уже известны в целлюлозно-бумажной промышленности. Применение нанодобавок открывает новые эволюционные возможности для получения материалов с особыми функциональными свойствами и может осуществить прорыв в улучшении свойств и придании новых свойств бумаге и картону.

Наноцеллюлоза – это целлюлоза с волокнами диаметром от 5 до 20 нм, длиной от 10 нм до нескольких мкм. В зависимости от технологий получения, современные исследователи работают с разными видами наноцеллюлозы:

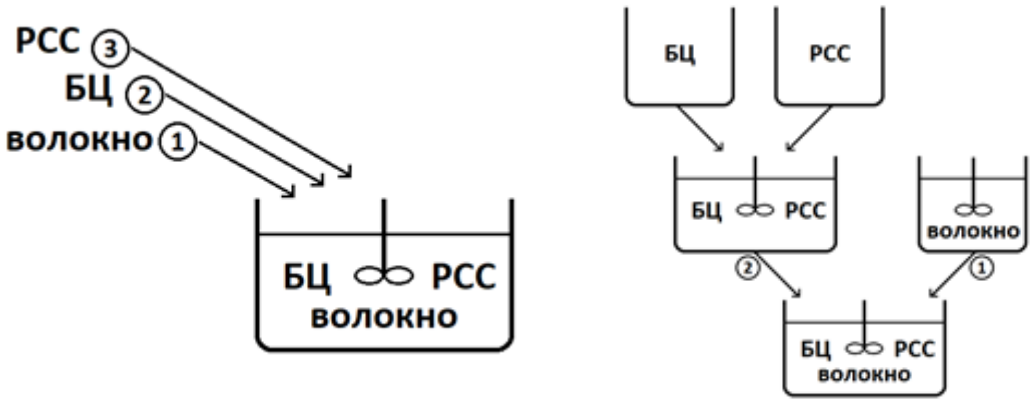
1. NFC (нанофибриллярная наноцеллюлоза);
2. NCC (нанокристаллическая целлюлоза);
3. BC (бактериальная целлюлоза) [1].

В качестве нановолоконной целлюлозы применяли бактериальную целлюлозу (ВС), культивированную штаммом *Komagataeibacter rhaeticus CALU-1629* в виде нано-гель-пленки [2]. Нано-гель-пленку бактериальной целлюлозы размалывали в дезинтеграторе при 15000 ±10 об/мин при концентрации суспензии 0,10…0,11 % в течение 10±1 мин.

Опытные образцы бумаги изготавливали из беленой сульфатной лиственной целлюлозы марки ЛС-1 Архангельского ЦБК, размолотой в мельнице Валлея при концентрации 1 %, до степени помола 30±2 °ШР (ISO 5264-1). В бумажную массу вводили 5…50 % наполнителя от массы а.с. волокна и 1… 5 % ВС от массы а.с. волокна. В качестве наполнителя применяли скаленоэдрический осажденный карбонат кальция со средним размером частиц 2,3 мкм, степенью белизны 95 %, и содержанием сухого вещества 19 %. Образцы бумаги изготавливали при введении всех компонентов последовательно (вариант 1) и с предварительным смешиванием бактериальной целлюлозы и карбоната кальция перед введением в бумажную массу (вариант 2) по схемам:

Вариант 1: СФА лиственная целлюлоза + ВС + Карбонат кальция (рис.1,*а*);

Вариант 2: СФА лиственная целлюлоза + ВС + Карбонат кальция (рис.1,*б*).



а *б*

Рис.1. Очередность введения химикатов в бумажную массу

Из бумажной массы изготавливали образцы бумаги массой 80 г/м^2 на аппарате Рапид-Кеттен (ISO 5269-1). У образцов определяли разрушающее усилие (ISO 1924-1–96), зольность при температуре прокаливания 550 °С, при которой практически не происходит потерь карбоната кальция (ГОСТ 7629–93), впитывающую способность (ИСО 535–91), структурно-размерные показатели (ИСО 534–2012).

Как видно из табл. 1, увеличение расхода карбоната кальция (номер образца – 1, 4, 7, 10, 13) приводит к снижению механической прочности бумаги. При этом удержание наполнителя в бумаге составляет 42…64 %, как и должно быть без применения удерживающих веществ. Введение ВС в бумажную массу в количестве 1…5 % к массе а.с. волокна, способствует повышению механической прочности даже при сверхвысоком содержании наполнителя более, чем в 2 раза (табл. 1 – образец 14, рис.2). На рис. 2 отчетливо видно, что область показателей механической прочности образцов бумаги, полученных с применением ВС находится значительно выше вне зависимости от количества применяемого карбоната кальция, чем образцов бумаги, полученных без добавок ВС. Порядок введения компонентов бумажной массы также играет немаловажную роль. При последовательном введении компонентов (вариант 1 – образцы № 2, 5, 8, 11) механическая прочность и удержание наполнителя в бумаге меньше, чем при введении компонентов с предварительным смешиванием бактериальной целлюлозы и карбоната кальция перед введением в бумажную массу (вариант 2 – образцы № 3, 6, 9, 12).

Таблица 1. Показатели образцов бумаги, в зависимости от расхода БЦ и способа введения компонентов бумажной массы

№ образца	Расход БЦ, % к массе а.с. волокна	Расход наполнителя, % к массе а.с. волокна	Разрушающее усилие, Н	Зольность, %	Удержание наполнителя, %
1*	0	5	38,1	2,1	42
2**	5	5	52,0	4,0	80
3*	5	5	53,0	4,8	96
4*	0	10	35,0	4,6	46
5**	5	10	48,3	8,4	84
6*	5	10	54,0	9,6	96
7*	0	15	31,6	7,5	50
8**	5	15	42,2	13,3	84
9*	5	15	48,9	15,1	98
10*	0	30	26,0	16,0	64
11**	5	30	34,5	21,2	71
12*	5	30	49,2	28,0	93
13*	0	50	21,6	19,0	38
14*	5	50	48,0	47,0	94

* – вариант 1;

** – вариант 2.

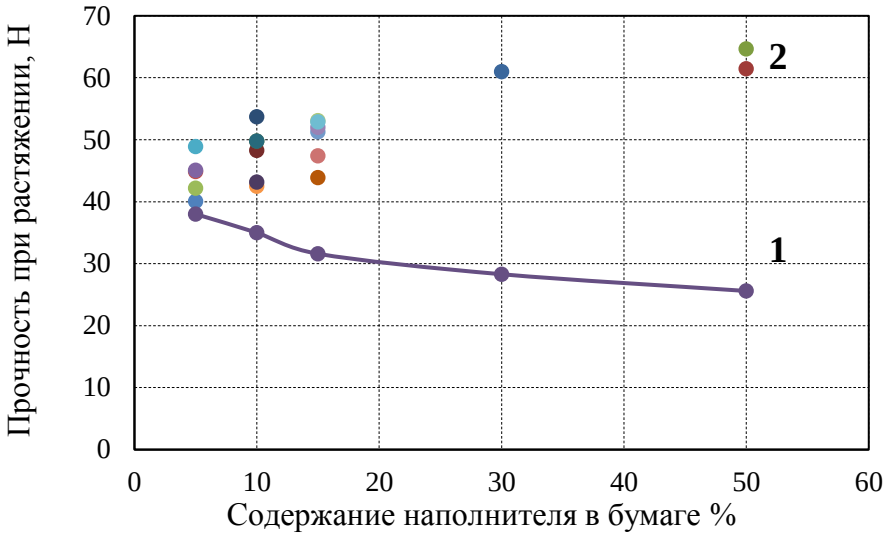


Рис.2. Зависимость прочности при растяжении бумаги от содержания наполнителя в бумаге: 1 – образцы, содержащие 0 % ВС, 2 – образцы, содержащие от 1 до 5 %м ВС к массе а.с. волокна

В табл. 2 представлены показатели образцов бумаги, содержащих 3 % бактериальной целлюлозы к массе а.с. волокна, с предварительным смешиванием бактериальной целлюлозы и карбоната кальция перед введением в бумажную массу (вариант 2). Поверхностная впитываемость образцов при добавлении 3 % ВС к массе а.с. волокна снижается на 30 % даже при добавлении в бумажную массу 30 % карбоната кальция.

Таблица 2. Показатели образцов бумаги, подготовленных по варианту 2, при расходе ВС 3 % к массе а.с. волокна

№ образца	Расход БЦ, % к массе а.с. волокна	Расход наполнителя, % к массе а.с. волокна	Толщина, мм	Плотность, г/см^3	Поверхностная впитываемость (Кобб$_{60}$), г/м^2
1	0	5	–	–	127
2	3	5	0,12	0,66	85
3	3	15	0,13	0,64	90
4	3	30	0,13	0,62	92
5	3	50	0,13	0,62	95

Таким образом, нановолокна бактериальной целлюлозы, культивированной штаммом *Komagataeibacter rhaeticus CALU-1629*, можно рекомендовать как многофункциональную нанодобавку для применения в бумажной

промышленности. Одновременно добавка бактериальной целлюлозы в композицию бумажной массы в количестве 1…5 % к массе а.с. волокна положительно влияет на удержание минерального наполнителя в бумаге, повышает механическую прочность бумаги даже с высоким и сверхвысоким содержанием минерального наполнителя (30…50 %), способствует снижению впитывающей способности бумаги. Применение бактериальной целлюлозы в качестве нанодобавки позволит сократить применение связующих, удерживающих и проклеивающих веществ, применяемых в технологии производства бумаги.

Список литературы

1. Смирнова Е.Г., Лоцманова Е.М., Журавлева Н.М., Резник А.С. Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Под ред. Вураско А.В. Уральский государственный лесотехнический университет. Екатеринбург: УГЛТУ, 2020. 252 с.

2. EA 201700517 A2, C12N 1/20, Штамм Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus CALU-1629, синтезирующий наноцеллюлозу /Ткаченко А.А., Райко М.П., Мигунова А.В. Бюл. ЕАРВ 06. 2018 г.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ВИДОВ УПАКОВОЧНОЙ БУМАГИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ

Л.Г. Махотина
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

В работе представлено исследование возможности повышения прочностных свойств бумаги на основе термомеханической массы за счет введения хвойной беленой целлюлозы. Результаты исследования используются при производстве тонких видов упаковочной бумаги, спрос на которые наблюдается в России и в мире.

IMPROVING THE STRENGTH PROPERTIES OF THIN PACKAGING PAPER BASED ON THERMOMECHANICAL PULP

L.G. Makhotina
St. Petersburg state University of industrial technology and design, Saint Petersburg, Russia

The paper presents a study of the possibility of increasing the strength properties of paper based on thermomechanical mass due to the introduction of coniferous bleached cellulose. The results of the study are used in the production of thin types of packaging paper, the demand for which is observed in Russia and in the world.

Производство бумаги и картона в мире с 2015 до 2019 года оставалось примерно на уровне 420 млн. тонн в год. По экспертной оценке Euler Hermes, падение мирового производства бумаги и картона из-за локдаунов в связи с пандемией Covid-19 составило 1,8 % в 2019 году и 2,3% в 2020 году [1]. Однако уже в 2021 году выросло на 1,4 % по сравнению с 2020 годом и составило 408,6 млн. тонн, а к концу 2022 года достигло 416 млн. тонн. По данным CEPI прогнозируется, что потребление продолжит расти в течение ближайшего десятилетия и достигнет 476 миллионов тонн к 2032 году [2].

Наиболее массовыми видами продукции являются тароупаковочные бумага и картона и бумага для печати. Причем, если спрос на печатные виды бумаги падает, т.к. снижается спрос на газеты и журналы в связи с активным внедрением электронных средств информации, то спрос на бумагу и картон для производства упаковки возрастает.

По данным консалтинговой фирмы BusinesStat за последние 25 лет спрос на газетную бумагу снизился на 35 %. По итогам 2021 г. продажи составили 21,3 млн т, что меньше значения 2016 г. на 14,9 % [3].

Анализ рынка 2013-2022 гг., представленный BusinesStat, показал, что продажи газетной бумаги в России демонстрировали ежегодное сокращение. С развитием интернета и распространением электронных медиа газеты теряют былую востребованность. Падают не только тиражи газет, но и выпуск рекламных проспектов, изготовленных на газетной бумаге. Поэтому перед Российскими предприятиями, производящими газетную бумагу из различных видов механической массы, встает вопрос о расширении рынка использования волокнистых полуфабрикатов высокого выхода и использования ее для производства упаковочных видов.

Российская газетная бумага производится в основном из первичного волокна – механической (древесной) массы, физико-механические и прочностные свойства которого в значительной степени ниже, чем у целлюлозного волокна.

Цель данной работы исследование возможности повышения прочностных свойств тонких видов упаковочной бумаги на основе термомеханической массы (ТММ).

Бумага на основе ТММ с повышенными физико-механическими и прочностными свойствами за счет введения целлюлозы может быть использована при производстве тонких видов упаковочной бумаги или бумаги для гофрирования, спрос на которые наблюдается в России и в мире.

Для исследования использовали ТММ, полученную из хвойных пород древесины и сульфатную беленую хвойную целлюлозу.

Хвойную целлюлозу размалывали в лабораторном ролле "Валлей" до степени помола 21±2 °ШР. Отливки массой 45 г/м^2 изготавливали на листоотливном аппарате Рапид-Кетен с автоматическим управлением.

Для определения морфологических характеристик использовали анализатор волокна Morfi Compact. Метод позволяет определить количество волокон в суспензии, их распределение в общей массе, арифметическую и взвешенную длину, ширину, количество мелочи от длины, количество мелочи от площади, индекс фибрилляции, а также грубость волокон, угол изгиба, скручиваемость, т.е. показатели, от которых зависят бумагообразующие свойства. Для первичного волокна наиболее показательными являются: средневзвешенная длина, ширина, индекс фибрилляции, содержание мелкого волокна (менее 0,2 мм), грубость, скручиваемость.

Испытания образцов бумаги для определения физико-механических и прочностных показателей проводили в соответствии с ГОСТ 30436–96 и ГОСТ 13525.3. Результаты исследования представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Влияние беленой сульфатной хвойной целлюлозы на показатели качества бумаги на основе ТММ массой 45 г/м^2

Наименование показателя	Композиция бумажной массы по волокну				
	ТММ / БСФА хвойная 22 °ШР				
	100/0	95/5	90/10	85/15	0/100
Масса, г/м^2	45	45	45	45	45
Толщина, мкм	155	144	130	136	91
Плотность, г/см^3	0,29	0,32	0,35	0,33	0,49
Пухлость, см^3/г	3,4	3,16	2,88	3,05	2,03
Разрывная длина, км	3,2	3,0	3,5	4,1	8,2
Удлинение при разрушении, %	1,1	1,1	1,31	1,10	2,31
Сопротивление раздиранию, мН	202	219	248	282	408

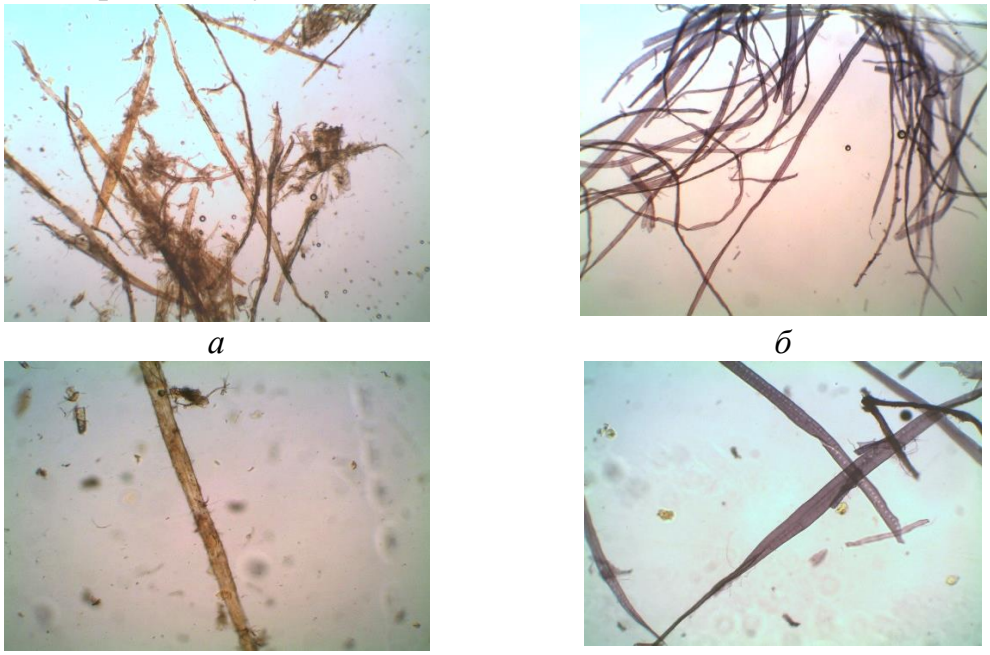
Таблица 2. Морфологические свойства волокнистых полуфабрикатов

Показатели качества	Волокнистые полуфабрикаты		
	БСФА хвойная		ТММ
	Степень помола, °ШР		
	14	22	70
Средневзвешенная длина, мм	2,07	1,87	0,91
Ширина волокна, мкм	29,0	30,0	29,8
Грубость (мг/м)	0,27	0,30	0,72
Степень фибрилляции, %	0,34	0,40	1,28
Содержание мелочи (менее 0,2 мм), %	3,15	3,96	29,4
Скручиваемость, %	14,5	10,5	6,0

Анализ полученных данных показал, что введение к ТММ 5 % хвойной целлюлозы со степенью помола 22 °ШР приводит к снижению разрывной длины, при этом сопротивление раздиранию незначительно увеличивается.

Такой характер введения хвойной целлюлозы к ТММ объясняется тем, что разрывная длина в большей степени зависит от сил взаимодействия между волокнами, а сопротивление раздиранию от длины волокна. Введение небольшого количества (5 %) длинного волокна хвойной целлюлозы к короткому жесткому, содержащему лигнин как внутри, так и на поверхности волокну ТММ с большим содержанием мелочи (рис. 1, табл.2) приводит к нарушению однородности структуры отливки и снижению взаимодействия между волокнами, снижается разрывная длина. При этом 5 % длинных волокон достаточно для незначительного увеличения сопротивления раздиранию.

Введение уже 10…15 % хвойной целлюлозы со степенью помола 22 °ШР позволяет повысить разрывную длину отливок на 20…30 % и сопротивление раздиранию на 40 % при целевом значении 19 % и 7 %, соответственно. При этом пухлость снижается на 15 % (табл. 1).



а *б* *в* *г*

Рис. 1. Микроскопия волокон ТММ (*а, в*) и хвойной целлюлозы (*б, г*): *а, б* – волокна при увеличении в 40 раз; *в, г* – волокна при увеличении в 100 раз

Выводы

1. Показано, что введение к ТММ 10…15 % хвойной целлюлозы со степенью помола 20±2 °ШР позволяет повысить разрывную длину отливок на 20…30 % и сопротивление раздиранию на 40 % при целевом значении 19 % и 7 %, соответственно. При этом пухлость снижается на 15 %.

2. Введение менее 10 % длинного волокна хвойной целлюлозы к короткому жесткому, содержащему лигнин как внутри, так и на поверхности волокну ТММ с большим содержанием мелочи приводит к нарушению однородности структуры отливки и снижению взаимодействия между волокнами, снижается разрывная длина.

Список литературы

1. Marc Livinec, Antoine Donnay/Allianz and Euler Hermes Research. Germany. 2021. 11p.

2. Key Statistics, 2019 / Confederation of European Paper Industries (CEPI). – Brussels. 2021. 30 p.

3. Анализ рынка газетной бумаги в России в 2013–2017 гг., прогноз на 2018–2022 гг. М.: ООО "БизнесСтат", 2018. 84 с.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ФИНИШНАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ ВАЛОВ БУМАГОДЕЛАТЕЛЬНЫХ МАШИН

В.И. Мелехов, В.А. Слуцков, В.В. Прохоров
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Рассмотрен метод ультразвуковой финишной обработки как один из приёмов чистовой обработки при производстве и восстановлении валов бумагоделательных машин. Дано описание принципа применения метода ультразвуковой финишной обработки.

ULTRASONIC SURFACE FINISHING OF PAPER MACHINE SHAFTS

V.I. Melekhov, V.A. Slutskov, V.V. Prokhorov
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The method of ultrasonic finishing is considered as one of the methods of finishing in the production and restoration of paper machine shafts. The description of the principle of application of the method of ultrasonic finishing is given.

Одним из ответственных элементов оборудования бумаго и картоноделательных машин являются валы. В зависимости от функционального назначения валы имеют различную конструкцию и выполняются из различных материалов, в том числе из металлов. В соответствии с технологическим назначением они выполняются жесткими и массивными. Валы бумаго- и картоноделательных машин работают в сложных условиях, подвергаясь различным видам износа, и должны удовлетворять требованиям надежности, долговечности, ремонтопригодности. Например, долговечность стального вала для обработки бумаги давлением определяется в основном числом его возможных перешлифовок.

На многих предприятиях отечественной целлюлозно-бумажной промышленности применяются валы импортного производства, и в условиях санкций, предприятия испытывают трудности со своевременной заменой и восстановлением валов. К валам предъявляются высокие специфические требования по качеству поверхностного слоя – шероховатость поверхности, твердость, микротвёрдость, сопротивляемость износу и прочие. Эти показатели во многом определяют качество производимой продукции – бумаги, картона, и ресурс работы вала [1].

Поверхностный слой оценивается набором геометрических и физических показателей – шероховатость, волнистость, регулярность микрорельефа, механические характеристики и остаточные напряжения [2]. Состояние

поверхностного слоя вала формируется в результате одного или нескольких последовательно применяемых методов обработки. Традиционными способами получения высоких показателей шероховатости поверхности на заключительных операциях является шлифование и последующее полирование различными методами. Как отмечается в работах [1-3], эксплуатационные показатели изделий, работающих в тяжёлых условиях интенсивного износа, в значительной степени зависят от технологических, способов и режимов обработки этих изделий, на финишных операциях. Одним из технологических способов качественного улучшения характеристик поверхностного слоя является ультразвуковая финишная обработка (УФО) [3]. Этот способ является одновременно упрочняющим, и отделочным (финишным).

Многими учёными выполнен широкий спектр исследований воздействия ультразвуковых колебаний при механической обработке материалов. Проводились исследования по влиянию УФО на качество поверхности деталей судостроительного назначения, тяжёлого машиностроения, инструментального производства [3-5]. Однако для восстановления и обработки узлов и деталей бумагоделательных машин способ УФО имеющий большой потенциал не применяется. Результаты исследований свидетельствуют о повышении качества поверхностного слоя деталей, выполненных из специализированных конструкционных сталей при воздействии УФО, что создаёт предпосылки положительного влияния применения УФО для повышения качества поверхностного слоя валов бумагоделательных машин, выполненных из металлов. Процесс ультразвуковой финишной обработки (УФО) позволяет поверхностным пластическим деформированием в ультразвуковом поле получить упрочнённую поверхность с перераспределёнными остаточными напряжениями и низкой шероховатостью.

Обработка валов ультразвуковым воздействием производится специальным, инструментом (индентором). Для этого индентор вводится в контакт с обрабатываемой поверхностью с постоянной силой $P_{ст}$ и наложением периодически повторяющихся ультразвуковых импульсов небольшой амплитуды, одновременно ультразвуковому инструменту сообщается линейное поступательное движение, а обрабатываемой детали вращательное движение (рис. 1). При УФО рабочий орган инструмента, индентор, жёстко соединен с торцом волновода-концентратора ультразвуковых колебаний, и совершает колебания по амплитуде и частоте равные колебаниям волноводопреобразующей системы. В результате индентор деформирует и сминает микронеровности, упрочняет поверхность на глубину 100-200 мкм, частично перераспределяет остаточные напряжения в материале [3].

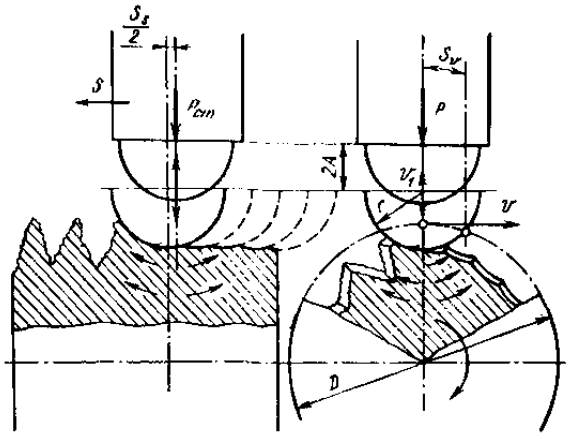


Рис. 1. Схема ультразвуковой финишной обработки: $P_{ст}$ – статическая сила; A – амплитуда индентора; r – радиус сферы индентора; S – продольная подача; D – диаметр обрабатываемой заготовки

Отличительной особенностью ультразвуковой финишной обработки по сравнению с другими известными статическими способами поверхностно-пластического деформирования (ППД) является значительная скорость деформации. Основными факторами, влияющими на качество поверхности, модифицированной ультразвуковой финишной обработкой, являются режимы воздействия – геометрия индентора, интенсивность и мощность ультразвукового воздействия, скорость перемещения ультразвукового инструмента, сила статического прижатия индентора к обрабатываемой поверхности. Оптимизацией приведённых технологических параметров можно снизить шероховатость поверхности и повысить регулярность микрорельефа поверхности в 3-6 раз [3-5].

При ультразвуковой финишной обработке наиболее важным элементом является ультразвуковая головка, которая обеспечивает требуемое наибольшее статическое усилие на обрабатываемую поверхность, и значительное динамическое усилие, создаваемое ультразвуковой колебательной системой. При этом технологическое оборудование должно обеспечивать стабильность процесса, компенсируя износ индентора под воздействием значительных динамических усилий и температур [3]. Ряд экспериментальных исследований позволил сделать вывод о высокой эффективности применения ультразвуковой финишной обработки при условии соблюдения рациональных условий процесса обработки [4, 5]. Так же отмечается, что в настоящее время не решена в полной мере задача повышения эксплуатационных характеристик материалов, применяемых в валах бумагодела-

тельных машин, и других отраслях промышленности. УФО позволяет обеспечить высокое качество поверхности при различных режимах ультразвукового воздействия.

Что касается, целлюлозно-бумажной промышленности, то определенный интерес может представлять применение способа УФО для достижения высоких показателей качества поверхности валов бумагоделательных машин, и оценка влияния различных параметров УФО на эксплуатационные показатели качества поверхностей валов.

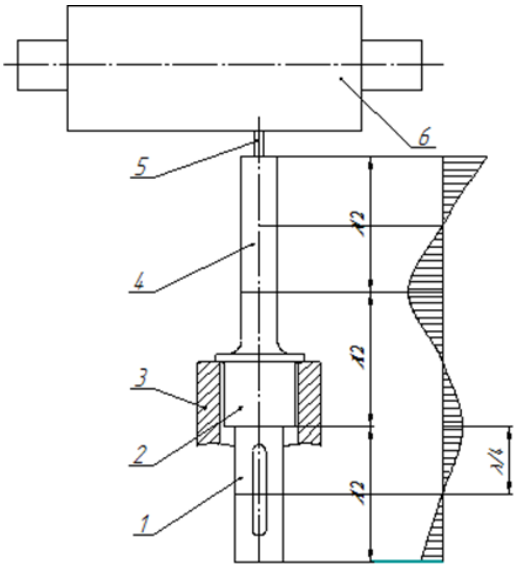


Рис.2. Схема-график колебательной системы при УФО вала: 1 – преобразователь; 2 – концентратор; 3 – узел крепления концентратора; 4 – волновод; 5 – индентор; 6 – обрабатываемый объект

Преимуществами способа УФО по сравнению с другими способами финишной обработки поверхностей (шлифование, полирование) являются:

- значительное снижение высоты микронеровностей поверхности с образованием регулярного микрорельефа;
- возникновение сжимающих остаточных напряжений в поверхностном слое, и плавное их уменьшение от поверхности в глубь;
- повышение износостойкости по сравнению с другими методами финишной обработки (шлифование, полирование);
- высокая равномерность процесса УФО;
- достаточно высокая скорость процесса обработки изделия;
- управляемость и адаптивность процесса УФО;
- высокая частота силового воздействия;
- возможность обработки деталей малой жёсткости без деформации;

- возможность обработки твердых, хрупких поверхностей без разрушения;

- более высокая эффективность обработки закалённых материалов по сравнению с другими методами пластического деформирования.

Анализ ранее проведённых исследований указывает на эффективность УФО поверхностей деталей оборудования различных областей промышленности. В то же время для бумагоделательных машин приведенные в этих работах рекомендации следует уточнить, что связано с конструктивными и технологическими особенностями валов бумагоделательных машин. Рекомендации по технологическим режимам, содержащихся в упомянутых работах, для сталей и сплавов, применяемых в судостроении, тяжёлом машиностроении, использовать для материалов применяемых при изготовлении валов бумагоделательных машин можно с большими ограничениями, поэтому актуальны комплексные исследования по применению ультразвуковой финишной обработки валов бумагоделательных машин.

Актуальность комплексных исследований по применению УФО технологии обработки валов бумагоделательных машин обусловлена ограничением поставок импортных деталей, что позволит обеспечить импортозамещение узлов и деталей бумагоделательных машин на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности.

Список литературы

1. Кугушев И.Д. и др. Теория и конструкция машин и оборудования отрасли. Бумаго- и картоноделательные машины: учеб. пособие для студентов высших учебных заведений. Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического ун-та, 2006. 588 с.

2. Суслов А.Г. Качество поверхностного слоя деталей машин. М.: Машиностроение, 2000. 320 с.

3. Папшев Д.Д. Отделочно-упрочняющая обработка поверхностно-пластическим деформированием. М.: Машиностроение, 1978. 152 с.

4. Малыгин В.И., Кремлева Л.В., Обловацкая Н.С. Влияние параметров ультразвуковой финишной обработки на шероховатость обработанных поверхностей деталей судостроительного назначения // Вестник машиностроения. 2019. № 2. С. 70–73.

5. Малыгин В.И., Мелехов В.И., Обловацкая Н.С., Лобанов Н.В., Слуцков В.А., Капустина Н.А. Повышение качества стального инструмента ультразвуковым пластическим деформированием // Вестник машиностроения. 2023. Т. 102. № 2. С. 130–137.

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ КИСЛОТНОГО И ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

И.И. Осовская, В.С. Антонова
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Разработаны требования к подготовке целлюлозы из лиственных и хвойных пород древесины, включающие предварительную модификацию посредством обработки целлюлозы частичным кислотным и ферментативным гидролизом. Определены условия диспергированиямодифицированной целлюлозы в воздушном потоке. Показано влияние гидролиза на прочность опытных отливок.

INFLUENCE OF SEQUENTIAL ACTION OF ACID AND ENZYMATIC HYDROLYSIS ON MECHANICAL PROPERTIES OF CELLULOSE FIBERS

I.I. Osovskaya, V.S. Antonova
St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia

Requirements for the preparation of cellulose from hardwood/softwood have been developed, including preliminary modification through cellulose treatment with partial acid hydrolysis. The conditions for dispersion of modified cellulose in the air flow are determined. The effect of hydrolysis on the strength of experimental castings is shown.

В настоящее время идет процесс интенсивных поисков новых принципов размола и быстрого внедрения новых, более совершенных размалывающих машин, обладающих повышенной удельной производительностью, мощностью, способностью работать в непрерывном режиме целлюлозно-бумажного производства. Практически во всем мире в завершающей стадии находится процесс перевода класса размалывающих машин на дисковые мельницы, являющиеся в настоящее время наиболее универсальной и совершенной конструкцией.

В частности, в работе [1] проводили размол на лабораторной мельнице PFI. В этой работе получали целлюлозу из хвойных пород древесины, в частности, из лиственницы с разной степенью помола. Сравнительная оценка с американской флафф-целлюлозой показала хорошее качество по многим показателям целлюлозы, полученной из лиственницы. Авторы отмечают, что при дополнительной обработке целлюлоза из древесины лиственницы может быть использована как распушенная целлюлоза.

Кратко о аэродинамическом способе диспергирования на отдельные волокна, используемом в настоящей работе. Полотно целлюлозы подается

в массоподающее устройство по диффузорно-конфузорному каналу. По ходу движения целлюлоза огибает ротор с лопатками, установленный в корпусе массоподающего устройства. Вращение ротора способствует разделению целлюлозы на отдельные волокна и обеспечивает интенсивное перемешивание аэровзвеси волокон, что гарантирует равномерное распределение взвешенных волокон. Сформованный однородный поток аэровзвеси целлюлозных волокон поступает по массоподающему каналу на формующую сетку. Формующая сетка переносит слой осаждающихся на ней волокон к сетковедущему валику. С помощью сеток сформованный распушенный слой (пушонка) транспортируется на вальцовый пресс, осуществляющий дополнительное увлажнение слоя и его прессование.

Объектами исследования выбраны представительные образцы лиственной целлюлозы после ICF-отбелки и обессмоливания со следующими показателями: белизна 89,5 % ISO, содержание смолы – следы, содержание остаточного хлора 0,03 г/л; лигнина – менее 2 %; влажность – 6 %; характеристика хвойной целлюлозы при тех же условиях подготовки: белизна – 88,4 % ISO, содержание смолы – 0,5 %, содержание остаточного хлора – 0,05 %, г/л; лигнина менее 2 %, влажность – 5 %.

При использовании целлюлозных волокон для получения бумаги основную роль играет состояние поверхности волокна и его способность к адгезионно-когезионному взаимодействию. Основными показателями, характеризующими поверхность волокна, являются развитость и шероховатость, химическая неоднородность, зависящая от наличия различных функциональных групп, а также структурная неоднородность поверхностных слоев, приводящая к образованию более прочной связи между волокнами.

В настоящей работе проведены исследования, направленные на изучение закономерностей модификации целлюлозы для улучшения бумагообразующих свойств посредством поверхностной деструкции целлюлозных волокон при кислотном гидролизе.

Если при традиционном (мокром) способе формования внешнее фибриллирование волокна происходит на стадии размола, то для альтернативного (аэродинамического) способа (АДФ) обязательным приемом является активация поверхности волокна.

Модификацию поверхности волокна проводили посредством частичного кислотного гидролиза. Оптимизированы условия получения модифицированной целлюлозы с улучшенными адгезионно-когезионными свойствами посредством поверхностной деструкции влажных целлюлозных во-

локон. Получены закономерности активации поверхностных свойств целлюлозных волокон. Установлено оптимальное влияние коротких цепей и редуцирующих карбонильных групп макромолекул гидролизованной целлюлозы на прочность опытных отливок (рис. 1, 2). Такое содержание коротких цепей (12 %), полученных при кислотном гидролизе происходит при температуре 363 К и времени воздействия 40 с; при этих оптимальных условиях прочность опытных отливок увеличивается на 70 %.

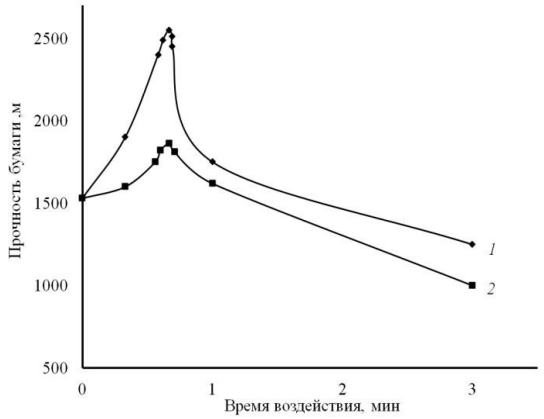


Рис. 1. Зависимость разрывной длины опытных оливок (BL) от времени воздействия кислотного гидролиза: 1 – целлюлоза после кислотного гидролиза (t =40 с); 2 – гидролизованная целлюлоза, обработанная $NaBH_4$

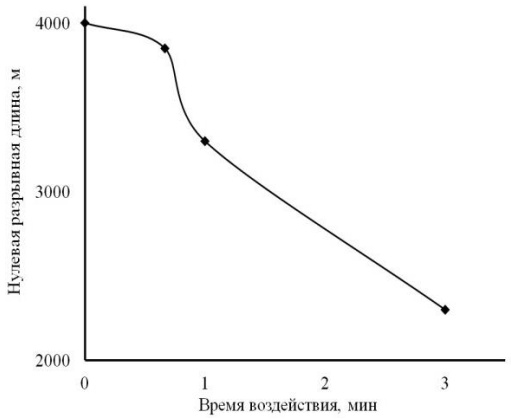


Рис. 2. Зависимость прочности нулевой разрывной длины (BL_0) от времени воздействия кислотного гидролиза

Для сохранения целостности волокна при диспергировании в воздушном потоке на отдельные волокна в работе до диспергирования целлюлозу обрабатывали ферментом [4, 5]. В качестве фермента использовали BANZYME L90 (OY Banmark AB, Финляндия), хорошо зарекомендовавший себя при традиционной технологии размола. Обработку проводили при температуре 50 °С, времени воздействия 10 мин, с расходом фермента 0,05…0,2

г/кг абсолютно-сухой целлюлозы. После обработки целлюлозу подсушивали до влажности 45 %. Как видно из рис. 3, ферментативный гидролиз при оптимальных условиях, а именно, при расходе фермента 0,15 г/кг абсолютно-сухой целлюлозы и времени воздействия 10 мин. При этом роспуск целлюлозы на волокна, обработанной ферментом происходит за 7,3 с для лиственной и 8,8 с для хвойной.

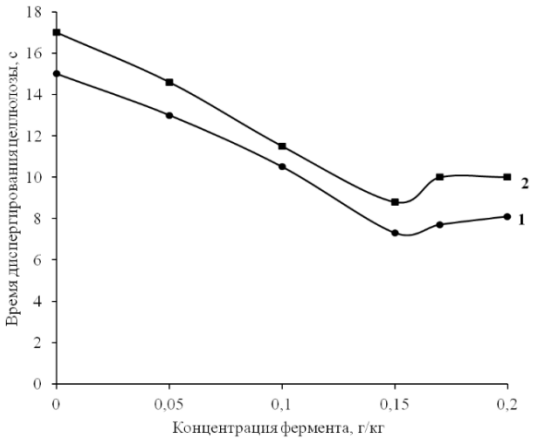


Рис.3. Зависимость времени диспергирования целлюлозы от концентрации фермента: 1 – лиственная целлюлоза, 2 – хвойная целлюлоза

Недостатком кислотного гидролиза целлюлозы является образование большого числа доступных функциональных групп, способных к образованию водородных связей. В результате увеличивается время диспергирования, что приводит к нарушению целостности целлюлозного волокна. Этот недостаток устраняется последовательным воздействием кислотного и ферментативного гидролиза. Совмещение химического и биохимического методов предобработки способствуют дополнительному увеличению прочности опытных отливок при кислотном гидролизе и ослаблению водородных связей, быстрому диспергированию в воздушном потоке и сохранению влажности и целостности волокон при ферментативном гидролизе. При данном методе обработки разрывная длина опытных отливок при аэроформовании возрастает до 2950 м, при традиционном до 3500 м.

Выводы

1. Разработан новый способ получения модифицированной целлюлозы с улучшенными связеобразующими свойствами посредством поверхностной деструкции влажных целлюлозных волокон при гидролизе.

2. Установлено влияние коротких цепей и редуцирующих карбонильных групп макромолекул целлюлозы на гидрофильность и бумагообразующие свойства модифицированной целлюлозы. Установлено оптимальное

содержание коротких цепей макромолекул целлюлозы, которое составляет 12 %. Такое содержание коротких цепей модифицированных волокон кислотным гидролизом выявлено при температуре 363 К и времени воздействия 40 с, при которых прочность опытных отливок увеличивается на 70 %.

3. Обработка ферментом BANZYME L90 в указанных режимах позволяет сохранить целостность волокна, что способствует сохранению волокнистой структуры распушенного слоя, и снизить время роспуска на волокна (размола) до 7…15 с. для обработанной целлюлозы в зависимости от расхода фермента.

4. Совмещение химического и биохимического методов предобработки способствуют увеличению прочности опытных отливок при кислотном гидролизе и ослаблению водородных связей. При данном методе обработки разрывная длина опытных отливок при аэроформовании возрастает до 2950 м, при традиционном до 3500 м.

Список литературы

1. Аким Э.Л., Абрамов И.Н., Коваленко М.В., Сазонова Н.А. Размол как путь направленного изменения физико-механических свойств композиционных материалов на основе целлюлозы из лиственницы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. №6. С. 38–44.

2. Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом. СПб.: СПбГТУРП. 2011. 56 с.

3. Мидуков Н.П., Ефремкина П.А., Малиновская Г.К., Куров В.С., Смолин А.С. Получение трехслойного вайт-лайнера из вторичных волокон. // Химические волокна. 2017, № 1. С. 22–26.

4. Мидуков Н.П., Ефремов Д.С., Куров В.С., Смолин А.С. сухой способ диспергирования волокон для последующего производства картона // Химия растительного сырья. 2018. №3. С. 279–286. DOI: 10.14258/jcprm.2018033698

5. Патент на изобретение 2755986 C1, 23.09.2021. Способ получения распушенной целлюлозы/ И.И. Осовская, Антонова В.С., Смолин А.С.

6. Антонова В.С., Осовская И.И., Малиновская Г.К. Разработка способа получения распушенной целлюлозы для получения санитарно-гигиенических изделий специального назначения // PAP-FOR 2020 Матер. II Междун. научно-технич. конфер. молодых учёных и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (Санкт-Петербург, 23 ноября 2020 года) // СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. Том I. 2020. С. 91–95.

ПЕРУКСУСНАЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ

Р.З. Пен, И.Л. Шапиро, Н.В. Каретникова, Р.А. Марченко
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

Пшеничную солому обрабатывали раствором NaOH при температуре 93 °С и делигнифицировали раствором «пероксид водорода – уксусная кислота – серная кислота – вода». Изучено влияние концентрации катализатора – серной кислоты (0,5…1,5 %) и продолжительности процесса (1,5…3,5 часа) на выход и свойства целлюлозы.

PERACETIC MICROCRYSTALLINE CELLULOSE FROM WHEAT STRAW

R.Z Pen, I.L Shapiro, N.V. Karetnikova, R.A. Marchenko
Reshetnev Siberian State of Science and Ttchnology Krasnoyarsk, Russia

The wheat straw worked up with the NaOH-solution at the temperature 93 °C and delignificated with solution «peroxide hydrogen – acetic acid – sulfuric acid – water». Influence of the catalyst – sulfuric acid (in the range of concentration 0,5…1,5 %) and of the duration process (1,5…3,5 hours) on the output and characteristics of the cellulose was studied.

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) становится всё более востребованным продуктом на мировом рынке. Основные области её использования: изготовление таблетированных форм лекарственных препаратов; производство низкокалорийных хлебобулочных, кондитерских и других пищевых продуктов; в качестве стабилизатора и загустителя в пищевой, косметической и парфюмерной промышленности, и т. д. [1].

Промышленное производство МКЦ из растительного сырья основано на использовании традиционных способов получения целлюлозы (сульфитная или сульфатная варка сырья) с последующими операциями её механического размола, отбелки и кислотной или щелочной гидролитической обработки. Эти технологии многостадийны и энергоёмки, а применение соединений серы и хлора в качестве делигнифицирующих и отбеливающих реагентов делает производство экологически неблагополучным. Это стимулирует поиски альтернативных способов получения МКЦ, более экономичных и безвредных для окружающей среды. К числу таких способов относится делигнификация растительного сырья раствором пероксида водорода и уксусной кислоты в присутствии катализаторов (серной кислоты и др.) [2]

На протяжении последних десятилетий прослеживается тенденция увеличения доли соломы злаковых растений в сырьевом балансе целлюлозно-бумажных предприятий многих стран с развитой лесохимической промышленностью. Этому способствует ряд обстоятельств: с одной стороны, дефицит древесного сырья и необходимость сохранения лесов, как части глобальной экологической системы планеты; с другой – значительные размеры выращивания зерновых культур во многих регионах мира и необходимость квалифицированного использования соломы, побочного продукта сельскохозяйственного производства. Первое место по объёму переработки в целлюлозном производстве и числу опубликованных исследований принадлежит соломе пшеницы.

Отличительной особенностью стеблей пшеничной соломы является жировой слой на их поверхности. Для его удаления рекомендуют обработку раствором гидроксида натрия при температуре до 120 °С [3].

Цель исследования: уточнить параметры более «мягкого» режима получения и определить свойства МКЦ из стеблей пшеничной соломы

Объектом исследования служили стебли пшеничной соломы., заготовленной в Емельяновском районе Красноярского края. Результаты химического анализа (массовые доли компонентов): целлюлоза (азотно-кислотный метод Кюршнера-Хоффера) 46,8 %; лигнин (сернокислотный метод Класона-Комарова), 22,6 %; экстрактивные вещества (этанольно-толуольный азеотроп, аппарат Сокслета) 1,22 %; зола (прокаливание при 600 °С) 5,1 %.

Измельченное сырье (на отрезки 20...30 мм) подвергали обработке в две ступени. Первая ступень – щелочная обработка для удаления жирового слоя. Условия первой ступени: концентрация водного раствора NaOH 4 %; гидромодуль 6; температура 93°С; продолжительность 2 часа. Выход твердого остатка составил 49,9 % от массы сырья.

Отмытый от щелочи продукт подвергали изотермическому нагреванию при температуре 192…193 °С с раствором, содержащим уксусную кислоту, пероксид водорода и каталитические количества серной кислоты (вторая ступень). В ходе эксперимента изменяли величины двух факторов, отобранных на основании предшествующих исследований (в скобках – интервалы их варьирования):

X_1 – концентрация серной кислоты в варочном растворе (0,5...1,5 %);

X_2 – продолжительность варки (1,5...3,5 часа).

Переменные факторы варьировали в соответствии с планом эксперимента второго порядка на кубе [4]. Остальные факторы были одинаковыми

во всех опытах: начальные концентрации уксусной кислоты и пероксида водорода 6 г-моль/дм^3 каждого, жидкостный модуль 6, температура 92…93 °С.

Результаты эксперимента характеризовали следующими показателями (выходными параметрами):

Y_1 – выход целлюлозы, % от массы соломы;

Y_2 – степень полимеризации целлюлозы;

Y_3 – водоудерживающая способность целлюлозы, %;

Y_4 –йодное число целлюлозы, мг/г.

Степень полимеризации целлюлозы определяли по вязкости её раствора в ЖВНК (ГОСТ 9105), водоудерживающую способность (по методу Джайме) и йодное число – согласно ТУ 9199-005-12043303-2003.

Условия и результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия и результаты эксперимента

Номера режимов	Независимые переменные		Выходные параметры (результаты наблюдений)			
	X_1, %	X_2, час.	Y_1, %	Y_2	Y_3, %	Y_4, мг/г
1	1,0	2,5	35,6	290	175	11,4
2	0,5	1,5	37,7	331	163	10,6
3	1,0	1,5	36,2	285	176	11,0
4	1,5	1,5	36,8	256	205	11,2
5	0,5	2,5	35,8	301	227	10,1
6	1,0	2,5	35,7	219	170	11,5
7	1,5	2,5	34,5	244	154	11,0
8	0,5	3,5	34,7	262	213	9,9
9	1,0	3,5	34,0	220	196	10,5
10	1,5	3,5	33,2	178	206	11,5
11	1,0	2,5	35,5	222	180	11,3

Для математической обработки использовали пакет прикладных программ Statgraphics Centurion XVI [4]. Зависимости каждого из выходных параметров от переменных факторов аппроксимировали уравнениями регрессии второго порядка общего вида

$$\acute{Y} = b_0 + \Sigma b_i X_i + \Sigma b_{ii} X_i^2 + b_{12} X_1 X_2; \quad i = 1,2 \qquad (1)$$

(символ $\acute{Y}$ принят для значений выходных параметров Y, прогнозируемых уравнением регрессии).

Статистически незначимые коэффициенты регрессии (при критическом уровне значимости 0,05) исключили из уравнений с пересчетом оставшихся коэффициентов. Статистические характеристики результатов наблюдений и аппроксимации приведены в табл. 2.

Полученные уравнения регрессии использовали для графического представления влияния переменных факторов (в границах интервалов их варьирования) на результаты процесса.

Выход целлюлозы Y_1 уменьшается с увеличением обоих технологических факторов X_1 и X_2 (рис. 1). Почти симбатно с выходом уменьшается и степень полимеризации целлюлозы Y_2. Это согласуется с априорной информацией о процессах делигнификации.

Таблица 2. Статистические характеристики результатов наблюдений и уравнений регрессии

Характеристики	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
Результаты наблюдений:				
среднее значение	35,4	255	187	10,9
минимальная величина	33,2	178	154	9,9
максимальная величина	37,7	331	227	11,5
стандартное отклонение	1,28	44,4	23,0	0,52
коэффициент вариации, %	3,6	17,4	12,3	2,5
Уравнения регрессии:				
коэффициент детерминации, R^2, %	94,2	92,4	45,3	–
стандартная ошибка аппроксимации	0,485	2,12	1,68	–
статистика Дарбина-Ватсона	3,42	2,98	3,05	–

Показатель Y_3 (водоудерживающая способность целлюлозы) при использовании для его определения общепринятого метода Джайме плохо воспроизводится. По этой причине констатирована лишь тенденция к увеличению этого показателя по мере уменьшения выхода и степени полимеризации целлюлозы.

Сорбционная способность целлюлозы (йодное число Y_4) в изученном диапазоне выхода и степени полимеризации практически не зависит от переменных факторов процесса, все коэффициенты регрессии в уравнении (1) статистически незначимы при пороговом уровне значимости 0,05 (доверительная вероятность 95 %).

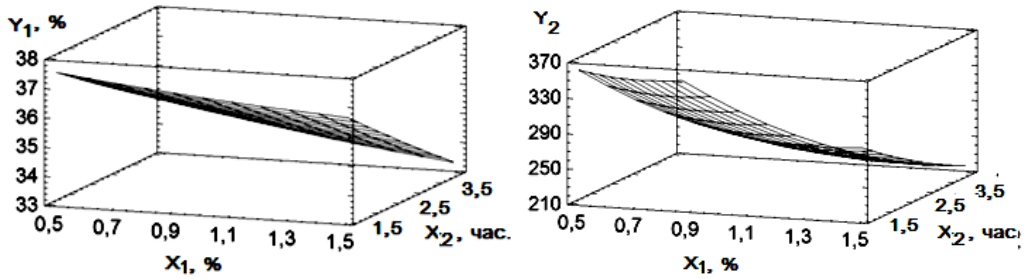


Рис. 1. Зависимость выхода Y_1 и степени полимеризации целлюлозы Y_2 от переменных факторов варки

Согласно нормам действующих в РФ технических условий ТУ 9199-005-12043303, микрокристаллическая порошковая целлюлоза для пищевой и фармацевтической промышленности должна иметь степень полимеризации не более 300, водоудерживающую способность не менее 30 %, сорбционную способность по йоду не менее 10 мг/г. Этим требованиям удовлетворяют почти все изготовленные образцы целлюлозы. Очевидно, в качестве оптимального режима варки на данном этапе исследования можно принять условия опыта № 4 (табл. 1), при котором получен продукт с наибольшим выходом и относительно небольшой продолжительностью процесса.

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

Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Выражаем благодарность сотрудникам центра коллективного пользования за оказанное содействие при проведении исследований.

Список литературы

1. Топтунов Е.А., Севастьянова Ю.В. Порошковые целлюлозные материалы: обзор, классификация, характеристики и области применения // Химия растительного сырья. 2021. № 4. С. 31–45.

2. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Шапиро И.Л. Катализируемая делигнификация растительного сырья пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья. 2020. № 4. С. 329–347.

3. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Судакова И.Г., Яценкова О.В., Гарынцева Н.И., Ибрагимова Е.Ф. Делигнификация соломы пшеницы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора // Химия растительного сырья. 2009. № 4. С. 39–44.

4. Пен Р.З., Пен В.Р. Статистические методы математического моделирования, анализа и оптимизации технологических процессов. СПб.: Лань, 2020. 308 с.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СКЛЕИВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ БЕСКОНТАКТНЫМ НАГРЕВОМ КЛЕЕВОГО ШВА

В.И. Мелехов, И.И. Соловьев, В.В. Прохоров, В.А. Слуцков, Н.М. Клюшин
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Представлены результаты исследований бесконтактного индукционного нагрева ферромагнитных наполнителей клеевой композиции для склеивания древесины. Проведены опыты по нагреву пяти видов ферромагнитных наполнителей: порошка ферромагнитного Fe 90 %; ферромагнитных опилок из стали Fe 95 %, измельченных окатышей обожженных Fe_2O_3, не обожженных Fe_2O_3, ферромагнитной сечки из стальной проволоки.

INTENSIFICATION OF WOOD BONDING BY NON-CONTACT HEATING OF THE ADHESIVE SEAM

V.I. Melekhov, I.I. Soloviev, V.V. Prokhorov, V.A. Slutskov, N.M. Klyushin
The Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The results of studies of non-contact induction heating of ferromagnetic fillers of an adhesive composition for gluing wood are presented. Experiments were conducted on heating five types of ferromagnetic fillers: ferromagnetic Fe 90 % powder; ferromagnetic sawdust made of Fe 95 % steel, crushed pellets fired with Fe2O3, not fired with Fe2O3, ferromagnetic section made of steel wire.

Введение. Склеивание древесины – технологический процесс получения неразъемного соединения деталей путем адгезионного взаимодействия клеевой композиции и соединяемых поверхностей.

Склеивание заготовок из массивной древесины, шпона, древесно-композиционных материалов производят холодным и горячим способом. Холодный способ осуществляют при температуре 18…20 °С. Горячий является основным видом склеивания древесины. Применение горячего способа склеивания предполагает нагрев клеевого шва. В зависимости от вида склеиваемых материалов, применяемых клеев, способов нагрева склеиваемых заготовок из древесины, горячий способ осуществляется при температурах до 200 °С [1-3].

Нагрев клеевого соединения может быть осуществлен бесконтактным индукционным способом при введении в наполнитель клеевой композиции ферромагнитных элементов (далее «ферромагнитный наполнитель»), которые нагреваются в электромагнитном поле индуктора, формируя равномерное тепловое поле непосредственно в клеевом шве, одновременно запуска-

ется реакция полимеризации клеевой композиции. Введенный в состав клеевой композиции ферромагнитный наполнитель не должен снижать прочностных характеристик соединения [4,5].

Проведены исследования по определению граничных температурных характеристик ферромагнитных наполнителей для клеевой композиции при индукционном нагреве.

Применены ферромагнитные наполнители: порошок ферромагнитный Fe 90 %; ферромагнитные опилки из стали Fe 95 %, используемые в металлургической промышленности; измельченные окатыши обожженные Fe_2O_3, не обожженные Fe_2O_3; ферромагнитная сечка из стальной проволоки. Окатыши – это гранулированный рудный концентрат, продукт обогащения железосодержащих руд и последующего окомкования и обжига.

Исследования проведены на экспериментальной установке индукционного нагрева с нагревательным элементом в виде индуцирующего провода (индуктора) сложной формы с возможностью перемещения относительно поверхности склеиваемого материала. Мощность источника питания индуктора P = 100 Вт, диапазон регулирования частот 3…10 кГц (рис. 1).

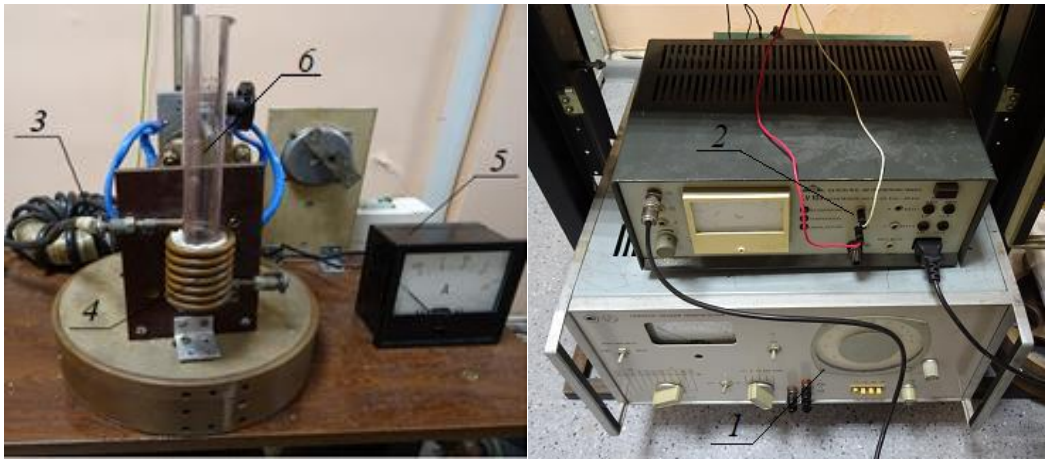


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – источник питания ГЗ-109 (Г); 2 – усилитель мощности LV-103 (У); 3 – нагрузочный трансформатор (НТ); 4 – индуцирующий провод (LИ); 5 – амперметр (А); 6 – контейнер с ферромагнитным наполнителем

Окатыши предварительно измельчали до однородного фракционного состава 300 мкм. Получили мелкодисперсный ферромагнитный наполнитель содержанием Fe 65…70 %.

Для определения температуры нагрева цельнотельного ферромагнитного материала готовили сечку из стальной проволоки d = 300 ÷ 1230 мкм.

Были проведены опыты по установлению интенсивности нагрева ферромагнитных наполнителей. Масса проб ферромагнитных наполнителей 20 ± 0,1 гр.

Опыты проводили на экспериментальной установке. Подобран рабочий диапазон энергетических характеристик установки.

При проведении опытов в радиопрозрачный стеклянный контейнер 6 загружали пробу ферромагнитного наполнителя (20 г.), помещали в управляемое магнитное поле индуктора 4. Ферромагнитный наполнитель нагревается в поле индуктора. Результаты опытов приведены в табл. 1,2.

Таблица 1. Температура термодинамического равновесия при индукционном нагреве ферромагнитных наполнителей

Ферромагнитныйнаполнитель	Масса, г	Размерный состав фракций, мкм	Температура термодинамического равновесия, °С	Мощность источника питания индуктора, Вт
1 Ферромагнитные опилки из стали Fe 95%	20	300	43,5	100
2 Измельченные окатыши обожженные Fe_2O_3			37,4	
3 Измельченные окатыши не обожженные Fe_2O_3			41,6	
4 Порошок ферромагнитный Fe 90%			39,2	
5 Ферромагнитная сечка из стальной проволоки			47,2	

Индукционный нагрев ферромагнитных наполнителей током частотой 7 кГц представлен на рис. 2.

Проведены опыты по нагреву ферромагнитной сечки из стальной проволоки (сталь 45) размерным составом фракций d = 330 ÷ 1230 мкм, длиной l = 5…15 мм. Размерные характеристики сечки выбраны с учетом сопоставимой толщины клеевого шва 330 мкм (табл. 2).

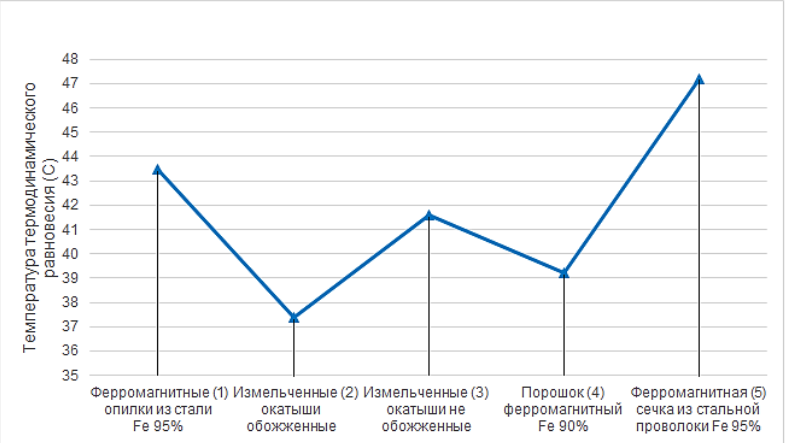


Рис. 2. Индукционный нагрев ферромагнитных наполнителей током частотой 7 кГц

Таблица 2. Температура термодинамического равновесия при индукционном нагреве ферромагнитной сечки

№ п/п	Фракции сечки, *l*, мм	Масса, г	Размерный состав фракций, мкм	Температура термодинамического равновесия, °С	Мощность источника питания индуктора, Вт
1	5	20	330	48,1	100
	10			57,4	
	15			75,3	
2	5		380	52,1	
	10			61,3	
	15			79,4	
3	5		1230	58,4	
	10			67,2	
	15			85,5	

Индукционный нагрев ферромагнитной сечки из стальной проволоки током частотой 7,3 кГц представлен на рис. 3.

Установлено, что в качестве наполнителей клеевой композиции для интенсификации нагрева могут быть эффективно применены измельченные ферромагнитные мелкодисперсные материалы: ферромагнитные опилки Fe 95 %, наполнитель из измельченных окатышей не обожженных Fe_2O_3, ферромагнитная сечка. При этом интенсивность нагрева наполнителя из не обожженных измельченных окатышей на 22…25 % выше чем обожженных. Рассмотренные ферромагнитные наполнители сравнимы по размерным и качественным характеристикам с применяемыми и могут быть включены в состав клеевой композиции для склеивания древесины, что позволяет ускорить процесс формирования клеевого шва.

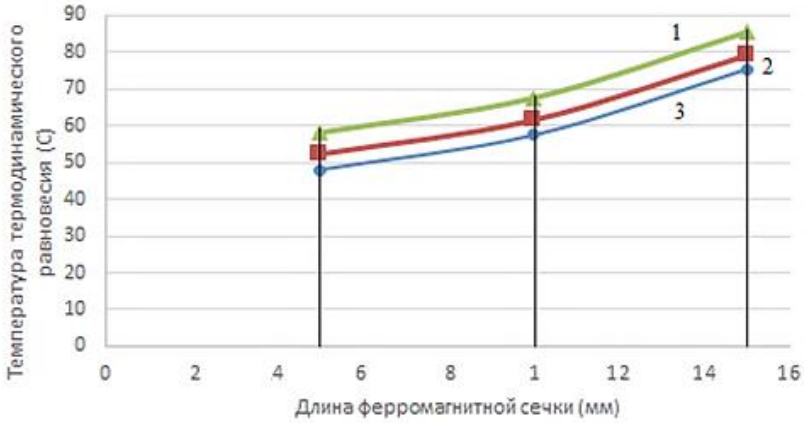


Рис. 3. Индукционный нагрев ферромагнитной сечки из стальной проволоки током частотой 7,3 кГц 1 – фракции 1230 мкм; 2 – фракции 380; мкм 3 – фракции 330 мкм

Выводы. Экспериментально подтверждена возможность инициации бесконтактного целенаправленного адресного нагрева ферромагнитных наполнителей клеевой композиции с формированием равномерного теплового поля клеевого соединения. Установлены характеристики термодинамического равновесия при индукционном нагреве общедоступных для практического применения ферромагнитных наполнителей из рудных железосодержащих концентратов. Совершенствование процесса склеивания древесины бесконтактным индукционным нагревом клеевой композиции с ферромагнитным наполнителем актуально, представляет научно-практический интерес, необходимо продолжение целенаправленных исследований.

Список литературы

1. Бирюков В.Г. Технология клееных материалов и древесных плит. Москва: ГОУ ВПО МГУЛ, 2005. 220 с.

2. Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Технология процесса склеивания древесины: Учебное пособие по дисциплине «Технология клееных материалов и плит». СПб.: СПбГЛТУ, 2015. С. 53.

3. Ковальчук Л.М. Склеивание древесины в поле токов высокой частоты. М.:; Л.: Гослесбумиздат, 1960. 239 с.

4. Мелехов В.И., Прохоров В.В. Интенсификация процесса склеивания древесины индукционным нагревом / В сб. «Актуальные вопросы инновационного развития Арктического региона РФ»: матер. Всерос. научно-практич. конфер. [Электронный ресурс] / сост. М.Н. Кузнецова, А.В. Шишкина; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Электронные текстовые данные. Архангельск: ИД САФУ, 2020. С. 91–95.

5. Пат. № RU2715840 C1 Способ склеивания древесины / Мелехов В.И., Соловьев И.И., Прохоров В.В., Тюрикова Т.В. № 2019123090; заяв. 22.07.2019.

ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БУМАЖНОЙ ПРОДУКЦИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Е.А. Рогова, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов, И.Р. Лапин
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

В работе представлены результаты проведенных исследований по влиянию использования бактериальной целлюлозы в композиции с различными растительными волокнами, на изменение физико-механических характеристик бумажной продукции.

IMPROVING THE PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF PAPER PRODUCTS USING BACTERIAL CELLULOSE

E.A. Rogova, Y.D. Alashkevich, V.A. Kozhukhov, I.R. Lapin
Siberian State University of Science and Technology named after Academician M.F. Reshetnev, Krasnoyarsk, Russia

The paper presents the results of studies conducted on the effect of the use of bacterial cellulose in a composition with various plant fibers on the change in the physical and mechanical characteristics of paper products.

Производство бумаги является важной отраслью, которая играет одну из важных ролей во многих секторах экономики. Однако, она все больше, начинает сталкиваться с проблемами, связанными с экологической устойчивостью и энергоэффективностью.

Бумага является одним из наиболее широко используемых и универсальных материалов в мире. Его применение варьируется от упаковки и печати до строительства и гигиены. Процесс производства бумаги включает в себя ряд сложных этапов, которые требуют использования различных химических веществ и добавок для улучшения свойств бумаги и обеспечения ее качества.

С каждым годом все больше авторов проводят исследования, направленные на выявление и подтверждение актуальности применения в процессе производства бумаги различных добавок. В основной своей массе это по-прежнему не безопасные и не экологичные вещества.

В поисках решения экологической устойчивости, все чаще встречаются работы, в которых авторы используют для получения бумаги так называемое альтернативное сырье. Таким сырьем при производстве целлюлозы могут быть как сельскохозяйственные культуры, так и побочные продукты

пищевых производств. Волокна из таких культур как лен, конопля, мексиканская агава и другие продукты растениеводства все чаще являются источниками для получения целлюлозы [1]. Экологичность таких источников неоспорима, но, несмотря на это, получение целлюлозы из них по-прежнему энергозатратна.

Помимо целлюлозы растительного происхождения, в природе существует целлюлоза, имеющая природу бактериального происхождения. Такой источник целлюлозы в производстве бумаги мало изучен, но имеет наибольшую перспективу благодаря своим свойствам [2].

Бактериальная целлюлоза (БЦ) – это уникальный биоматериал, который является по своей природе чистым материалом, в отличие от других биополимеров. Волокна бактериальной целлюлозы тоньше, чем волокна целлюлозы растительного происхождения. БЦ представляет собой высокопористые трехмерные сети. Кроме того, БЦ является биоразлагаемым, биосовместимым, нетоксичным и неаллергенным полимером. Высокая водопоглощающая способность и газопроницаемость гидрогеля БЦ обеспечивают обмен питательными веществами и материалами, необходимыми для выживания бактерий. Несмотря на такие механические характеристики, бактериальная целлюлоза в то же время обладает хорошей упругостью, эластичностью, пластичностью [3].

Благодаря своим особым свойствам БЦ находит применение во многих отраслях, в том числе в технике, медицине и научных исследованиях, открывает новые широкие возможности для разработки нанотехнологии, в том числе в нашем случае в производстве бумаги.

Для изучения влияния БЦ на физико-механический свойства бумаги были выбраны следующие растительные волокна: конопляные, лиственная целлюлоза и хвойная целлюлоза. Каждое выбранное волокно было подвергнуто ножевому размолу до одинаковой степени в 60 °ШР. Для выявления закономерностей влияния БЦ на физико-механические свойства бумаги, были изготовлены опытные образцы отливок из 100 % растительного волокна каждого вида. Затем была составлена композиция из БЦ и растительного волокна каждого вида в следующем процентном соотношении БЦ/РЦ: 10/90, 20/80, 30/70. Для данного исследования бактериальная целлюлоза была предоставлена Институтом биофизики СО РАН в городе Красноярск в виде гель-пленки. Синтез бактериальной целлюлозы осуществлялся штаммом *Komagataeibacter Xylinum*.

Опытные образцы отливок из композиции БЦ/РЦ были выполнены в соответствии с требованиями [4] и исследованы на физико-механические характеристики, которые представлены на рисунках (рис. 1-3).

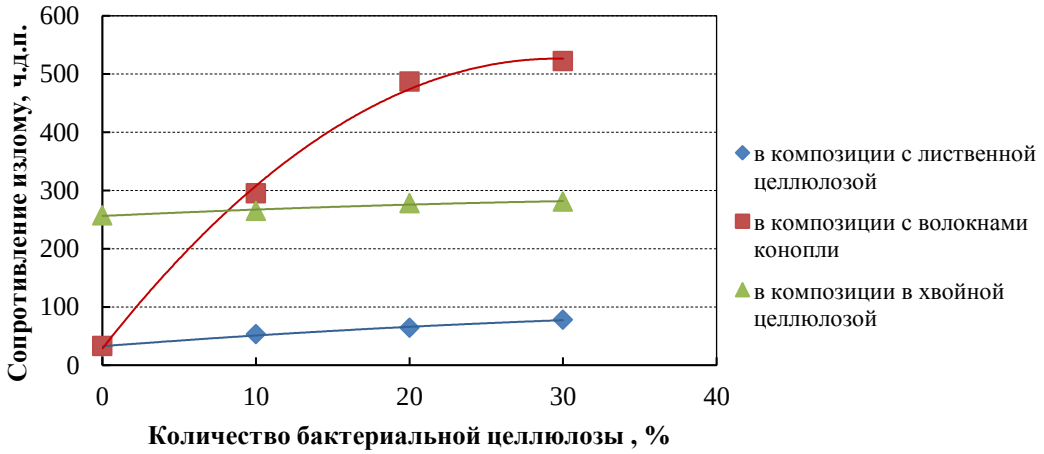


Рис. 1. Влияние количества бактериальной целлюлозы на сопротивление излому

На рис. 1 представлена зависимость сопротивления излому (число двойных перегибов) от % соотношения БЦ при использовании в качестве основного компонента сырья из древесной целлюлозы хвойных и лиственных пород, а также из целлюлозы, полученной из технической конопли. Как видно из рисунка, для древесной целлюлозы хвойных пород и лиственных пород, качественные показатели практически близки к линейным зависимостям. Что касается количественных значений, в обоих случаях величины практически не велики, причем для хвойной целлюлозы значения сопротивления излому значительно выше, чем для лиственной целлюлозы. Причем влияние процентного соотношения БЦ ни в том ни в другом случае не оказывает существенного влияния. При использовании в композиции с БЦ технической конопли, наблюдается значительное увеличение сопротивления излому при увеличении % соотношения БЦ в сравнении с композицией с древесной целлюлозы. Качественные значения сопротивления излому носят параболический характер.

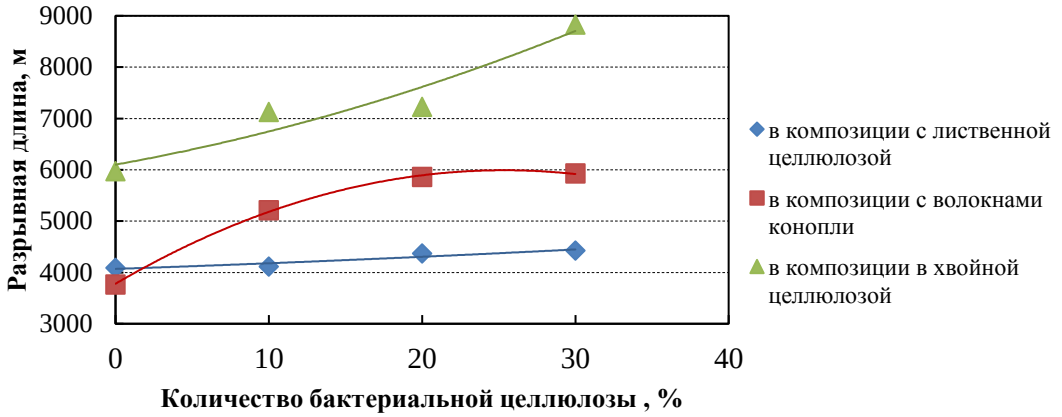


Рис. 2. Влияние количества бактериальной целлюлозы на разрывную длину

На рис. 2 представлена зависимость разрывной длины от процентного соотношения БЦ при использовании в качестве основного компонента сырья из древесной целлюлозы хвойных и лиственных пород, а также из целлюлозы, полученной из технической конопли. Как видно из рисунка, при размоле целлюлозы из древесины и технической конопли имеются разные качественные значения. Для лиственной древесной целлюлозы наблюдается линейная зависимость с небольшими количественными значениями близкими к сопротивлению излома. Что касается хвойной древесной целлюлозы, то наблюдается значительно более высокие значения разрывной длины по сравнению с лиственной целлюлозой и размолом технической конопли. При этом качественные значения для нее близки к линейной зависимости. Что касается композиции с технической коноплей, то изменения разрывной длины представляют собой параболическую зависимость, но количественные значения разрывной длины имеют более низкие показатели по равнению с композицией их хвойной целлюлозы.

На рис. 3 представлена зависимость сопротивление продавливанию от процентного соотношения БЦ при использовании в качестве основного компонента сырья из древесной целлюлозы хвойных и лиственных пород, а также из целлюлозы, полученной из технической конопли. Как видно из рисунка, значения продавливания близки к зависимостям разрывной длины, что касается количественных зависимостей, то все три вида полуфабриката имеют более низкие значения по сравнению с показателями разрывной длины. Таким образом, разрывная длина имеет более высокие показатели при композиции с хвойной целлюлозой, средние значения при композиции с технической коноплей и наиболее низкие показатели в композиции с лиственной целлюлозой.

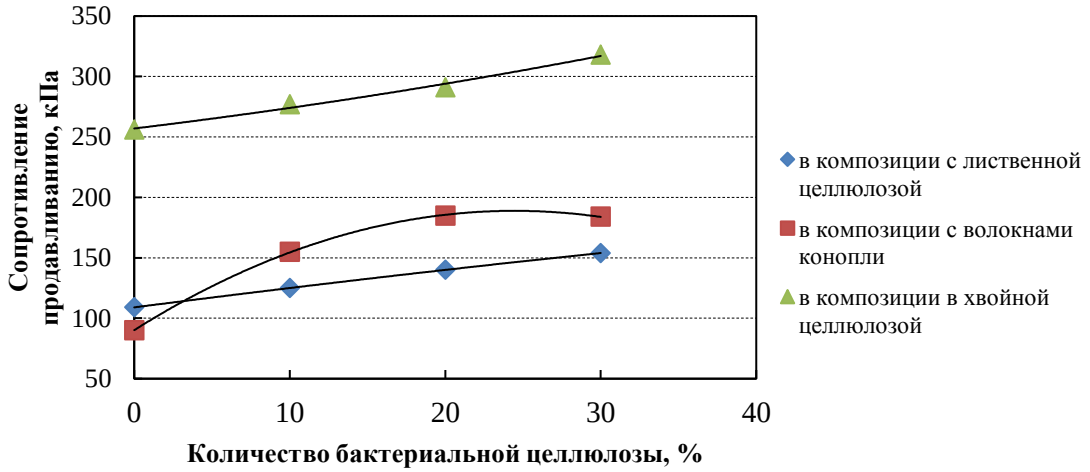


Рис. 3. Влияние количества бактериальной целлюлозы на сопротивление продавливанию отливок

Независимо от волокнистого полуфабриката (лиственной или хвойной целлюлоз, технической конопли) с увеличением процентного соотношения БЦ, наблюдается рост физико-механических характеристик готовых изделий.

Список литературы

1. Карелина А.А., Алашкевич Ю.Д., Кожухов В.А., Хохлов К.А. Размол массы высокой концентрации из растительного сырья в ЦБП / В сб. «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения»: Матер. IV Междун. научно-технич. конфер. молодых учёных и специалистов ЦБП, Санкт-Петербург, 14–15 ноября 2022 года // СПб.: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2023. С. 31–36.

2. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Ситникова А.Е., Бычин Н.В., Гладышева Е.К., Шавыркина Н.А., Миронова Г.Ф., Севастьянова Ю.В. Композиционная бумага из бактериальной наноцеллюлозы и хвойной целлюлозы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2021. Том 11, № 3. С. 460–471.

3. Рогова Е.А., Алашкевич Ю.Д., Кожухов В.А., Лапин И.Р., Киселев Е.Г. Состояние и перспективы совершенствования способов получения и использования бактериальной целлюлозы (обзор) // Химия растительного сырья, 2022. №4. С. 27–46.

4. Технология целлюлозно-бумажных материалов. В 3 т. Т. 2. Производство бумаги и картона. Ч. I. Технология производства и обработки бумаги и картона. / В.И. Комаров, Л.А. Галкина, Л.Н. Лаптев [и др.]. СПб.: Политехника, 2005. 423 с.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ СУСПЕНЗИИ ЗА СЧЕТ ОПТИМИЗАЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕНОГАСИТЕЛЕЙ

М.Е. Романов, С.А. Евтюхов
ООО «БКТ-Сервис», Санкт-Петербург, Россия

Пенообразование при производстве полуфабрикатов и готовой продукции в целлюлозно-бумажной отрасли является серьезной проблемой, снижающей производительность и приводящей к отбраковке продукции, и требует тщательного подхода к ее решению. В работе рассмотрена теория пенообразования и способ подбора и оптимизации работы пеногасителей с применением современного лабораторного оборудования.

IMPROVEMENT ON THE DRAINAGE OF CELLULOSE SUSPENSION AS A RESULT OF DEFOAMERS EFFECTIVENESS

M.E. Romanov, S.A. Evtyuhov
BKT-Service, Saint-Petersburg, Russia

Foaming in the production of wood pulp and finished products in the pulp and paper industry is a serious problem that reduces productivity and leads to product rejection, and requires a careful approach to its solution. In this paper we look into the theory of foaming and possible ways of selecting the bestdefoaming solution optimizing its application by using modern lab equipment.

В настоящее время использование современного промывного оборудования не исключает ухудшение его фильтрующей способности из-за процесса пенообразования черного щелока при промывке и сгущении целлюлозной суспензии. Помимо этого, тенденции предприятий к увеличению производительности варочного цеха, и как следствие промывного, неизбежно ведёт к повышенному пенообразованию на промывке, увеличению ХПК промытой массы и повышенному расходу пеногасителя, особенно в весенний период, когда повышенное содержание экстрактивных веществ в древесине ведёт к повышенному содержанию поверхностно-активных веществ (ПАВ) в чёрном щёлоке.

Не секрет, что чёрный щелок сульфатных варочных производств – это многокомпонентная система, имеющая все необходимые физико-химические составляющие для пенообразования, такие как поверхностно-активные вещества, приводящие к образованию пены, так и стабилизирующие пену вещества.

Рассмотрим некоторые теоретические аспекты пенообразования. Пена – это стабилизированные высокомолекулярными соединениями пузырьки воздуха в смеси с жидкой фазой (водой, щёлоком и т.д.). Схематически пена представлена на рис. 1.

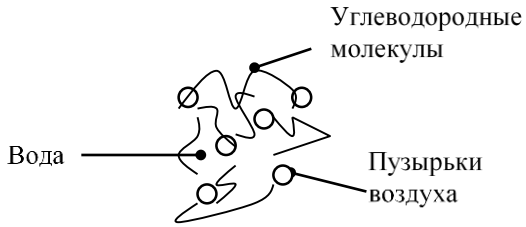


Рис. 1. Схематическое представление пены

С одной стороны, органические вещества, содержащиеся в волокнистой суспензии, сами влияют в значительной степени на стабилизацию пузырька воздуха и уменьшение поверхностного натяжения. То есть, существует постоянное равновесие между процессами стабилизации пузырька воздуха (пенообразования) и разрушением пузырька воздуха (пеногашение). Дополнительным введением молекул ПАВ, содержащихся в пеногасителе, это равновесие возможно сдвинуть в сторону разрушения пузырька воздуха. Другими словами, работа, производимая над пузырьком воздуха молекулами воды по его «схлопыванию» в условиях большого поверхностного натяжения уравновешена с работой производимой органическими молекулами по стабилизации пузырька (его росту) в условиях уменьшения поверхностного натяжения.

Уменьшение поверхностного натяжения при введении в систему молекул ПАВ (пеногасителя) нужно рассматривать гораздо глубже, а именно:

- еще большее снижение межфазной поверхностной энергии на границе пузырек воздуха – вода (первоначальное снижение межфазной поверхностной энергии достигнуто присутствующими в волокнистой суспензии органическими веществами).

- разрушение пузырька воздуха.

То есть, при введении в систему молекул пеногасителя происходят следующие процессы (рис. 2):

1. Дестабилизация плёнки под частицей пеногасителя, посредством снижения поверхностного натяжения;

2. Плёнка истончается вблизи частицы, поскольку пеногаситель обладает очень низким поверхностным натяжением (ниже, чем у плёнки);

3. Разрыв плёнки с образованием локальных областей ослабления пены.

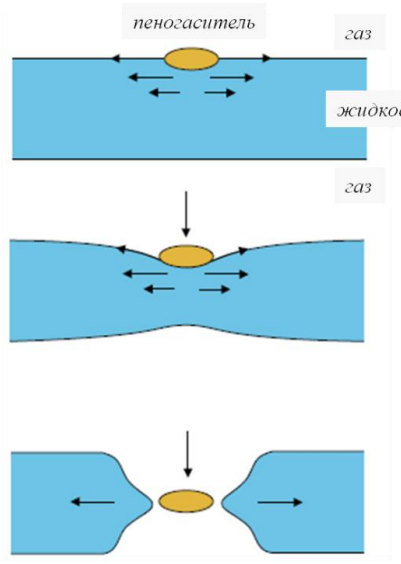


Рис. 2. Схематическое представление разрушения стенки пузырька воздуха

Силиконовые пеногасители имеют много бóльшую гидрофобную поверхность и большее сродство к пузырьку воздуха, чем обычно применяемые масляные пеногасители, и соответственно более активно снижают поверхностное натяжение на границе разделов фаз пузырек воздуха – вода.

Рассмотрим некоторые параметры, способствующие образованию пены при промывке сульфатной целлюлозы:

- высокий уровень ХПК – наличие большого количества органических соединений, образовавшихся при делигнификации целлюлозы;
- высокая щелочность целлюлозной массы;
- наличие сульфатного мыла, снижающего поверхностное натяжение целлюлозной суспензии;
- высокая температура промывного щелока;
- наличие в щелоке и целлюлозной суспензии захваченного воздуха.

Стоит отметить, что наличие захваченного воздуха в потоке может создавать проблемы с пенообразованием как при промывке целлюлозы, так и при производстве бумаги и картона. Кроме того, присутствие связанного воздуха на машинах может приводить к различным видам отбраковки готовой продукции и увеличению обрывности.

Количество воздуха зависит от технологических особенностей производства, оборудования, движения технологических потоков и пр.

Наиболее распространённые пути попадания воздуха в поток:

1. Через уплотнения насосов. Отрицательное давление по центральной оси может втягивать воздух сквозь плохое/повреждённое уплотнение

или сухой сальник (как для промывного/сгущающего оборудования, так и для БДМ);

2. Через центр вихревых очистителей, особенно с открытым выбросом. Несмотря на высокое давление по окружности сопла отходов по центру может втягиваться воздух (для БДМ);

3. Воздух или другой газ может образовываться в результате химических реакций. Чтобы исключить это, необходимо рассмотреть химию процесса. Классический пример – образование углекислого газа из мела при pH 6,5 и ниже;

4. Трубопроводы с потоком целлюлозной суспензии, щелоков или воды направленным вертикально вниз могут вызывать втягивание воздуха.

Для определения мест попадания воздуха в систему отбираются образцы из нескольких наиболее критических точек, например, щелоковых контуров перед промывным оборудованием или системы короткой циркуляции машин.

В настоящее время для измерения количества воздуха в массе используется несколько разновидностей оборудования. Одни основаны на измерении объёма захваченного воздуха, другие на измерении скорости звука перемещаемой жидкой фазы с наличием в ней воздуха.

Уровень 0,01…0,20 % воздуха в потоке практически не создаёт каких-либо проблем. Уровень в 0,30…0,75 % может отрицательно отразиться на работе оборудования, и причины возникновения такого содержания воздуха должны быть установлены и устранены – механически или химически. Уровень выше 1,0 % скорее всего вызовет проблемы. Причина такого количества воздуха обязательно должна быть найдена и устранена.

Заметим, что все жидкости на производстве, содержат растворённый воздух до 0,1 %, и это не является поводом для пеногашения.

Компания ООО «БКТ-Сервис» проводит обследование оборудования на предмет содержания захваченного воздуха как в щелоковых системах промывного оборудования, так и в системах циркуляции бумагоделательных машин. При этом может использоваться лабораторное оборудование («EGT-Tester») или стационарный онлайн прибор, представленный на рис. 3.

Данные обследования могут проводиться как в качестве самостоятельного обследования, так и в рамках сервиса при применении пеногасителей компании ООО «БКТ-Сервис» на машинах или в варочно-промывном цехе. При использовании стационарного онлайн прибора обследование

включает в себя совместную работу персонала предприятия: подготовка заранее согласованных врезок в щелоковые линии; и специалистов ООО «БКТ-Сервис»: непосредственно замеры и выдача результатов в виде технического отчета.

Рис. 3. Онлайн прибор измерения захваченного воздуха

Онлайн прибор способен измерять содержание воздуха в жидкостных потоках в режиме реального времени (при работающем оборудовании). Оборудование монтируется непосредственно к трубопроводам, обеспечивающим проток жидкости (при концентрациях до 2 %) через ультразвуковой сенсор. Измерение производится при атмосферном давлении. Данные предоставляются в электронном виде для дальнейшей обработки в программе «MS Excel». На основании полученных результатов можно точно определить узел, который вносит воздух в систему, и принять меры для устранения причины.

В качестве примера результатов обследования на рисунке 4 приведены данные содержания захваченного воздуха в потоке на одном из предприятий отрасли.

Проведение обследований щелоковых контуров перед промывным оборудованием или систем короткой циркуляции БДМ специалистами компании ООО «БКТ-Сервис» в данной области позволяет решить следующие вопросы:

- подбираются оптимальные точки подачи пеногасителя;
- исключаются неэффективные точки подачи пеногасителя;
- оптимизируется расход пеногасителя за счёт исключения попадания воздуха через сальниковые уплотнения и прочих технических мероприятий.

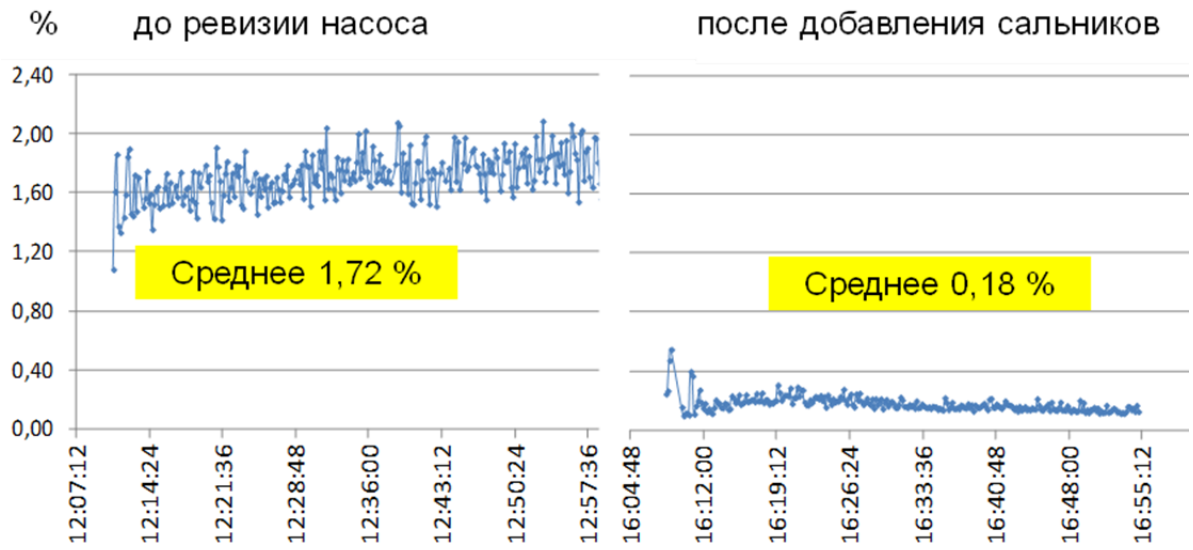


Рис. 4. Содержание захваченного воздуха после щелокового насоса

В рамках постоянного сотрудничества с предприятиями на долговременной основе данные виды работ проводятся с определённой периодичностью для исключения потенциальных проблем с пенообразованием.

Компания ООО «БКТ-Сервис» открыта и готова к сотрудничеству с предприятиями отрасли посредством привлечения широкой линейки химикатов, приборной базы, знаний и опыта, имеющимся в нашем распоряжении.

АНАЛИЗ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ НАТРОННОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ ТОПИНАМБУРА

М.М. Ромашева, Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Смит
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

В работе представлены результаты делигнификации вегетативной части топинамбура (Helianthus tuberosus L.), собранного в Ленинградской области в осенний период, натронным способом с различными гидромодулями и проведён сравнительный анализ химических и коллоидно-химических свойств отработанных варочных растворов.

ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF SODIUM DELIGNIIFICATION PRODUCTS OF VEGETATIVE PART OF JERUSALEM ARTICHOKE

M.M. Romasheva, E.Yu. Demyantseva, R.A. Smith
St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia

The paper presents the results of delignification of the vegetative part of Jerusalem artichoke (Helianthus tuberosus L.), collected in the Leningrad region in the autumn, by the soda method with various hydromodules, and a comparative analysis of the chemical and colloid-chemical properties of spent cooking solutions is carried out.

Многолетнее крупнотравное растение топинамбур (*Helianthus tuberosus L.*) может произвести до 30 тонн зеленой массы с одного гектара за один сельскохозяйственный сезон [1]. Его клубни богаты сахарами, витамином В1 и С, а также каратином [2]. Кроме того, стебли топинамбура содержат до 60 % целлюлозы в зависимости от сорта, почвы и климатической зоны прорастания, что позволяет рассматривать его в качестве перспективного сырья не только для получения ценных биологически активных веществ, но и целлюлозных материалов [3].

В работе представлены результаты натронной делигнификации вегетативной части топинамбура, собранного в Ленинградской области в осенний период, при различных гидромодулях. В составе экстрагируемых из стеблей растения веществ 2 % эфирорастворимых, 14 % кислоторастворимого лигнина, 61 % приходится на легкогидролизуемые полисахариды и водорастворимые компоненты.

В связи с низким содержанием эфирорастворимых веществ была проведена натронная делигнификация NaOH 10 % в течение 120 минут при температуре 150 °С при гидромодулях от 1:5 до 1:20. Для полученных образцов определен выход материала [4] и содержание остаточного лигнина (число

Каппа). Увеличение гидромодуля приводило к снижению выхода целлюлозного материала на 21 %, а также к снижению числа Каппа на 60 единиц. Относительное содержание остаточного лигнина в целлюлозе при максимальном гидромодуле было сравнимо с числом Каппа для небеленой лиственной сульфатной целлюлозы, а при минимальном с химико-термомеханической массой.

Исследованы свойства отработанных варочных растворов, такие как содержание остаточного гидроксида натрия, массовая доля сухих, органических и неорганических веществ, содержание продуктов разрушения полисахаридов и критическая концентрация мицеллообразования методом отрыва кольца, доля гетерогенно и гомогенно растворенных веществ. Наибольшее извлечение гидролизуемых полисахаридов возможно при гидромодуле 1:5, а лигнина – 1:20. Обнаружено, что повышение гидромодуля до 10 приводит к увеличению доли гомогенно растворенных веществ в два раза.

Таким образом, полученный целлюлозный материал пригоден для использования в производстве картона, а отработанные щелочные растворы содержат значительное количество продуктов разрушения полисахаридов, что делает их пригодными для получения сахаров, спирта и биотоплива.

Список литературы

1. Старовойтов В.И., Старовойтова О.А., Звягинцев П.С., Мандрыка Е.А., Лазунин Ю.Т. Топинамбур – уникальное растительное сырье // Пищевая промышленность, 2015. С 16–20.

2. Гареева А.И., Нигматьянов А.А. Топинамбур и его вторичные продукты как ценная агропромышленная культура // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2018. С. 101–103.

3. Топинамбур: биология, агротехника выращивания, место в экосистеме, технологии переработки (вчера, сегодня, завтра) [Текст]: монография / Р.И. Шаззо [и др.]; Российская акад. с.-х. наук, Гос. науч. учреждение Краснодарский науч.-исслед. ин-т хранения и перераб. с.-х. продукции Россельхозакад., М-во сельского хоз-ва Российской Федерации, Кубанский гос. аграрный ун-т. Краснодар : Юг, 2013. 181 с.

4. ГОСТ Р 56847–2015 Процессы производства целлюлозы. Нормативы образования отходов. М., 2016, 20 с.

5. ГОСТ 10070–74. Целлюлоза и полуцеллюлоза. Метод определения числа Каппа. М.: 1975. 16 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭВКАЛИПТОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ВПИТЫВАЮЩИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

В.Н. Селезнёв, Л.Г. Махотина, А.Р. Шевченко, А.Г. Ивлева
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время эвкалиптовая целлюлоза заняла значительную долю мирового рынка волокнистых полуфабрикатов, что связано с активным использованием ее при производстве бумаги и картона. В данной работе рассмотрено применение данного полуфабриката при разработке ЦКМ для сбора биологических веществ и показаны перспективы использования.

STUDY OF THE EFFECT OF EUCALYPTUS CELLULOSE ON THE PHYSICO-MECHANICAL AND ABSORBENT PROPERTIES OF A CELLULOSE COMPOSITE MATERIAL

V.N. Seleznev, L.G Makhotina, A.R. Shevchenko, A.G. Ivleva
St. Petersburg state University of industrial technologies and design, St. Petersburg, Russia

At present, eucalyptus pulp has occupied a significant share of the global pulp market, which is associated with its active use in the production of paper and cardboard. This paper considers the use of this pulp in the development of CCM for the collection of biological substances and shows the prospects for use.

В современном мире важность экологически чистых и эффективных целлюлозных композиционных материалов (ЦКМ) становиться все более очевидной. Одним из перспективных направлений композитов является использование их в качестве носителя для сбора и хранения биологических веществ.

Данные материал, представляет собой бумажную карту, состоящую из хлопкового линта, обработанную специальными химическими веществами, которые способствуют сбору, хранению и транспортировке биологического материала (мочи, слюны, крови и др.) [1]. Однако, хлопковый линт, является дорогостоящим волокном и для придания ему бумагообразующих свойств требуется проведение специальной обработки, что делает невозможным использование его для производства ЦКМ на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности без существенных капитальных затрат.

В связи с этим на кафедре ТЦиКМ СПБГУПТД проводятся работы по исследованию возможности использования целлюлозы из древесины различных пород для производства целлюлозных композиционных материалов (ЦКМ) для сбора, хранения и транспортировки биоматериалов.

К ЦКМ для сбора и хранения биологических образцов предъявляются высокие требования. Он должен обладать: высокой пористостью, обеспечивающей равномерное распределение биоматериала и возможность быстрого извлечения его из волокнистой структуры; достаточной прочностью, которая важна при транспортировке и хранении; высокой впитывающей способностью, которая обеспечит сбор биологических образцов; хорошими печатными свойствами, позволяющими наносить на поверхность карты информацию о биообразце.

В настоящее время, активно развивается производство низко-затратной эвкалиптовой целлюлозы, которая приводит к изменению мирового рынка с вытеснением северных регионов, где перерабатываются хвойные породы древесины. Эвкалиптовая целлюлоза имеет интересное преимущество - очень равномерный фракционный состав. Кроме того, эвкалиптовая целлюлоза придает бумаге свойства, такие как пухлость, непрозрачность, пористость, гладкость и впитываемость [2-4].

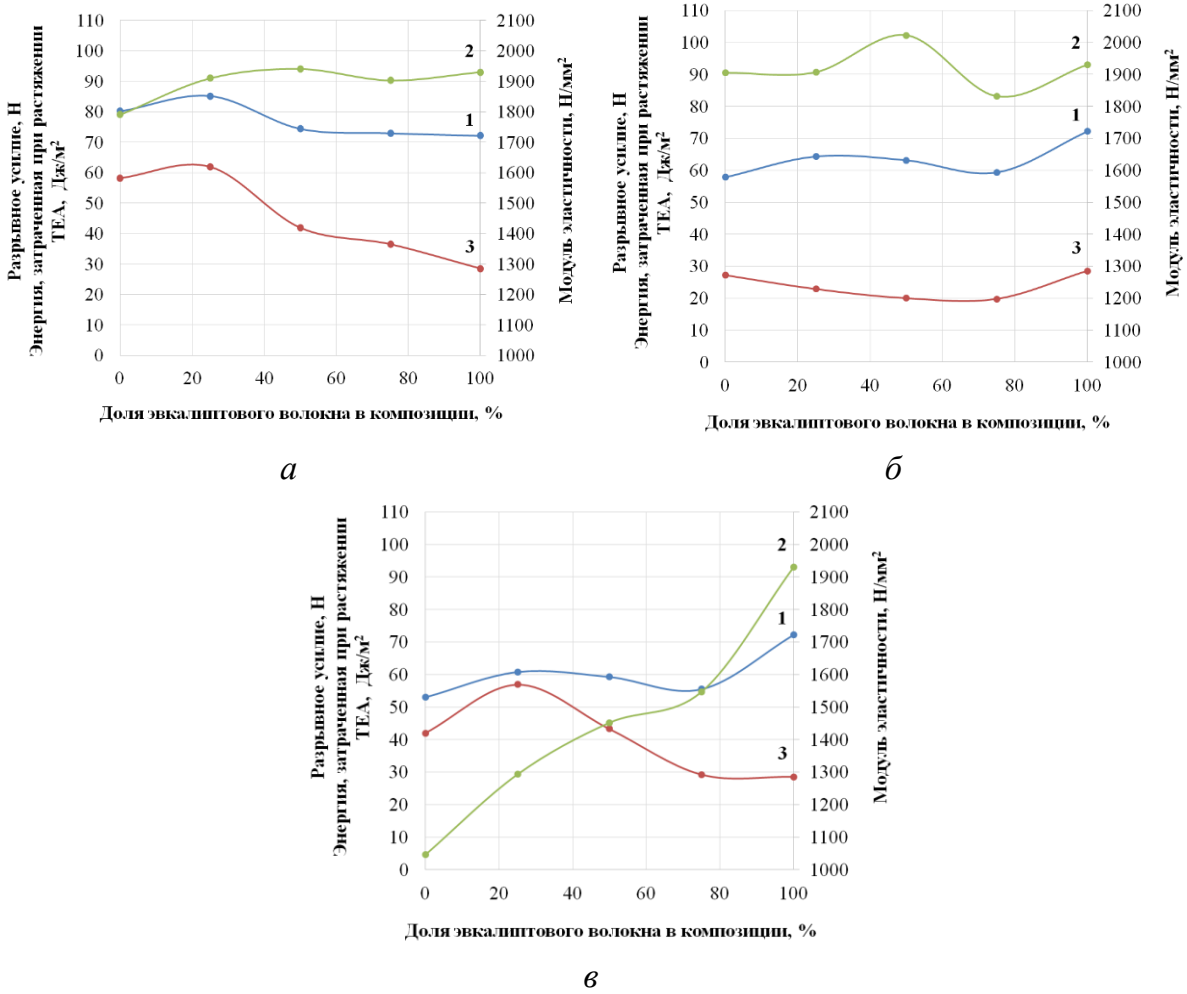
Цель данной работы исследование влияния эвкалиптовой целлюлозы на свойства целлюлозного композита для сбора и хранения биологических веществ.

Для проведения исследования использовали хлопковую целлюлозу (ХЦ), обработанную по режиму, представленному в работе [1], хвойную (ХВЦ) и лиственную (ЛЦ) сульфатную беленную целлюлозу производства Архангельского ЦБК, а также эвкалиптовую сульфатную беленную целлюлозу (ЭВЦ), производства компании The Navigator company, Португалия.

В рамках работы определяли физико-механические и впитывающие свойства на лабораторных отливках, массой 245±10 г/м^2, полученных на листоотливном аппарате RAPID-KETEN из композиций: ХВЦ/ЭВЦ, ЛЦ/ЭВЦ, ХЦ/ЭВЦ - при содержании компонентов от 0 до 100 %.

Результаты исследования физико-механических свойств композиций с эвкалиптовой целлюлозой представлены на рис. 1,2.

Как видно из рис. 1, добавление эвкалиптовой целлюлозы в композицию во всех трех случаях приводит к увеличению модуля эластичности, который характеризует жесткость структуры материала. В случае с композицией ЛЦ/ЭВЦ модуль эластичности изменяется незначительно.



а *б*

в

Рис. 1. Физико-механические свойства лабораторных отливок:
а – композиция ХВЦ/ЭВЦ; *б* – композиция ЛЦ/ЭВЦ; *в* – композиция ХЦ/ЭВЦ;
1 – Разрывное усилие, Н; 2 – Энергия, затраченная при растяжении ТЕА, Дж/м^2; 3 – Модуль эластичности, Н/мм^2

Разрывное усилие при введении эвкалиптовой целлюлозы к хвойной, лиственной и хлопковой целлюлозе практически не изменяется. Однако, разрывное усилие для 100 % эвкалиптовой целлюлозы выше, чем для 100 % хлопковой и лиственной целлюлозы из древесины северных пород.

Энергия, затраченная при растяжении, с увеличением доли эвкалиптовой целлюлозы снижается во всех случаях. Однако, введение эвкалиптовой целлюлозы к длинноволокнистым полуфабрикатам до 25 % приводит к незначительному повышению показателя, при дальнейшем увеличении приводит к резкому снижению энергии, затраченной при растяжении.

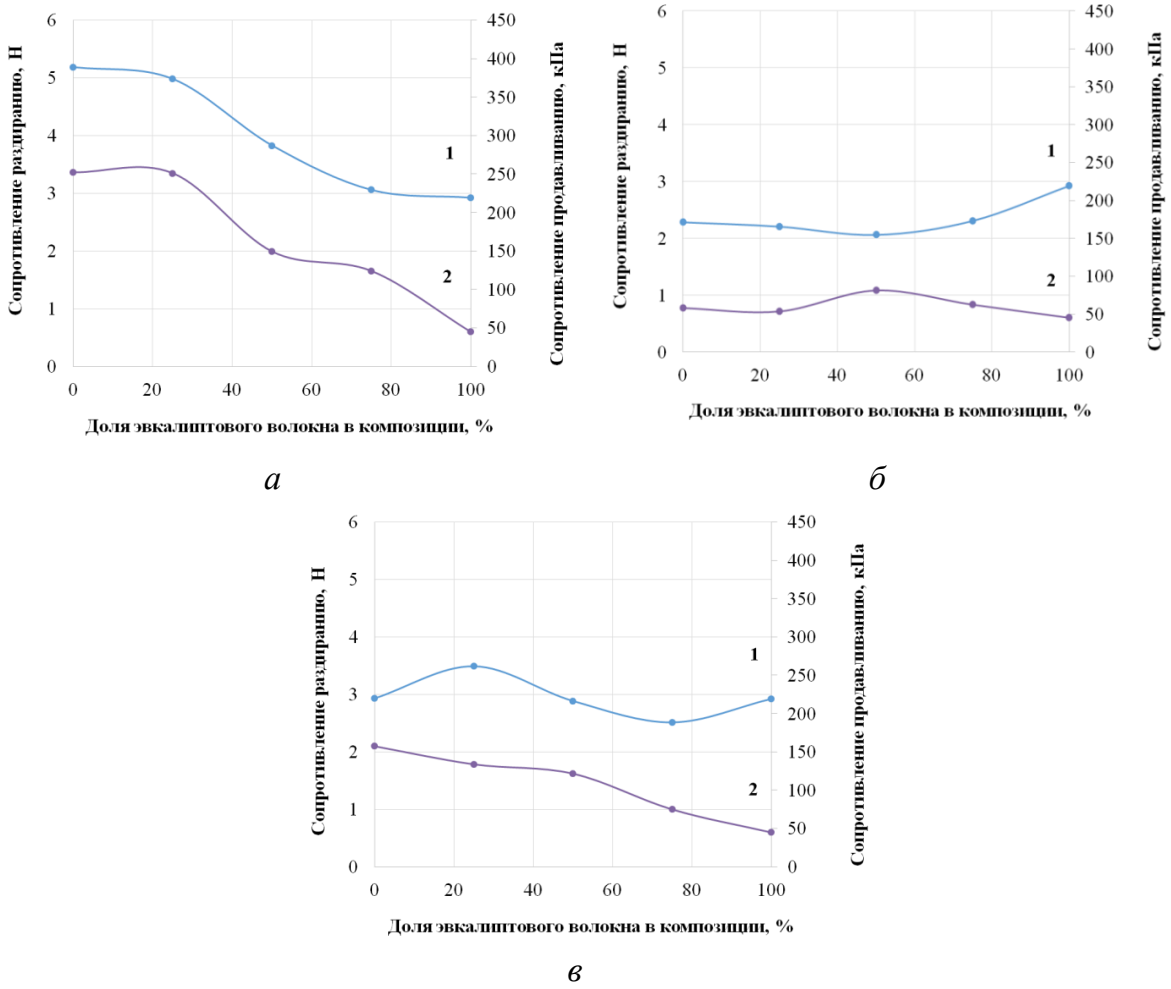


Рис. 2. Прочностные свойства лабораторных отливок:
а – композиция ХВЦ/ЭВЦ; *б* – композиция ЛЦ/ЭВЦ; *в* – композиция ХЦ/ЭВЦ;
1 – Сопротивление продавливанию, кПа; 2– Сопротивление раздиранию, Н

Как можно видеть из рис. 2, добавление эвкалиптовой целлюлозы в композицию к хвойной или хлопковой целлюлозе приводит к снижению прочностных показателей: сопротивление раздиранию и продавливанию, что обусловлено более низкой длиной волокна эвкалиптовой целлюлозы и более низкими бумагообразующими свойствами. Причем в композиции с хвойной целлюлозой наблюдается более резкое падание показателей, чем в композиции с хлопковой целлюлозой. В случае с лиственной целлюлозой северных пород происходит незначительное изменение прочностных показателей.

Результаты определения свойств, зависящих от капиллярно-пористой структуры отливок различных композиций с эвкалиптовой целлюлозой представлены на рис. 3.

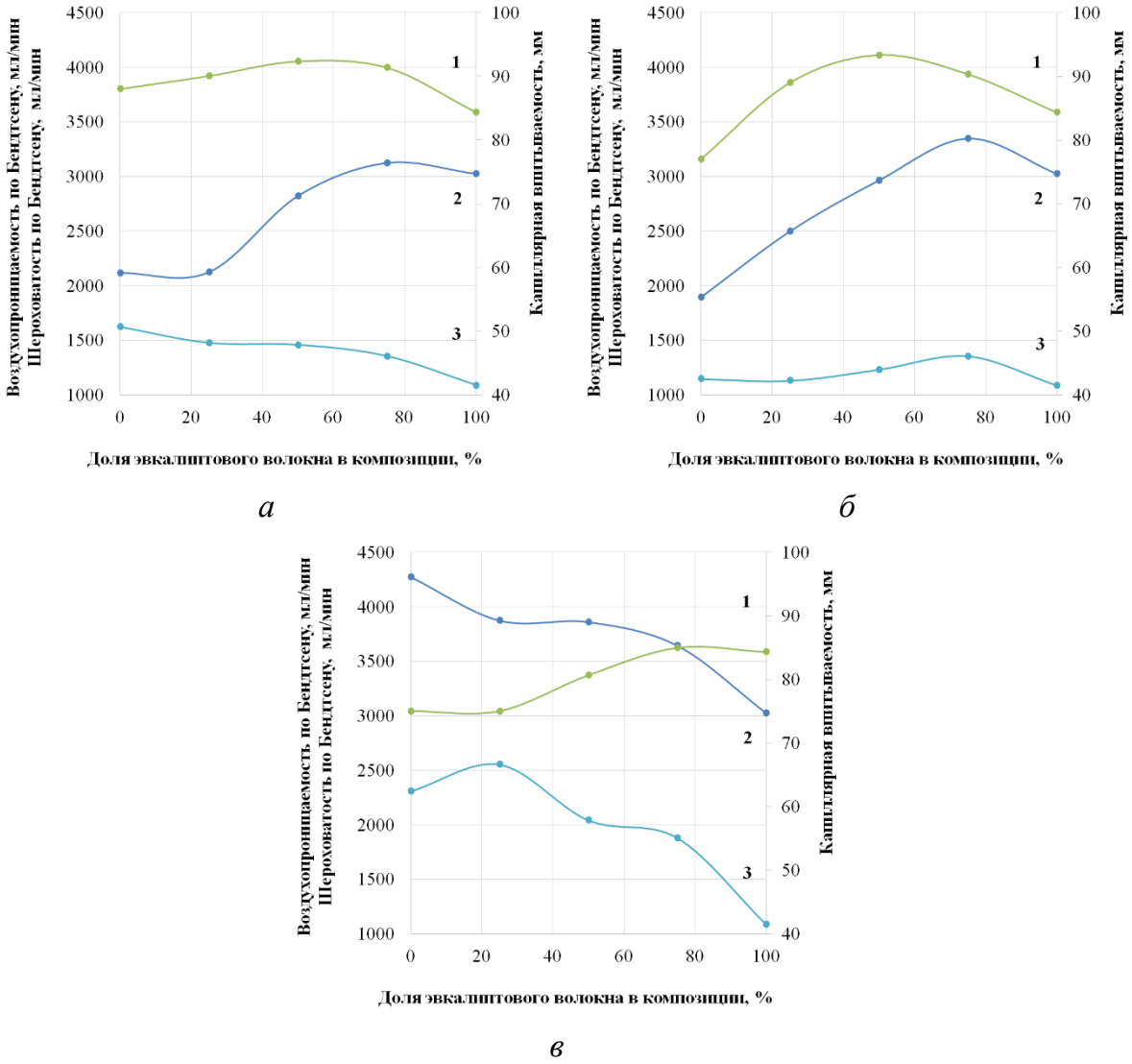


Рис. 3. Свойства, зависящие от капиллярно-пористой структуры отливок: *а* – композиция ХВЦ/ЭВЦ; *б* – композиция ЛЦ/ЭВЦ; *в* – композиция ХЦ/ЭВЦ; 1 – капиллярная впитываемость по Клемму, мм; 2 – воздухопроницаемость по Бендтсену, мл/мин; 3 – шероховатость по Бендтсену, мл/мин

Как и ожидалось, эвкалиптовая целлюлоза при добавлении к хлопковой, хвойной и лиственной целлюлозе северных пород повысила капиллярную впитываемость, гладкость, и изменила воздухопроницаемость материала.

При введении к хвойной или лиственной целлюлозе эвкалиптовой наблюдается резкий подъем показателя воздухопроницаемости и максимум наблюдается при содержании 75 % и более эвкалиптовой целлюлозы в композиции.

В случае с хлопковой целлюлозой воздухопроницаемость снижается при добавлении эвкалиптовой целлюлозы. Это связано с тем, что хлопковая

целлюлоза тоже придает высокую воздухопроницаемость бумаги благодаря природе волокон. При этом большое содержание эвкалиптовой целлюлозы в композиции (более 50 %) не приводит к резкому снижению показателя воздухопроницаемости.

Выводы

1. Проведенное исследование показало, что использование эвкалиптовой целлюлозы в композиции с другими волокнистыми полуфабрикатами позволяет создавать ЦКМ с заданными свойствами.

2. Использование до 25 % эвкалиптовой целлюлозы в композиции с хвойной и до 50 % в композиции с хлопковой целлюлозой обеспечивает получение ЦКМ с высокими физико-механическими свойствами.

3. Использование эвкалиптовой целлюлозы позволяет регулировать капиллярно-пористую структуру ЦКМ, обеспечивая заданные впитывающие свойства при одновременном сохранении высоких прочностных и поверхностных свойств.

Список литературы

1. Селезнёв В.Н., Махотина Л.Г. Исследование влияния размола хлопковой целлюлозы на свойства целлюлозного композиционного материала для сбора и хранения образцов биологического материала // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2022. Вып. 238. С. 215–227.

2. Быкова К.Е. Анализ перспектив развития азиатского рынка целлюлозно-бумажной промышленности // 78-я научная конференция студентов и аспирантов Белорусского государственного университета: материалы конф. В 3 ч. Ч. 3, Минск, 10–21 мая 2021 г. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: В. Г. Сафонов (гл. ред.) [и др.]. Минск: БГУ, 2021. С. 411–414.

3. Celso Foelkel. Eucalyptus Online Book & Newsletter: Papermaking Properties of Eucalyptus Trees, Woods, and Pulp Fibers. 2009. 110 p.

4. Celso Foelkel. Eucalyptus Online Book & Newsletter: The eucalyptus fibers and the kraft pulp quality requirements for paper manufacturing. 2007. 42 p.

РАЗРАБОТКА ФИЛЬТРУЮЩЕ-СОРБИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ АССОРТИМЕНТА СОВРЕМЕННЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ПРОТИВОГАЗОВ И РЕСПИРАТОРОВ

М.В. Талипова[1], А.В. Лянг[1], Н.В. Щербак[2]
[1]Акционерное общество «Сорбент», г. Пермь, Россия,
[2]Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

В статье акцентируется внимание на разработке и исследовании фильтрующе-сорбирующих материалов. Определено, что совмещение адсорбента со стекловолокнистым материалом позволяет обеспечивать поглощение органических паров, придавая тем самым дополнительные свойства привычным противоаэрозольным материалам, без снижения их фильтрующих и эргономических характеристик.

DEVELOPMENT OF FILTER-SORBING MATERIALS FOR CREATION AN ASSORTMENT OF MODERN FILTERS FOR GAS MASKS AND RESPIRATORS

M.V Talipova[1], A.V. Liang[1], N.V. Shcherbak[2]
[1]JSC «Sorbent», Perm, Russia
[2]Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The abstract focuses on the development and research of filter-sorbing media. It is determined that the combination of an adsorbent with glass fiber media enables the absorption of organic vapors, thereby providing additional features to the standard anti-aerosol materials, without reducing their filtering and ergonomic characteristics.

Усиление внимания к проблеме обеспечения персонала высокоэффективными и одновременно облегченными средствами индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) связано, в первую очередь, с улучшением условий труда на производствах. Как показывает практика, отсутствие на некоторых предприятиях (судостроительных, металлургических и т.д.) участков с высокой концентрацией вредных веществ приводит к использованию противоаэрозольных фильтров, что не всегда эффективно для защиты персонала. Зачастую, кроме аэрозолей в воздухе рабочей зоны на участках присутствуют низкие концентрации вредных веществ и кумулятивно воздействуют на организм. Отсутствие подходящей защиты приводит к обеспечению работника неэргономичным СИЗОД большого габарита, с высоким сопротивлением дыханию и защитой от вредных веществ с концентрациями, большими, чем на рассматриваемых участках некоторых предприятий, оказывающим существенную дополнительную нагрузку на

организм человека и снижающее его работоспособность, что имеет подтверждение [1]. Последнее также будет способствовать ухудшению здоровья персонала.

Современный уровень развития техники в аэрокосмической, оборонной и в ряде других отраслей вызывает необходимость создания новых материалов, обладающих не присущими природным материалам свойствами. Среди них особое место занимают изделия из минеральных волокон, получаемые различными способами, в частности методами бумажного производства.

Для нас, как разработчиков СИЗОД, представляет интерес разработка облегченных комбинированных малогабаритных фильтров с защитой от низких концентраций вредных газов и паров, что позволит персоналу промышленных предприятий использовать наиболее эргономичные СИЗОД на производственных участках с низкими концентрациями вредных веществ в воздухе.

Для этого первоначально целесообразно разработать противоаэрозольные материалы, совмещенные с адсорбентами в единое целое, предварительно изучив их сочетание, приводящее как к фильтрации аэрозолей, так и к поглощению вредных газов и паров. Особый интерес представляет стекловолокнистый ФМ, способный к гофрированию для достижения большей площади фильтрации, заключенный в закрытый жесткий корпус фильтра с целью защиты от влаги и механических повреждений [2].

Определены способы изготовления ФМ с адсорбентом:

Способ 1 – импрегнирование угля в стекловолокнистую массу с последующим отливом на БДМ (далее – образец №1).

Способ 2 – межслоевое формирование угольного материала с целью минимизации осыпания угольных частиц с материала (далее – образец №2).

Проработан выпуск изготовления опытной выработки ФСМ в партнерских организациях с целью перехода производства на промышленные объемы.

Проведена сравнительная оценка опытно-экспериментальных образцов ФСМ, полученных на базе САФУ, г. Архангельск.

Опробована ламинация ФСМ, полученного импрегнированием порошкообразного АУ в объем ФМ из стеклянных волокон на ранней стадии приготовления стекловолокнистой массы с целью повышения механической прочности и исключения осыпания частиц угля в ФСМ.

Проведен сравнительный анализ ФСМ на основе стекловолокна и ламинированного ФСМ.

Образцы №1 и №2 оценены с точки зрения:

- сопротивления ФСМ постоянному потоку воздуха при расходе воздуха 0,05 дм^3/мин см^2 по ГОСТ 25099–82;

- коэффициента проницаемости ФСМ при объемном расходе стандартного масляного тумана 0,05 дм^3/мин·см^2 по ГОСТ 12.4.156–75;

- поверхностной плотности ФСМ, г/м^2 по ГОСТ 29104.1–91;

- толщины ФСМ по ГОСТ 27015–86;

- времени защитного действия (ВЗД) ФСМ по тест-веществу циклогексан при начальной концентрации 0,2 мг/дм^3, проскоковой концентрации 0,08 мг/дм^3, диаметре зажима 160 мм и расходе паровоздушной смеси 6,74 л/мин по МИ 137-05795731–2003.

Образцы №1 и №2 включают в себя образцы с содержанием 20 % и 30 % угля от стекловолокнистой массы.

Усредненные результаты испытаний образцов ФСМ представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты испытания образцов

Показатель	Образец №1		Образец №2	
Содержание угля в массе	20 %	30 %	20 %	30 %
Толщина, мм	0,41	0,41	0,51	0,58
Сопротивление постоянному потоку воздуха, мм вод. ст.	4,0	3,1	3,0	2,5
Коэффициент проницаемости по масляному туману, %	0,0007	0,0070	0,0040	0,0220
ВЗД по циклогексану, мин	24	26	7	14
Поверхностная плотность ФСМ, г/м^2	72	71	79	79

Сравнительный анализ образцов показал, что поверхностная плотность и толщина несколько выше у образцов №2. Увеличение показателей связано с особенностью способа изготовления – послойного формирования стекловолокон и угля.

1. Сопротивление воздушному потоку ниже у образцов №2.

2. По коэффициенту проницаемости имеет преимущество образец №1.

3. ВЗД по циклогексану выше у образца №1.

Образец №1 с содержанием активного угля в количестве 20…30 %, импрегнированного в стекловолокнистую массу имеет наиболее лучшие показатели качества. У образца имеется существенный недостаток – осыпание частиц угля с материала.

Решением проблемного вопроса явилась возможность ламинации ФСМ с двух сторон нетканым материалом.

С целью изучения процесса ламинации и влияния ее на свойства фильтрокартона была проведена сравнительная оценка образца ФМ на основе стекловолокна и образца, ламинированного ФМ на основе стекловолокна. Данные испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние процесса ламинации на фильтрокартон на основе стекловолокна

Показатель	ФМ на основе стекловолокна	Ламинированный ФМ на основе стекловолокна
Толщина, мм	0,35-0,36	0,52-0,54
Поверхностная плотность ФМ, г/м^2	76	146
Сопротивление постоянному потоку воздуха, мм вод. ст.	5,0-5,5	5,4-5,6
Коэффициент проницаемости по масляному туману, %	0,00004-0,00012	0,00010-0,00012

Из табл. 2 видно, что показатели, влияющие на качество материала (сопротивление постоянному потоку воздуха и коэффициент проницаемости по масляному туману) находятся на одном уровне. Вследствие использования в процессе ламинации дополнительно двух нетканых материалов, имеющих определенную толщину, показатели толщины и поверхностной плотности ламинированного ФМ несколько выше, что не оказывает существенного влияния на дальнейшую разработку ПГЭ для фильтра.

Таким образом, процесс ламинации не оказывает влияния на ФМ, следовательно, вопрос по осыпанию частиц угля с материала решен путем его ламинирования.

Исходя из полученных данных, перспективное направление имеет способ получения материала, заключающийся в импрегнировании угля в количестве 20…30 % в стекловолокнистую массу (образец №1) и ламинированный с обеих сторон нетканым материалом.

По эффективности очистки от вредных аэрозолей образцы №1 и №2, изготовленные различными способами находятся на уровне класса очистки H14 согласно ГОСТ Р ЕН 1822-1-2010, что дает возможность вести дальнейшую разработку высокоэффективного эргономичного фильтра, имеющего самый высокий класс защиты от аэрозолей – Р3 согласно ГОСТ 12.4.246–2016.

Практический интерес представляет гофрирование фильтрующего ламинированого ФСМ и герметизация ПГЭ заготовки в фильтре.

Выводы:

1) Обозначены актуальность и перспективность разработки ФСМ для противоаэрозольного фильтра с дополнительной защитой от вредных газов и паров.

2) Изучены способы сочетания стекловолокнистого материала с частицами АУ различных размеров и показана практическая возможность получения ФСМ класса HEPA.

3) В ходе разработки ФМ на основе минеральных волокон с активным углем:

- подобран фракционный состав АУ в зависимости от способа получения ФСМ;

- показано, что сочетание АУ и стекловолокон не оказывает существенного влияния на фильтрующие характеристики ФМ;

- проведена разработка технологии получения лабораторных образцов путем добавления оптимального количества АУ в стекловолокнистую массу;

- с целью устранения осыпания частиц угля проведена разработка получения ФСМ путем межслойного формования определен преимущественный способ изготовления ФСМ, технология которого адаптирована для изготовления на экспериментальной бумагоделательной машине (ЭБДМ).

4) В ходе разработки облегченного фильтра с ПГЭ:

- установлена принципиальная возможность гофрирования ФСМ и получения ПГЭ для противоаэрозольного фильтра;

- изготовлена опытная партия ФСМ на ЭБДМ с целью гофрирования материала и снаряжения фильтров для проведения сертификационных и эксплуатационных испытаний.

Список литературы

1. Петрянов И.В., Кощеев В.С. «ЛЕПЕСТОК» (Легкие респираторы). М.: Наука, 1984. 216 с.

2. Талипова М.В., Лянг А.В. Практика применения адсорбентов для формирования ассортимента современных фильтров для противогазов и респираторов: Матер. интернет-симпозиума. / Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. М.: ИФХЭ РАН, 2020. 328 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАРКИ СМЕСИ БЕРЕЗЫ И ОСИНЫ НА МОРФОЛОГИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ВОДОУДЕРЖАНИЕ ВОЛОКНА

А.А.Таразанов, Е.А. Бобкова, Ю.Т. Юрьева, О.В. Рыбников, Э.Л. Аким
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Применительно к новому виду офисной бумаги «ЗКО» рассмотрены различия березовой и осиновой щепы при совместной сульфатной варке смеси перед кислородно-щелочной обработкой. Показано, что осиновая щепа проваривается глубже березовой, а водоудержание осиновой целлюлозы в три-четыре раза, ниже, чем у березовой.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF BIRCH AND ASPEN MIXTURE COOKING ON THE MORPHOLOGICAL STRUCTURE AND WATER RETENTION OF THE FIBER

A.A.Tarazanov, E.A.Bobkova, Yu.T. Yurieva, O.V. Rybnikov, E.L. Akim
St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia

With regard to the new type of office paper "ZKO", the differences between birch and aspen chips are considered in the joint sulfate cooking of the mixture before oxygen-alkaline processing. It is shown that aspen chips are boiled deeper than birch, and the water retention of aspen pulp is three to four times lower than that of birch.

На протяжении десятилетий экологические движения по всему миру требовали снизить белизну офисной бумаги до уровня, необходимого и достаточного для её функционирования как средства хранения информации. Большинству пользователей этой бумаги подойдет существенно более низкий уровень белизны, а жизненный цикл многих видов бюрократической документации (квитанции, счета, справки и т.д.) очень короткий, и чем дешевле они стоят, тем лучше. Чрезмерная белизна бумаги с оптическими отбеливателями даже вредна для глаз человека (по санитарным нормам ISO белизна школьных тетрадей не должна превышать 80). Стандарт белизны бумаги класса С в США до середины 2000-х годов составлял 84. Зимой 2022 года в связи с санкционной политикой ряд стран прекратили импорт белой бумаги в РФ, а некоторые иностранные производители объявили о прекращении поставок химикатов, в том числе используемых для отбелки целлюлозы. Базируясь на ранее проведенных Кафедрой ТЦКМ и Светогорским ЦБК совместных научно-исследовательских работах по биорефайнингу

осины и поэтапной эколого-технологической реконструкции ЦБК [1,2], в кратчайшие сроки (всего за несколько дней) был решен ряд сложных технологических задач и запущено производство эко-бумаги TCF с использованием частично беленой лиственной целлюлозы, БХТММ и минеральных наполнителей. Качество такой бумаги соответствует всем требованиям, предъявляемым к офисным бумагам. Создана и запущена в производство принципиально новая марка офисной бумаги – копировальная бумага ЭКО, не содержащая в своем составе хвойной беленой целлюлозы. Эксплуатационные свойства бумаги ECO соответствуют всем требованиям к копировальной бумаге класса С, а эластичность и релаксационные свойства соответствуют требованиям ко всем сортам копировальной бумаги. Это позволяет использовать бумагу ECO во всех типах принтеров. Углеродный след новой копировальной бумаги ЭКО примерно в 1,2…1,5 раза ниже по сравнению с марками А и В. Переход на производство новой офисной бумаги ЭКО резко снижает воздействие предприятия на окружающую среду.

Важнейшей стадией получения бумаги ЭКО является получение частично беленой лиственной целлюлозы путем совместной варки древесины березы и осины, с последующей кислородно-щелочной обработкой [3]. Эти две породы древесины имеют существенные отличия. Основные различия заключаются в плотности древесины и их структуре.

Задачей исследования было изучить влияние совместной варки на глубину провара, на показатель водоудержания, а также на морфологические свойства волокна. Варка проводилась на оригинальной лабораторной варочной установке (рис. 1), имеющей систему принудительной циркуляции.

Рис. 1. Экспериментальная варочная установка

В качестве лабораторного режима варки был взят технологический режим, аналогичный технологическому регламенту производства целлюлозы

на Светогорском ЦБК. Для чистоты эксперимента варочного процесса, первостепенной задачей представлялось разделение технологической щепы на березовую и осиновую. Для этого использовалась варочная корзина с разделителями. Это позволило выполнить варку щепы березы, осины и смеси параллельно, т.е. ярусно при соблюдении одинаковых условиях.

Разделение щепы перед варкой производилось визуально, с использованием для окраски раствора NaOH при $C_{\%}$ = 4 % [4]. Щепа осины и березы после обработки раствором приобретали характерный цвет. Щепа березы окрашивается в коричневый, а щепа осины – в светло-желтый цвет (рис. 2). Для варочного процесса щепа была уложена в три слоя (рис. 3):

– нижний слой (1 слой) – 100 % осина;
– средний слой (2 слой) – 100 % береза;
– верхний слой (3 слой) – 15 % осины и 85 % березы.

Рис. 2. Разделение щепы

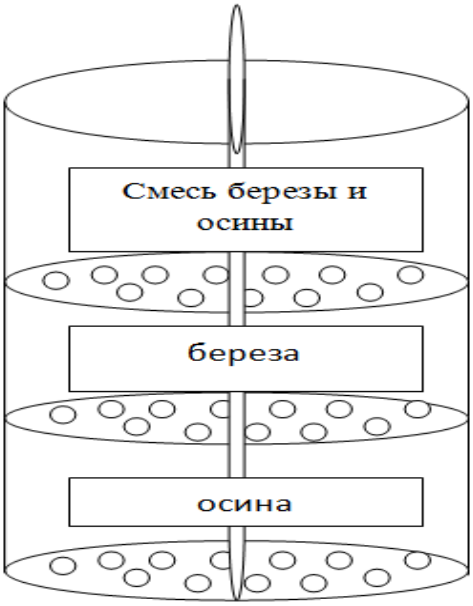


Рис. 3. Схема варочной корзины

Необходимые навески щепы была помещена в варочную корзину [5].

Для полученного полуфабриката определялись жесткость (ед. Каппа), показатель водоудержания. Кроме того, был проведен анализ структурно – морфологические характеристик волокон на приборе Морфи.

После этапа пропарки при температуре 120 °С, конденсат, образовавшийся в результате пропаривания, выводится из системы. Затем в котел производится заливка варочного раствора. Нагрев варочного раствора осуществляется постепенно. Сначала идет нагрев до 107 °С, для моделирования промышленного режима варки, затем температура повышается до 125 °С,

после чего выполняется стоянка при этой температуре. Этот процесс называется пропиткой. Далее температура повышается до 160 °С и проводится стоянка при этом значении, что является непосредственной варкой.

Чтобы постепенно остановить процесс варки, циркулирующий раствор охлаждается с помощью теплообменника до 40…65 °С. В завершение всех этих этапов необходимо сделать отбор щелока из котла и выполнить промывку целлюлозы. Промывка проводится на сеточном промывном устройстве. На верхнем сите остается непровар, а необходимые волокна проходят через верхнее сито с отверстиями диаметром 1 мм и затем подвергаются отжиму.

После варочного процесса обязательным показателем является определение степени делигнификации, а также изучение водоудерживающей способности (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительная таблица показателей

Наименование показателя	1 варка			2 варка			3 варка		
	смесь	осина	береза	смесь	осина	береза	смесь	осина	береза
Жесткость, ед. Каппа	16,1	11,9	16,3	18,3	11,3	18,3	17,2	12,0	16,9
Выход, %	45,9	41,1	46,5	50,3	46,6	46,9	46,2	44,3	45,8
Непровар, %	0	0	0	0	0	0,9	0,2	0	0,3
Водоудержание по Джайме, %	426	221	559	525	147	718	515	178	682

Как видно из представленных в таблице данных, при совместной варке осиновая щепа проваривается глубже – число Каппа на четыре-пять единиц меньше, чем у березовой не беленой целлюлозы. Это, безусловно сказывается на производстве при последующей кислородно-щелочной обработке. Обращает на себя внимание большое различие в водоудержании осиновой и березовой не беленой целлюлозы. Это вопрос имеет право на более детальное исследование.

Полученные образцы целлюлозных волокон были изучены на морфологическую структуру при помощи анализатора волокна MorFi. Данные сведены в табл. 2.

Таблица 1. Структурно-морфологические характеристики волокон целлюлозы

Характеристики	1 варка	2 варка	3 варка
Целлюлоза из березы			

Длина волокон, мм	0,910	0,898	0,872
Ширина волокон, мкм	21,9	21,9	20,4
Угол изгиба	133 °	135 °	132 °
Скручиваемость волокон, %	6,2	6,4	6,6
Процент от площади мелочи, %	5,59	5,01	4,91
Грубость, мг/м	0,1539	0,0759	0,0942
Целлюлоза из осины			
Длина волокон, мкм	0,873	0,748	0,832
Ширина волокон, мкм	24,1	23,7	22,4
Угол изгиба	132 °	131 °	130 °
Скручиваемость волокон, %	6,6	7,6	7,0
Процент от площади мелочи, %	5,28	5,78	5,31
Грубость, мг/м	0,1561	0,0750	0,0980
Смесь волокон березы и осины			
Длина волокон, мм	0,880	0,869	0,808
Ширина волокон, мкм	22,6	22,4	22,8
Угол изгиба	132 °	133 °	136 °
Скручиваемость волокон, %	6,6	6,6	7,3
Процент от площади мелочи, %	4,36	4,91	3,44
Грубость, мг/м	0,1525	0,0742	0,0909

Варка щепы проводилась в соответствии с технологическим регламентом, приближенным к заводскому. Один из важных аспектов исследования был связан с анализом морфологического состава полученного полуфабриката. Он позволяет определить размеры и структуру волокон, что является важным фактором при использовании полуфабриката в производственных процессах.

Результаты исследования позволяют более точно подбирать соотношение технологической щепы березы и осины для использования в различных отраслях промышленности, а также оптимизировать процессы производства целлюлозы. Одним из немаловажных наблюдений в данном исследовании было то, что щепа осины при одинаковых технологических условиях проварилась более глубоко, чем березы. Это видно из показателя степени делигнификации целлюлозы.

Работа выполнена в рамках Программы «Приоритет 2030».

Список литературы

1. Аким Э.Л., Бучельникова Я.В., Молотков Л.К., Коваленко М.В., Мандре Ю.Г., Заяц Ю.Н., Сергеев А.Д., Рыбников О.В., Рассказова Н.Я. Биорефайнинг осины // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2010. № 8. С. 26–31.

2. Рыбников О.В., Бондаренко Н.П., Мандре Ю.Г., Аким. Э.Л. Поэтапная эколого-технологическая реконструкция интегрированного предприятия ЦБП // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2013. № 5. С. 62–68.

3. Аким Г.Л. Кислородно-щелочная обработка. В книге: Технология целлюлозно-бумажного производства, Справочные материалы. СПб. 2002-2010, в 7-и томах.

4. Патент № SU 1606558A1МПК D21B 1/02 G01N 33/46. Способ определения количественного содержания древесины березы и осины в технологической щепе/ Рыкова Т.М., Стромская Г.И., Заказов А.Н., Литвинцева М. Б. 3 с.

5. Патент РФ № 2493309. Аппарат для обработки растительных целлюлозосодержащих материалов / Аким Э.Л., Мандре Ю.Г., Коваленко М.В., Сергеев А.Д., Мазитов Л.А., Таразанов А.А. 7 с.

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ИНТРОДУЦИРОВАННОЙ СОСНЫ, ВЫРАЩЕННОЙ В УСЛОВИЯХ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА

Н.А. Крушевская, Е.О. Окулова, Я.В. Казаков, Н.А. Бабич
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

В работе представлены деформационные и прочностные свойства сульфатной целлюлозы из интродуцированной сосны скрученной (Pinus contorta var. latifolia Engelm), полученной с высоким и низким содержанием лигнина. Установлено влияние выхода на физико-механические характеристики образцов целлюлозы.

DEFORMATION PROPERTIES OF KRAFT PULP FROM INTRODUCED PINE WOOD GROWN IN THE EUROPEAN NORTH

N.A. Krushevskaya, E.O. Okulova, Y.V. Kazakov, N.A. Babich
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The paper presents the deformation and strength properties of kraft pulp from the introduced lodgepole pine (Pinus contorta var. latifolia Engelm), obtained with high and low lignin content. The effect of yield on the physical and mechanical characteristics of cellulose samples was established.

Интродукция перспективных пород деревьев активно используется в мировой практике для повышения продуктивности лесов [1,2]. Особенно важным является обеспечение предприятий ЦБП древесиной хвойных пород. Опыт плантационного выращивания лиственных пород, особенно эвкалипта, достаточно давно себя хорошо зарекомендовал. В Архангельской и Вологодской областях уже длительное время ведутся работы по исследованию приживаемости и росту североамериканской сосны скрученной (*Pinus contorta var. latifolia Engelm*).

Была поставлена задача получение целлюлозы для производства картона и для последующей отбелки и получения бумаги из древесины сосны скрученной. Небеленую сульфатную целлюлозу получали на автоклавной системе CAS 420. Полученная целлюлоза с выходом 47,5 % и числом каппа 57 единиц была обозначена как целлюлоза для производства картона, а целлюлоза с выходом 41,8 % и числом каппа 24 единицы была обозначена как целлюлоза для производства бумаги [3].

Механические свойства образцов были исследованы для лабораторных отливок, массой 75 г/м^2 для образцов после размола до 30 °ШР. Результаты получены как среднее из 5 параллельных измерений.

Фундаментальные свойства образцов представлены в табл. 1. По фундаментальным свойствам целлюлоза сосны скрученной для последующей отбелки и производства бумаги, по сравнению с целлюлозой для производства картона, обладает меньшей длиной волокна, связанной с усилением процессов рубки волокна с низким содержанием лигнина; меньшей плотностью (на 6,7 %), большей (на 18,4 %) величиной межволоконных сил связи, меньшей (на 9,2 %) прочностью волокна. Также удаление лигнина приводит к снижению собственной прочности волокна. Эти эффекты все связаны с уменьшением содержания лигнина, который препятствует образованию плотной структуры бумаги.

Таблица 1. Фундаментальные свойства волокна сульфатной целлюлозы из интродуцированной сосны

Характеристика	Целлюлоза для производства картона	Целлюлоза для производства бумаги
Средняя длина волокна, мм	2,06	1,94
Силы связи, МПа	1,941	2,379
Плоность отливок, г/см^3	0,801	0,858
Грубость волокон, мг/м	280	320
Нулевая разрывная длина, км	15,9	13,9

На рис.1 представлен график зависимости «нагрузка-удлинение», для исследованных образцов, полученный при испытании на растяжение. Кривая деформирования целлюлозы для картона идет круче, и выше, чем у целлюлозы для бумаги. Удаление лигнина приводит к снижению жесткости материала и повышению растяжимости, что выражается в большей длине кривой, и соответственно, большей величине удлинения до разрыва.

Деформационные и прочностные свойства образцов представлены в табл. 2. По деформационным свойствам целлюлоза сосны для производства картона в сравнении с целлюлозой для последующей отбелки и производства бумаги обладает большей прочностью при растяжении (на 8,8 %), меньшим на 14,5 % значение деформации разрушения, практически равными модулем упругости и жесткость при растяжении; на 6 % меньшей работой разрушения. Наибольшие отличия проявляются в величине модуля упругости в области предразрушения – разница достигает 40 %.

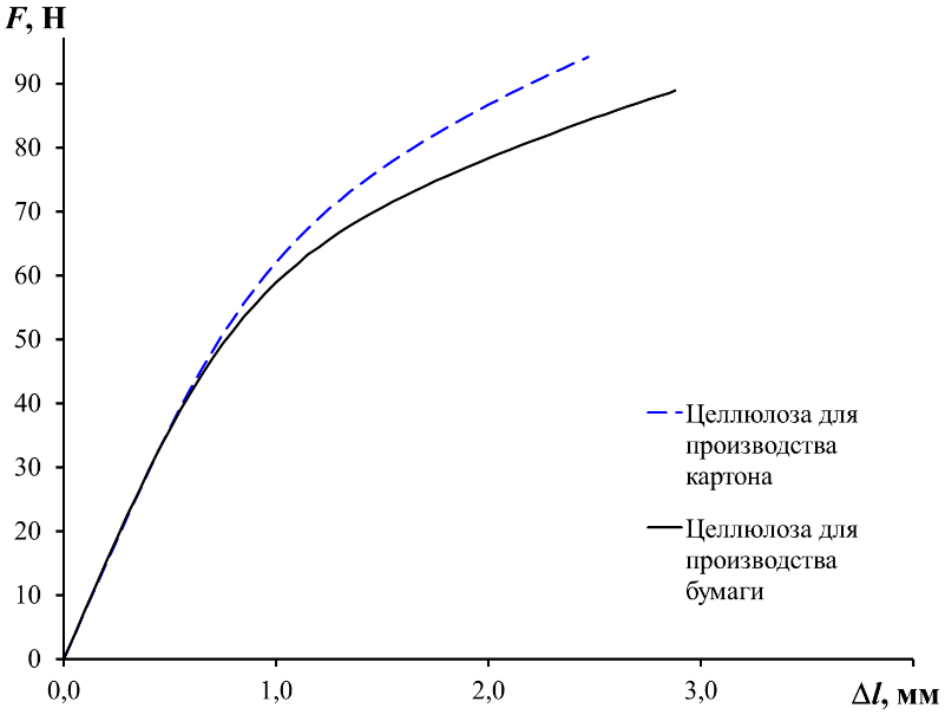


Рис. 1. График зависимости «нагрузка-удлинение» для лабораторных отливок сульфатной целлюлозы из древесины сосны скрученной

Таблица 2. Деформационные и прочностные характеристики отливок из целлюлозы сосны скрученной (30 °ШР)

Характеристика	Целлюлоза для производства картона	Целлюлоза для производства бумаги
Средняя толщина образца, мкм	88,6	85,7
Деформационные свойства		
Жесткость при растяжении, кН/м	500	515
Предел упругости, σ_1, МПа	5,9	14,5
Разрушающее напряжение, $\sigma_р$, МПа	71,7	66,3
Разрушающее усилие, $F_р$, Н	94,2	88,9
Предел упругой деформации, ε_1, %	0,10	0,26
Деформация разрушения, $\varepsilon_р$, %	2,47	2,88
Работа разрушения, $А_р$, мДж	151,5	143,1
Мгновенный модуль упругости, E_1, МПа	5730	5740
Модуль упругости в области предразрушения, E_2, МПа	1150	810
Стандартные прочностные свойства		
Разрывная длина, м	9600	8700
Сопротивление продавливанию, кПа	521	623
Сопротивление раздиранию, мН	754	847
Сопротивление сжатию, кН/м	2,9	2,5

Сравнение прочностных свойств показало, что целлюлоза для картона обладает большим на 10,9 % сопротивлением раздиранию, большим на 10,3 % сопротивлением сжатия, большим на 16,3 % сопротивлением продавливанию. То есть обладает набором свойств, нужных для картона.

Таким образом, более глубокая делигнификация целлюлозы из древесины сосны скрученной приводит к некоторому снижению прочности и жесткости, но и повышению растяжимости небеленой сульфатной целлюлозы.

Список литературы

1. Дроздов И.И. Дроздов Ю.И. Культуры сосны скрученной в решении сырьевой проблемы балансовой древесины // Лесн. Вестн. / МГУЛ. 2005. № 5. С. 83–84.

2. Нилов В.Н. Павлова М.А., Стафеев Б.Л. О качестве древесины североамериканской сосны скрученной на Европейском Севере. // Известия Вузов. Лесной журнал. 1987. № 3. С. 56–60.

3. Масленникова А.А., Окулова Е.О., Казаков Я.В., Бабич Н.А. Бумагообразующие свойства целлюлозы из древесины интродуцированных лесных культур // В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. V Междунар. науч.-техн. конф. (Архангельск, 11–14 сентября 2019 г.) // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2019. С.148–153.

4. Крушевская Н.А., Казаков Я.В., Окулова Е.О., Бабич Н.А. Свойства сульфатной целлюлозы из древесины интродуцированной сосны, выращенной в условиях европейского Севера// В сб. «Физикохимия растительных полимеров»: матер. X междун. конфер. (26-29 июня 2023 г.) / Архангельск: Сев. (Арктич.) федер. ун-т имени М.В. Ломоносова, 2023. С.121–124.

ВЛИЯНИЕ ИНДЕКСА ФИБРИЛЛЯЦИИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БУМАГИ ПРИ РАЗМОЛЕ МАССЫ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

А.В. Ушаков, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов, К.А. Хохлов
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск, Россия

В представленной работе исследовано влияние внешней фибрилляции волокна при размоле массы высокой концентрации на прочностные показатели бумажных отливок по показателю индекса фибрилляции. Найдена взаимосвязь между прочностными показателями бумажных отливок и индексом фибрилляции.

INFLUENCE OF THE FIBRILLATION INDEX ON THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF PAPER WHEN GRIDING A HIGH CONCENTRATION PULP

A.V. Ushakov, Y.D. Alashkevich, V.A. Kozhukhov, K.A. Hohlov
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology 31, Krasnoyarsk, Russia

In the presented work, the influence of external fiber fibrillation during the refining of high-concentration pulp on the strength characteristics of handsheets in terms of the fibrillation index was studied. The relationship between the strength characteristics of handsheets and the fibrillation index has been found.

Предшествующая отливу бумаги на сетке бумагоделательной машины, стадия процесса размола волокнистых полуфабрикатов является одной из важнейших операций, которая в значительной степени определяет качество готового продукта. Следовательно, создание надлежащих условий размола для обеспечения требуемого качества помола массы является важной задачей в производстве бумаги и картона [1, 2]. Для реализации поставленной задачи, необходимо чтобы процесс размола волокнистых полуфабрикатов протекал с преимущественным фибриллированием волокон, без значительного их укорочения. В зависимости от разработки волокон в процессе их размола фибриллирование можно оценивать по показателям внутренней и внешней фибрилляции. В исследованиях, проведенных ранее доказано, что изменение концентрации волокнистой массы в процессе размола напрямую влияет как на внутреннюю, так и на внешнюю фибрилляцию волокон [2]. В большинстве случаев объектом исследования становилась внутренняя фибрилляция, поскольку она приводит к необратимым перегруппировкам структурных элементов набухшей вторичной стенки волокна, не

уменьшая его прочность и увеличивая гибкость. Размол массы высокой концентрации (от 5 % и выше) из-за интенсивного межволоконного трения сопровождается отделением клеточных фибрилл от волокна и увеличению его наружной поверхности, что в свою очередь влияет на прочностные показатели бумажного полотна при его формировании на сетке бумагоделательной машины [3].

Целью данного исследования было изучение изменения внешней фибрилляции волокна при размоле массы высокой концентрации, и ее влияние на прочностные показатели бумажных отливок. Для решения поставленных целей на кафедре МАПТ СибГУ им. академика М.Ф. Решетнева были проведены экспериментальные исследования на размалывающей установке для размола массы высокой концентрации (рис. 1).

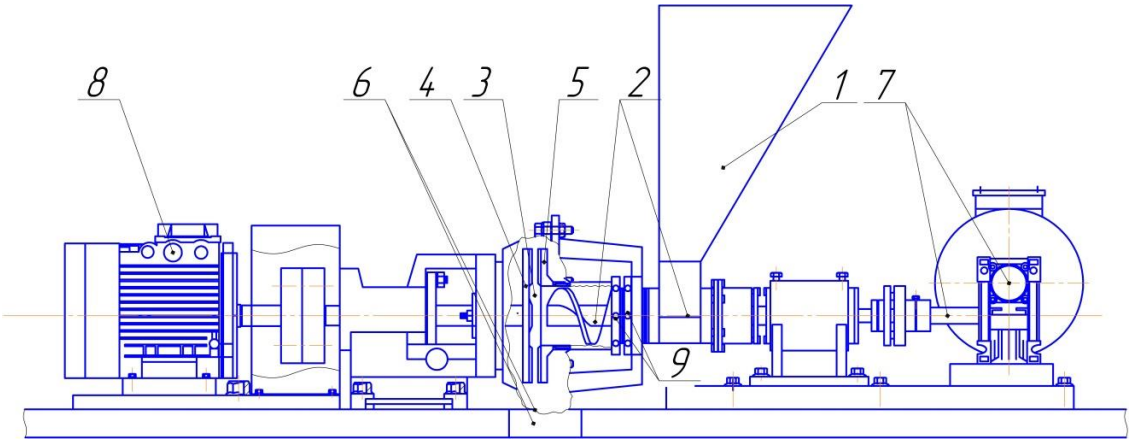


Рис. 1. Размалывающая установка: 1 – бункер для волокнистой массы; 2 – шнековый питатель; 3 – зона рафинирования; 4 – диск ротора; 5 – диск статора; 6 – выходное отверстие; 7 – червячный редуктор шнекового питателя; 8 – электродвигатель привода ротора дисковой мельницы; 9 – механическое присадочное регулировочное устройство

Размолу подвергался полуфабрикат компании группы «Илим» (г. Братск) – сульфатная беленая целлюлоза из лиственных пород древесины. Размол волокнистой массы осуществлялся при концентрации 10, 15 и 20 %. Частота вращения ротора составляла 2000 об/мин, а величина зазора между ножами ротора и статора 1,5 мм. При реализации эксперимента использовалась конструкция гарнитуры с окружной формой ножей (рис. 2), предназначенная для размола волокнистой массы высокой концентрации [4].

Для оценки изменчивости внешней фибрилляции волокон при размоле массы высокой концентрации определялся ее прирост степени помола по методу Шоппер-Риглера (°ШР) согласно ГОСТ 14363.4. Отбиралась волокнистая масса со степенями помола 15, 30, 45 и 60 °ШР. Анализ внешней

фибрилляции волокна с учетом изменения степени помола осуществлялся с использование анализатора волокна *Morfi neo* по показателю индекса фибрилляции. Индекс фибрилляции рассчитывается анализатором волокна как отношение суммы длин всех фибрилл к сумме длин всех распознанных волокон. Влияние индекса на прочностные показатели оценивали по показателям разрывной длины, сопротивления продавливанию и раздиранию.

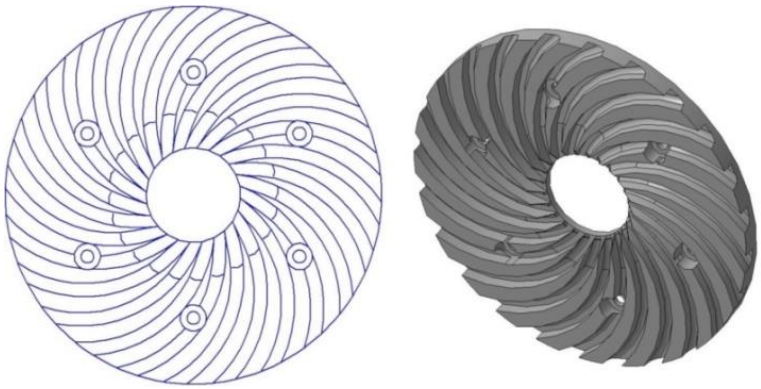


Рис. 2. Конструкция гарнитуры с окружной формой ножей для размола волокнистой массы высокой концентрации

На рис. 3 представлены гистограммы распределния индекса фибрилляции от степени помола при различной концентрации волокнистой массы. По мере увеличения степени помола волокнистой массы от 15 до 60 °ШР индекс фибрилляции увеличивается для всего диапазона исследуемых концентраций. Наиболие высокие количественные значения индекса наблюдаются у волокнистой размолотой при концентрации 10 %.

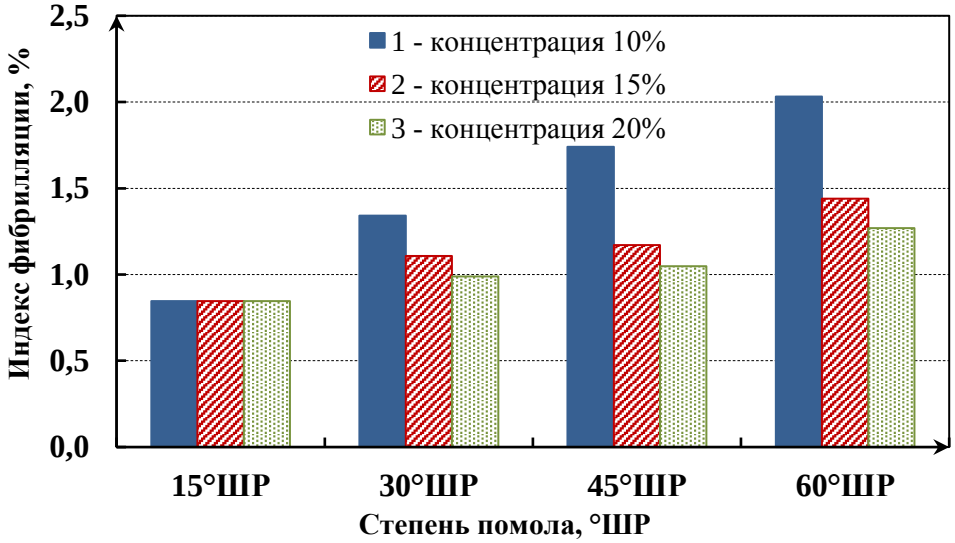


Рис.3. Индекс фибрилляции в зависимости от степени помола при различной концентрации волокнистой массы

Для исследования влияния индекса фибрилляции на прочностные характеристики были построены графики зависимости прочностных характеристик от индекса фибрилляции при различной концентрации волокнистой массы и степени помола 60 °ШР. Как видно из графиков с повышением индекса фибрилляции увеличиваются прочностные характеристики у бумажных оливок (рис. 4). У разрывной длины (рис. 4,*а*) наиболее высокие количественные значения наблюдаются при концентрации волокнистой массы 10 % и индексе фибрилляции 2,01 %. У концентрации волокнистой массы 15 и 20 %, максимальные значения разрывной длины варьируется в пределах 5500 м, при этом значения индекса фибрилляции составляют 1,2… 1,4 %.

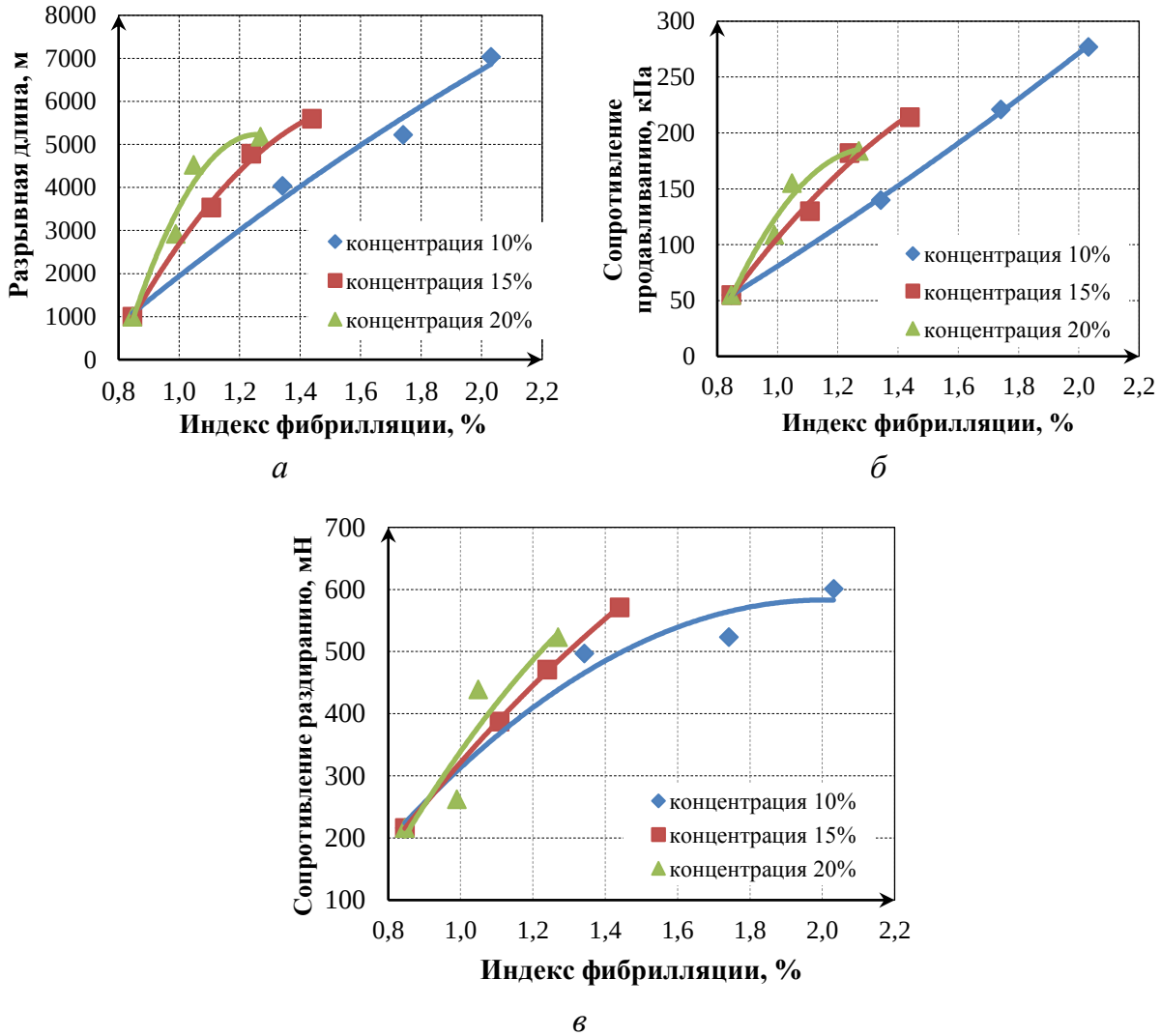


Рис.4. Графики зависимости прочностных характеристик от индекса фибрилляции при различной концентрации волокнистой массы и степени помола 60 °ШР

Примерно аналогичная картина с количественными отличиями наблюдается для показателей сопротивления продавливанию и раздиранию (рис. 4,*б*,*в*).

Таким образом, очевидно, что между индексом фибрилляции и прочностными характеристиками бумажных отливок при размоле массы высокой концентрации существует прямая взаимосвязь. Чем больше индекс фибрилляции, тем выше физико-характеристики у бумажных отливок.

Причиной снижения индекса фибрилляции и физико-механических характеристик у бумажных отливок с ростом концентрации волокнистой массы в процессе может являться деформация волокна в виде осевого скручивания [5]. Однако данное предположение будет являться темой дальнейшего исследования.

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

Список литературы

1. Теория и конструкция машин и оборудования отрасли: учебное пособие для направлений 15.03.02, 15.04.02 «Технологические машины и оборудование», 44.03.04, 44.04.04 «Профессиональное обучение», 18.05.01 «Химическая технология» очной и заочной форм обучения: в 2 частях / Ю.Д. Алашкевич, Н.С. Решетова; отв. ред. О. П. Жукова. Красноярск: СибГТУ, 2015. Ч. 2. 316 с.

2. Лебедев И.В., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Романенко К.А. Роль поверхности волокон в развитии бумагообразующих свойств технической целлюлозы в процессе размола // Химия растительного сырья. 2018. №2. С. 35–39.

3. Матвеев Б.П. Исследование основных факторов процесса размола сульфатной небеленой целлюлозы в дисковой мельнице при высокой концентрации: специальность 05.21.03: дис. … канд. техн. наук. Л.: 1971. 233 с.

4. Патент № 2761544 C1 Российская Федерация, МПК D21D 1/30, B02C 7/12. Размалывающая гарнитура: № 2020138309: заявл. 23.11.2020: опубл. 09.12.2021 / Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Кожухов В.А., Ушаков А.В. заявитель СибГУ им. М.Ф. Решетнева. 9 с.

5. Кларк Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытаний): пер с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 456 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ БАМБУКА В КОМПОЗИЦИИ КРАФТ-БУМАГИ

Х.М. Кхоа[1], Я.В. Казаков[2], М.М. Лысаченкова[2]
[1]Вьетнамский национальный университет лесного хозяйства, Ханой, Вьетнам
[2]Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Установлены закономерности формирования физико-механических свойств крафт-бумаги при введении в композицию бамбуковой целлюлозы взамен лиственной и хвойной. Бумага, содержащая бамбуковую целлюлозу, имеет меньшую плотность, меньшую прочность, жесткость, но лучшее сопротивление раздиранию. Предлагаемая крафт-бумага, содержащая в композиции бамбуковую целлюлозу до 30 %, по показателям прочности при растяжении, сопротивление раздиранию превосходит промышленные образцы.

USING BAMBOO PULP IN THE FURNISH OF KRAFT PAPER

H.M. Khoa[1], Y.V. Kazakov[2], M.M. Lysachenkova[2]
[1]Vietnam National University of Forestry, Hanoy, Vietnam
[2]Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The formation patterns of the physical and mechanical properties of kraft paper with bamboo pulp in the furnish instead of hardwood and softwood are established. Paper containing bamboo pulp has lower density, lower strength, stiffness, but better tear resistance. The proposed kraft paper, containing up to 30 % bamboo pulp in the furnish, surpasses industrial samples in terms of tensile strength, tear resistance.

Крафт-бумаги представляют постоянно растущий сегмент рынка в Европе, особенно за последние 5 лет. Развитие упаковочной индустрии, повышение конкуренции в этой области приводит к постоянному повышению требований к материалам для упаковки, что требует от производителей достижение стабильно высокого уровня механических характеристик упаковочной бумаги.

Крафт-бумага получила широкое распространение взамен полиэтиленовых пакетов в Европе и многих странах мира, благодаря неоспоримым преимуществам:

– воздухопроницаемость, что увеличивает сроки хранения продукции вследствие подстройки под перепады влажности и температуры;

– экологичность и натуральность, что придает упаковке из такой бумаги более высокую привлекательность и эстетичность;

– высокая механическая прочность (при растяжении, сопротивление раздиранию, сопротивление продавливанию), которая обеспечивает отличную проходимость бумаги на упаковочных машинах.

Одним из способов достижения разнообразия свойств является использование в композиции бумаги или картона нескольких отличных по свойствам волокнистых полуфабрикатов. До настоящего момента основным из них остается хвойная и лиственная целлюлоза – подавляющее большинство массовых видов бумаги и картона вырабатывается именно из них.

В настоящее время крафт-бумага изготавливается из небеленой сульфатной целлюлозы. Традиционное использование хвойной целлюлозы позволяет получить более прочную бумагу. Однако, экономические преимущества лиственной целлюлозы приводят ко все более широкому использованию ее в композиции упаковочной бумаги, а модернизация технологии позволяет сохранить достаточный уровень механических свойств бумаги. В то же время сульфатная целлюлоза достаточно дорогостоящий материал, способ выработки которого вызывает определенные нарекания с экологической точки зрения. Поэтому производители бумаги постоянно ведут поиск полуфабрикатов, способных заменить целлюлозу в композиции без ущерба качеству бумаги. Поэтому параллельно с использованием традиционных полуфабрикатов из древесины, необходимо изучение альтернативных источников сырья, таких как недревесные, для удовлетворения производственных мощностей и спроса в быстро развивающуюся эпоху информационных технологий.

Ранее было установлено [1-3], что целлюлоза из бамбука обладает длинными, тонкими и изогнутыми волокнами, которые самостоятельно формируют пухлую структуру, обладающую высоким сопротивлением раздиранию и хорошей растяжимостью.

Нами была изучена возможность использования целлюлозы из бамбука в композиции небеленых упаковочных видов бумаги и картона. Основная цель в данном случае – получить закономерности, связывающие свойства бумаги с составом по волокну при использовании новых полуфабрикатов. Анализ информации в открытом доступе показал, что крафт-бумага должна обладать пониженной массоемкостью, но высокими потребительскими свойствами. В Европе крафт-бумага выпускается с массой 1 м^2 от 17 до 100 г.

На небольших самостоятельных бумажных фабриках, работающих на привозных полуфабрикатах, размол выполняется совместный, при этом композиция по волокну составляется уже в гидроразбивателе. Для придания

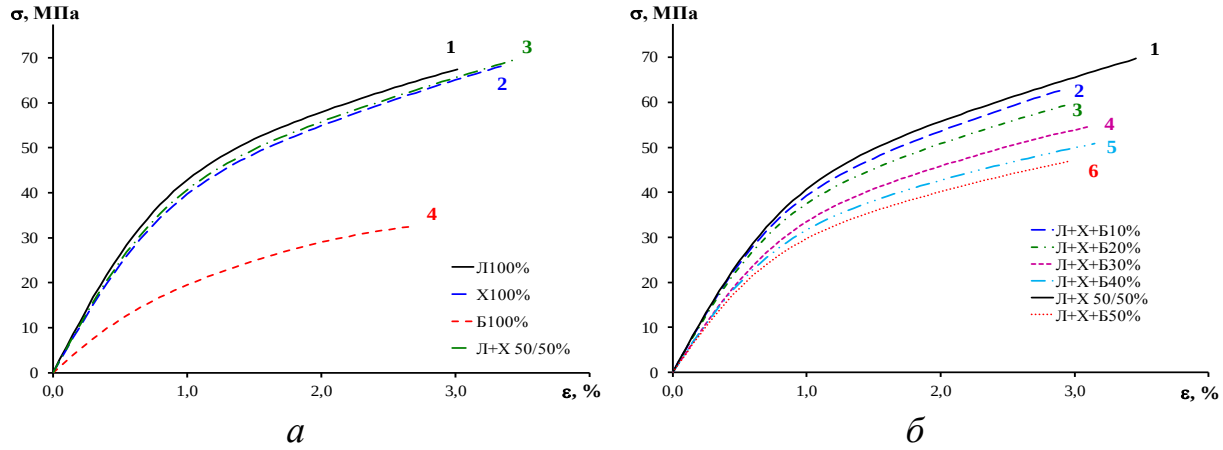
крафт-бумаге гидрофобности и влагопрочности в композицию вводятся специальные химикаты.

В лабораторном эксперименте по использованию целлюлозы из бамбука в композиции упаковочной крафт-бумаги проведено моделирование именно такой технологии.

Лабораторные отливки крафт-бумаги изготавливали из целлюлозы, размолотой до 40 °ШР. Композиция по волокну включала смесь хвойной и лиственной небеленой целлюлозы в соотношении 50:50 %, с дозировкой небеленой целлюлозы из бамбука 0, 10, 20, 30, 40 и 50 %, взамен смеси хвойной и лиственной. Композиция составлялась до размола. Поскольку размол выполнялся совместный на мельнице Йокро, навеска целлюлозы 16 г составлялась из воздушно-сухих полуфабрикатов. Составленные смеси подвергались совместному роспуску в гидроразбивателе, и затем обезвоживались на воронке Бюхнера с тряпичным фильтром до концентрации 6 %. Для придания крафт-бумаге специальных свойств, в бумажную массу добавляли химикаты, точка подачи – в размолотую массу в выравнивателе массы: смола влагопрочности «Флуорез 200», гидрофобизирующий клей АКД, «Aquapel 320 RU», фиксатор Polymin SK, крахмал катионный «Б-135». Масса 1 м^2 отливок составляла 55 г, что соответствует середине интервала массы промышленных бумаг.

На рис.1,*а* представлены зависимости «напряжение-деформация» для бумаги из целлюлоз – компонентов композиции: 100 % лиственная; 100 % хвойная; смесь лиственная/хвойная 50/50 %; 100 % бамбуковая. При близком ходе кривых для 100 % лиственной и 100 % хвойной целлюлозы, лиственная демонстрирует несколько большую жесткость, а хвойная – растяжимость. Смесь 50:50 % занимает промежуточное положение. Кривая для бамбука идет сильно ниже, бумага из бамбуковой целлюлозы менее жесткая, и, в отличие от целлюлозной отливки, при введении химикатов не проявляется повышенная растяжимость бамбуковой целлюлозы.

Кривые «напряжения-деформация» при введении бамбуковой целлюлозы в композицию, рис.1,*б,* идут ниже, уменьшается жесткость бумаги и не наблюдается повышения растяжимости. Все эти отличия обусловлены изменением количества тонких бамбуковых волокон и состояния клеточной стенки в результате размола. Соответственно, изменяются и величины деформационных и прочностных характеристик.



а *б*

Рис.1. Зависимость «напряжение-деформации»: *а* – бумага из исходных полуфабрикатов; *б* – бумага с бамбуковой целлюлозой

Физико-механические характеристики бумаги из смеси лиственной, хвойной и бамбуковой целлюлозой представлены в табл.1.

Прежде всего, при введении бамбуковой целлюлозы снижается плотность бумаги с 0,78 до 0,73…0,70 г/см^3, а при больших дозировках – ниже 0,7 г/см^3. Также снижаются межволоконные силы связи с 1,38 МПа до 0,93…0,96 МПа.

Поэтому и уменьшаются величины прочностных и деформационных характеристик бумаги, большинство из которых уменьшаются пропорционально доле бамбуковой целлюлозы.

Соответственно происходит снижение прочностных характеристик: разрывная длина L снижается 8200 до 7200 м, разрушающее напряжение σ_p – с 69,7 до 46,9 МПа; деформация разрушения ε_p – с 3,46 до 2,96 %, Работа разрушения A_p, характеризующая динамическую прочность, с 156 до 120 мДж. Характеристики зоны упругости ведут себя аналогично, начальный модуль упругости, E_1, снижается с 5400 до 4190 МПа, жесткость при растяжении S_t с 430 до 360 кН/м; предел упругости σ_1 с 15,3 до 10,2 МПа, почти не изменяется предел упругой деформации ε_1 0,25…0,30 %. То есть жесткость, упругость и прочность бумаги снижается, причем основное изменение происходит уже при добавке бамбука 10 %.

Индекс продавливания у бумаги при введении бамбуковой целлюлозы изменяется от 7,3 до 4,5 кПа·м^2/г.

Единственный показатель, который возрастает при введении бамбуковой целлюлозы – сопротивление раздиранию; индекс раздирания увеличивается с 7,82 до 8,5 мН·м^2/г.

Таблица 1. Физико-механические характеристики лабораторных образцов крафт-бумаги с различным содержанием целлюлозы из бамбука в композиции

Характеристика	Лабораторные образцы Л/Х 50/50 с долей целлюлозы из бамбука, %							Лиственная 100%	Хвойная 100%
	0	10	20	30	40	50	100		
Средняя толщина δ, мкм	74	76	79	80	85	87	106	83	83
Плотность ρ, г/см^3	0,79	0,73	0,71	0,69	0,67	0,64	0,59	0,80	0,78
Межволоконные силы связи $F_{св}$, МПа	1,38	0,96	0,93	0,93	0,95	0,80	0,88	1,16	1,24
Нулевая разрывная длина, L_0 км	15,1	12,0	12,4	11,6	11,9	11,6	13,4	11,7	16,7
Впитываемость, Кобб$_{60}$, г/м^2	21,3	20,8	18,2	20,0	18,9	18,0	20,6	30,1	18,4
Влагопрочность W, %	12,7	11,8	12,9	11,2	10,6	8,4	15,5	5,0	9,6
Жесткость TSI, кНм/г	10,8	10,3	10,2	9,9	9,4	9,2	8,2	11,0	11,0
Индекс продавливания, $J_П$, кПа·м^2/г	7,30	5,27	4,93	4,82	4,46	4,20	4,54	6,66	7,26
Индекс раздирания, J_R, мН·м^2/г	7,82	8,19	7,84	7,73	8,50	8,46	11,92	7,92	8,36
Индекс прочности при растяжении $J_Р$, Н·м/г	85,3	84,1	82,4	77,6	75,6	71,5	62,8	82,7	87,5
Разрывная длина L, м	8200	8600	8200	7700	7600	7200	4700	7600	8600
Удельное сопротивление разрыву $F_{уд}$, кН/м	5,58	4,68	4,61	4,33	4,30	4,00	3,96	5,51	5,67
Разрушающее напряжение, σ$_р$, МПа	69,7	62,6	59,4	54,7	50,8	46,9	32,5	67,4	68,3
Жесткость при растяжении, S_t, кН/м	430	400	410	350	370	360	320	470	430
Деформация разрушения ε$_р$, %	3,46	2,89	2,94	3,12	3,15	2,96	2,66	3,01	3,36
Работа разрушения, $A_р$, мДж	156	138	140	137	139	120	101	170	192
Предел упругости, σ$_1$, МПа	15,3	14,6	13,5	12,9	12,0	10,2	5,2	16,1	15,5
Предел упругой деформации ε$_1$,%	0,29	0,28	0,27	0,30	0,28	0,25	0,20	0,29	0,31
Начальный модуль упругости, E_1, МПа	5400	5300	5190	4420	4430	4190	2660	5760	5210
Модуль упругости в области предразрушения, E_2, МПа	890	940	850	670	630	660	430	860	890

Влагопрочность и впитывающая способность изменяются незначительно, но эти показатели достаточно легко улучшить за счет введения гидрофобизирующего клея АКД и смолы влагопрочности.

Сравнение показателей крафт-бумаги, полученной с использованием в композиции бамбуковой целлюлозы с промышленными образцами показало, что предлагаемая крафт-бумага, содержащая в композиции бамбуковую целлюлозу до 30 %, по многим показателям превосходит промышленные образцы. Но следует учесть, что исследованы были изотропные лабораторные отливки, а у промышленных бумаг есть разница в свойствах между машинным и поперечным направлением.

Выводы по проведенной работе.

Установлены закономерности формирования физико-механических свойств крафт-бумаги при введении в композицию бамбуковой целлюлозы взамен лиственной и хвойной. Бумага, содержащая бамбуковую целлюлозу, имеет меньшую плотность, меньшую прочность, жесткость, но лучшее сопротивление раздиранию.

Сравнение показателей крафт-бумаги, полученной с использованием в композиции бамбуковой целлюлозы с промышленными образцами [4] показало, что предлагаемая крафт-бумага, содержащая в композиции бамбуковую целлюлозу до 30 % по показателям прочности при растяжении, сопротивление раздиранию превосходит промышленные образцы.

Список литературы

1. Кхоа Х.М., Макаров М.И., Казаков Я.В., Окулова Е.О. Бумагообразующие свойства целлюлозы из древесины тропических пород // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 231. С. 196–208.

2. Кхоа Х.М., Казаков Я.В., Окулова Е.О. Особенности изменения структурно-морфологических свойств целлюлозы из бамбука при лабораторном размоле // Изв. вузов. Лесн. журн. 2023. №2. С. 146–159. DOI: 10.37482/0536-1036-2023-2-146-159.

3. Кхоа Х.М., Макаров М.И., Окулова Е.О., Казаков Я.В. Прочностные и деформационные свойства целлюлозы из древесины тропических пород / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. V Междунар. науч.-техн. конф. (Архангельск, 11–14 сентября 2019 г.) // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2019. С.136–140.

4. Unikraft MF Classic (JIP – Papirny Vetrini, Czech Repuplic). [Electronic resource]. Режим доступа: https://www.jip.cz/public/pdf/catalog-UNIKRAFT.pdf

АКТИВНАЯ РЕАКЦИЯ СРЕДЫ И ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ВОДЫ

Т.Е. Бойкова, Н.И. Богданович
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Проведен анализ влияния состава воды на качество продукции целлюлозно-бумажных комбинатов. Выполнено экспериментальное сравнение способов определения эффективной минимальной дозы коагулянта на примере Ferix-3. Определен наиболее точный экспрессный метод регулирования эффективной дозы коагулянта по ζ-потенциалу, легко реализуемый на практике.

PH-LEVEL AND DZETA-POTENTIAL AS EFFECTIVE TECHNOLOGICAL QUALITY MANAGEMENT INDICATORS

T.E. Boykova, N.I. Bogdanovich
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The analysis of the influence of water composition on the quality of pulp and paper mills products has been carried out. Experimental comparison of methods for determining the effective minimum dose of coagulant on the example of Ferix-3 is carried out. The most accurate express method of adjusting the effective coagulant dose by ζ-potential that can be easily implemented in practice has been determined.

Вода является одним из основных прекурсоров повышения качества продукции целлюлозно-бумажной промышленности. Объемы потребления воды значительны и составляют 40-60 $м^3$ на 1 т продукции. При этом к составу воды предъявляются жесткие требования.

Основными нормируемыми показателями качества воды являются активная реакция среды – pH, жесткость, мг·экв/л; щелочность, мг/л; соленость, мг/л или °Брандта; общее солесодержание, мг/л; ХПК, мгO_2/л; цветность, °ПКШ, мутность, мг/л; запах и вкус – в баллах; содержание катионов и анионов: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{6+}, Cl^-, SO_4^{2-} и т.д. При этом, если для воды питьевого назначения на первый план выступают санитарно-токсикологические показатели качества воды (содержание ионов тяжелых металлов, например, или синтетических органических и минеральных соединений – экотоксикантов), то для целлюлозно-бумажной отрасли важными являются следующие показатели:

– мутность – повышение мутности используемой воды более 10 мг/л влияет на белизну выпускаемой бумаги, ухудшает работу спрысковых систем бумагоделательных машин, засоряет ячейки сеток и сукна, происходит их повышенное истирание и абразивный износ;

– цветность – более 5 ºПКШ для высокосортной бумаги, более 25 °ПКШ – для отбеленной снижает белизну бумаги, снижает гидрофобизирующую способность клеевых компонентов бумаги, также цветность является косвенным показателем высокого содержания в воде органических природных гумусовых соединений, которые вызывают образование отложений на аппаратах и трубопроводах;

– жесткость – как временная, так и постоянная, при превышении общей жесткости 2…4 мг·экв/л вступает в химические соединения с клеевыми компонентами, вызывая их выпадение в осадок; образует накипь на стенках теплообменников и котлов, трубопроводов; на поверхности бумаги могут появляться белые вкрапления, вызванные образованием химических труднорастворимых соединений кальция и магния в нагреваемом потоке;

– железо и марганец – при содержании свыше 0,05…0,2 мг/л могут вызывать снижение белизны бумаги, появление на ней бурых пятен;

– солесодержание, обусловленное хлоридами, сульфатами, гидрокарбонатами кальция, натрия, магния – при превышении норм вызывает накипеобразование, усиливает пенообразование, препятствуют проведению процессов проклейки и крашения бумаги, провоцирует коррозионные процессы; при производстве специальных видов бумаги, таких как электроизоляционная, хроматографическая и т.п. использование воды с повышенным солесодержанием совершенно исключается.

Источниками водоснабжения крупнейших предприятий целлюлозно-бумажной промышленности в Архангельской области (Котласского ЦБК в г.Коряжме и Архангельского ЦБК в г.Новодвинске) являются реки Вычегда и Северная Двина. В северных регионах условия формирования источников обладают рядом особенностей – низкая температура, более 200 дней в году ниже 5 °С, в сочетании с низкой инсоляцией, равнинный рельеф и заболоченные территории. Как следствие, вода поверхностных водоемов – рек, озер, – содержит большое количество природных органических соединений, продуктов неполного окисления растительных остатков (гуминовые и фульвокислоты), что придает ей высокую цветность, свыше 150…200 °ПКШ при малой мутности и минерализации. Косвенным подтверждением большого содержания органики являются повышенные значения ХПК, до 80…100 мг O_2/л [0].

Наиболее экономически оправданным и эффективным способом очистки маломутных цветных вод является коагуляция, с последующим глубоким обессоливанием ионообменными смолами и сорбентами. На эффективность коагуляции влияет температура воды, химическая природа реагента – коагулянта, технологические параметры ввода реагентов и ведения процесса укрупнения и осаждения колллоидно-дисперсных примесей, процесс многофакторный. Кроме того, состав воды нестабилен по сезонам и технология требует квалифицированной постоянной корректировки.

Проведенный литературный обзор и собственные исследования [0] показали, что перспективными реагентами являются полиоксихлорид алюминия, который эффективен при низкой температуре, а также сульфат 3-валентного железа Ferix-3, малочувствительный к влиянию температуры.

Целью данного исследования стало технологическое моделирование в лаборатории процесса коагуляции с применением реагента на основе сернокислого железа Ferix-3.

Методика эксперимента и обсуждение: экспериментально изучали расчетные параметры отстаивания: скорость осаждения взвеси и продолжительность отстаивания до нужных технологических значений по мутности. Моделирование основано на подобии кривых эффективности осаждения, получаемых при различных высотах слоя обрабатываемой воды. Благодаря подобию кривых выпадения взвеси моделировали процесс отстаивания в цилиндрах с небольшой высотой столба воды (250 мл). Время эксперимента пропорционально уменьшается по сравнению с временем на реальных очистных сооружениях, и может быть на них экстраполировано.

Пробную коагуляцию проводили на природной воде Архангельской области, р. Вычегда, в холодный период, март 2023г. Показатели качества исходной воды определяли по стандартизированным методикам. В ходе пробного коагулирования устанавливали оптимальный расход коагулянта и порядок введения реагентов. Выбирали наименьшую дозу, достаточную для дестабилизации коллоидной системы и образования крупных, хорошо осаждающихся хлопьев, обеспечивающую необходимую степень очистки.

Одним из способов определения ориентировочной дозы коагулянта является расчетная формула из СНиП 2.04.02-84

$$Д_к = 4 \cdot \sqrt{Ц} = 4 \cdot \sqrt{128} = 45 \text{ мг/л} \quad (1)$$

Вторым способом определения оптимальной $Д_к$ является измерение оптической плотности раствора на заданной высоте осветляемого слоя,

длина волны 520-540 нм, оптическая плотность таких проб с оседающими хлопьями пропорциональна весовой концентрации взвешенных веществ.

Третий способ определить эффективную дозу коагулянта – оценить параметры, характеризующие устойчивость коллоидной системы, т.е. ζ-потенциал. Оптимальная дозировка реагентов отвечает изоэлектрическому состоянию дисперсной системы. Для проведения пробных коагуляций по результатам предварительных экспериментов был выбран диапазон дозировки коагулянта 35…75 мг/л по активному веществу. Особенностью данной соли является способность образовывать при гидролизе малорастворимые соединения по реакции:

$$Fe_{2(}SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3H_2SO_4$$

Процесс гидролиза протекает по стадиям, он в меньшей степени зависит от температуры воды, чем гидролиз сульфата алюминия. Высвобождающиеся в ходе гидролиза катионы H^+ будут замедлять дальнейший гидролиз, ухудшая условия коагуляции.

I: $Fe_{2(}SO_4)_3 + 2H_2O \rightarrow 2FeOHSO_4 + H_2SO_4$

II: $2FeOHSO_4 + 2H_2O \rightarrow (Fe(OH)_2)_2SO_4 + H_2SO_4$

III: $(Fe(OH)_2)_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + H_2SO_4$

Ионы H^+ нужно нейтрализовать либо за счет щелочного резерва воды, либо подщелачивая раствор известью или карбонатом натрия. Использовали 1% раствор Na_2CO_3. Коагулянт вводили при перемешивании на магнитной мешалке под контролем pH. Определение pH в нефильтрованной пробе воды позволяет более точно охарактеризовать условия, в которых происходит гидролиз коагулянта и образование осадка.

Через 2 минуты пробу с введенными реагентами переносили в цилиндр с подключенным датчиком оптической плотности, $\lambda = 525$ нм. Эффективность коагуляции оценивали по стадиям: на первой наблюдали рост оптической плотности в связи с образованием укрупненных частиц при взаимодействии гидроксида железа с отрицательно заряженными мицеллами воды; на второй происходило снижение оптической плотности в связи с осаждением укрупненных частиц. Оптимальным считали процесс, когда содержание примесей в надосадочном слое снижалось до 10 мг/л, согласно [0].

Показания датчика оптической плотности регистрировали через каждые 10 минут от начала отстаивания, по результатам строили кривые кинетики осаждения (рис.1) в координатах: время осаждения, τ (мин) – эффективность, Э (%). Эффективность рассчитывали по формуле (2):

$$Э = \frac{A_0 - A_\tau}{A} \cdot 100, \%, \quad (2)$$

где A – оптическая плотность раствора.

Результаты эксперимента сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Результаты эксперимента

№	Дк, мг/л	Дс, мл	А, оптическая плотность					$pH_{коаг}$	Осветленная вода		
			0 мин	10 мин	20 мин	30 мин	40 мин		pHв	pHос	Ц, °ПКШ
1	35	140	0,414	0,342	0,295	0,243	0,230	6,32	7,33	7,08	94
2	45	180	0,545	0,437	0,327	0,210	0,187	6,44	7,44	7,25	48
3	55	220	0,533	0,356	0,188	0,156	0,122	6,67	7,42	7,24	22
4	65	230	0,618	0,190	0,108	0,094	0,070	6,82	7,36	7,21	20
5	75	240	0,639	0,253	0,126	0,117	0,112	6,32	7,35	7,21	16

Как видно из табл. 1, величина $pH_{коаг}$ во время коагуляции понизилась во всех пробах по сравнению с исходной. Отмечаем повышение $pH_в$ – величины pH профильтрованной пробы за счет удаления углекислоты, образующейся в результате гидролиза коагулянта по реакции: $H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$

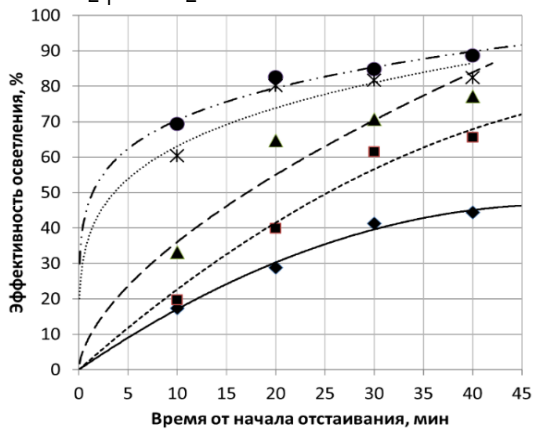


Рис.1. Кривые эффективности осаждения: – ◆ Дк=35 мг/л ; ■ Дк=45 мг/л ; ▲ Дк=55 мг/л ; ● Дк=65 мг/л ; ✱ Дк=75 мг/л

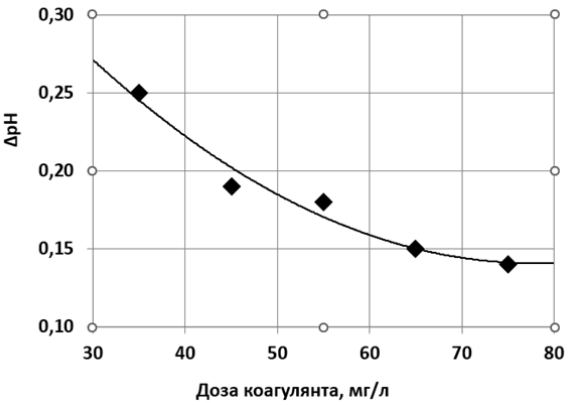


Рис.2. ζ-потенциал (б) в зависимости от дозы коагулянта Ferix-3

Достаточно сложно определить непосредственно ζ-потенциал, поэтому применили метод оценки связи между электрокинетическими параметрами дисперсной системы и значениями $pH_в$ осветленной воды и осадка $pH_{ос}$ по зависимости Хартли-Роу [0, 0], формула (3):

$$pH_0 = pH_р - 0{,}216w \quad (3)$$

где pH_0 и pH_p – активность ионов водорода скоагулированного осадка и надосадочной воды; *w* – электрофоретическая подвижность частиц, связанная с их потенциалом.

Разность pH_0 и pH_p отражает значение ζ-потенциала частиц, критерием оптимальной дозы коагулянта считали $\min(pH_p - pH_0)$, рис. 2.

Выводы. Таким образом, как следует из графиков (рис.1, 2) способ определения необходимой дозы коагулянта по СНиП 2.04.02-84 не точен, рассчитанная доза 45 мг/л недостаточна для эффективной коагуляции; способы определения по содержанию взвешенных веществ (рис.1) и по ζ-потенциалу (рис. 2) точнее, эффективная доза Дк очевидно находится в диапазоне 65…75 мг/л, однако метод регулирования Дк по ζ-потенциалу самый экспрессный и технологичный, легко реализуем на практике и позволит автоматизировать процесс коагуляции при водоподготовке. Как видно из кривых осаждения, при Дк выше 65 мг/л эффективность уже через 20 минут приближается к 80 %.

Для повышения эффективности коагуляции в раствор вводят флокулянт, поэтому дальнейшим направлением эксперимента будет исследование эффективности различных флокулянтов совместно с коагулянтом Ferix-3, а также изучение осаждения при повышении высоты слоя, в цилиндрах на 500, 1000 и 2000 мл. Изучение данного явления необходимо для переноса данных, полученных в лаборатории, на реальные очистные сооружения и формирования рекомендаций по технологии коагуляции.

Список литературы

1. Чудновский С.М., Лихачева О.И., Одинцов В.В. Интенсификация процессов очистки маломутных цветных вод. // Национальная ассоциация ученых 2015. №7. С. 40–43.

2. Бойкова Т.Е., Богданович Н.И., Канарский А.В. Оценка эффективности применения реагента Ferix-3 для очистки поверхностной воды при низкой температуре // Вестник технологического университета. 2018. №7. С. 41–45.

3. ГОСТ Р 51642–2000. Коагулянты для хозяйственно питьевого водоснабжения. Общие требования и метод определения эффективности. М.: Изд-во стандартов, 2000, 15 с.

4. Марцуль В.Н., Капориков В.П. Технические основы охраны окружающей среды: лаб. практикум для студентов специальности 1-57.01.01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». Мн.: БГТУ, 2005. 144 с.

5. Кичигин В.И., Чернягина Е.Д. Дзета-потенциал как универсальный технологический показатель качества воды. // Градостроительство и архитектура, т.7, 2017. №4. С. 44–53.

ЗАВИСИМОСТЬ КАЧЕСТВА ТАРНОГО КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ МАРКИ МС-5Б ОТ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ ДРУГИХ МАРОК МАКУЛАТУРЫ

В.В. Гораздова[1], Е.В. Дернова[1], Д.А. Дулькин[1], А.В. Попова[2]
[1]ООО «УК «ОБФ», Москва, Россия
[2] Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Статья посвящена исследованию влияния примесей макулатуры марки МС-6Б, МС-7Б и МС-11В на качество тарного картона из макулатуры марки МС-5Б. Установлены допустимые массовые доли таких примесей.

DEPENDENCE OF THE QUALITY OF CONTAINER CARDBOARD FROM WASTE PAPER GRADE MS-5B ON THE CONTENT OF IMPURITIES OF OTHER GRADES OF WASTE PAPER

V.V. Gorazdova[1], E.V. Dernova[1], D.A. Dulkin[1], A.V. Popova[2]
[1]LLC "MC "CPM", Russia
[2]Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The article is devoted to the study of the influence of impurities of MS-6B, MS-7B and MS-11V waste paper on the quality of containerboard from MS-5B waste paper. Permissible mass fractions of such impurities have been established.

В России в сфере сбора и переработки макулатуры отсутствует система селективного сбора отходов, что сильно затрудняет возврат макулатуры в хозяйственный оборот. На внутреннем рынке России постоянно снижается качество макулатурного сырья, что усугубляется оттоком высококачественной макулатуры за рубеж; увеличивается количество промышленных стоков, что приводит к загрязнению окружающей среды. Таким образом, российский рынок макулатуры испытывает значительное давление из-за дефицита качественной макулатуры, что способствует повышению цен на сырье [1].

Идеальный сбор макулатуры в реальности трудноосуществим и в марку МС-5Б попадает много макулатуры других марок, которая по своим механическим свойствам существенно уступает марке МС-5Б [2, 3].

Целью исследования является изучение влияния примесей макулатуры марки МС-6Б, МС-7Б и МС-11В и установление их допустимой массовой доли в композиции тарного картона из макулатуры марки МС-5Б.

Для осуществления указанной цели поставлены и решены следующие задачи:

1. Оценить качество макулатуры следующих марок: *OCC*, МС-5Б/2-1 и МС-5Б/2-2.

2. Установить зависимость физико-механических характеристик тарного картона из макулатуры марки МС-5Б от содержания примесей других марок макулатуры.

3. Установить допустимое содержание примесей марки МС-6Б, МС-7Б и МС-11В в модельных образцах картона, изготовленных из макулатуры марки МС-5Б.

4. Проанализировать внешний вид лабораторных образцов картона с позиции цветных вкраплений с помощью визуальной оценки.

На первом этапе работы в качестве объектов исследования использовали следующие марки макулатуры: *OCC* (*old corrugated containers*), МС-5Б/2-1 и МС-5Б/2-2. Указанные марки макулатуры отличаются структурно-морфологическим строением, степенью поврежденности волокон, содержанием примесей других марок макулатуры и загрязнений и др.

В эксперименте использовали размол в лабораторной мельнице Йокро до степени помола бумажной массы 35 °ШР.

Затем изготавливали лабораторные образцы (отливки) массой 1 м^2 125 г, которые после кондиционирования в стандартных условиях подвергали физико-механическим испытаниям (табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические характеристики лабораторных образцов из макулатуры марки *OCC*, МС-5Б/2-1, МС-5Б/2-2

Образец	σ_p, МПа	ε_p, %	L, м	S_t, кН/м	E_1, МПа	A_p, мДж	$P_{уд}$, кН/м	BST, кПа	SCT, кН/м	CMT_{30}, Н
OCC	80,5	3,49	10050	720	4560	420	12,8	761	5,34	272
МС-5Б/2-1	42,5	2,55	5850	590	3120	168	8,1	503	3,93	267
МС-5Б/2-2	34,2	2,28	5500	540	2570	154	7,2	493	3,81	259

Очевидно, что прочностные (σ_p, L, BST, $P_{уд}$), жесткостные (S_t, E_1) и деформационные (ε_p, A_p) характеристики образцов, изготовленных из макулатуры марки МС-5Б в среднем в 1,4…2,3 раза ниже, чем характеристики образцов из макулатуры марки *OCC*. Это связано с пониженными бумагообразующими свойствами вторичных волокон макулатуры марки МС-5Б, обусловленными явлением «необратимого» ороговения.

На втором этапе эксперимента установили допустимое содержание примесей макулатуры марки МС-6Б, МС-7Б и МС-11В в модельных образ-

цах картона, изготовленных из макулатуры марки МС-5Б. Для этого за основу была принята марка макулатуры МС-5Б/2-1 как массовый вид макулатурного сырья.

К макулатуре марки МС-5Б/2-1 добавляли макулатуру марки МС-6Б, МС-7Б и МС-11В и моделировали следующие композиции по волокну:

1. 100 % МС-5Б/2-1
2. 3, 5, 7 и 10 % МС-6Б;
3. 3, 5, 7 и 10 % МС-7Б;
4. 3 % МС-11В.

Добавку макулатуры марки МС-11В ограничили на уровне 3 %, поскольку данная марка содержит битумированные и парафинированные покрытия, что создает проблему с точки зрения налипания на оборудовании, забивание сеток и сит и т.д. При составлении композиций размол производили совместный. Физико-механические показатели лабораторных образцов в относительном выражении представлены на рис. 1.

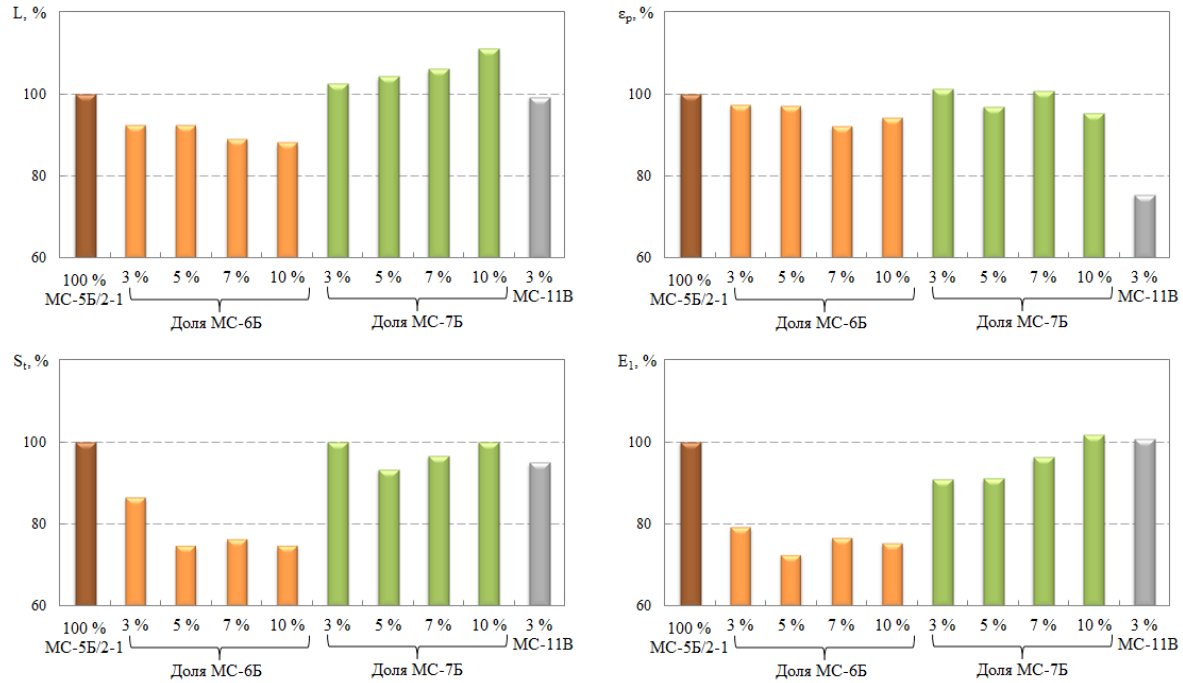


Рис. 1. Физико-механические показатели лабораторных образцов с добавлением макулатуры марки МС-6Б, МС-7Б и МС-11В

Данные рис. 1 демонстрируют планомерное снижение разрывной длины (L) на 12 % во всем диапазоне повышения доли макулатуры марки МС-6Б. При добавке макулатуры марки МС-7Б наблюдается планомерное повышение показателя на 11 %. Это связано с тем, что макулатура марки МС-6Б подвергалась нескольким циклам переработки, а макулатура марки

МС-7Б это использованные бумажно-беловые изделия, изготовленные из первичных волокон, способных к созданию плотного и прочного листа бумаги. Уровень прочности образцов с 3 % добавкой макулатуры марки МС-11В аналогичен прочности образцов, изготовленных из 100 % макулатуры марки МС-5Б/2-1.

Жесткость при растяжении (S_t) образцов при добавлении макулатуры марки МС-6Б снижается на 25 %, при добавке макулатуры марки МС-7Б и МС-11В практически не изменяется.

Наблюдается резкое снижение модуля упругости (E_1) при добавлении лишь 3 % макулатуры марки МС-6Б (на 20 %), а при добавлении 10 % и 3 % макулатуры марки МС-7Б и МС-11В соответственно показатель E_1 практически не изменяется.

Деформация разрушения (ε_p) для образцов с добавкой макулатуры марки МС-11В резко падает на 25 %, поскольку данная марка содержит битумированные вещества, которые не допустимы в целлюлозно-бумажных материалах. В случае с марками МС-6Б и МС-7Б наблюдается снижение показателя деформативности от 3 до 8 %. Это обусловлено негативным влиянием ороговения волокон при их многократной переработке, что приводит к снижению их гибкости и способности к связеобразованию в структуре материала.

При производстве тарного картона нормирование основных показателей качества регламентируется согласно ТУ. К рассмотрению из стандартных физико-механических характеристик для картона были приняты следующие показатели: удельное сопротивление разрыву ($P_{уд}$), сопротивление продавливанию (*BST*), сопротивление сжатию на коротком расстоянии (*SCT*) и сопротивление плоскостному сжатию (CMT_{30}), рис. 2.

Как правило, характеристика сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца используется для флютинга, а не для картона-лайнера. Однако зачастую потребитель тарного картона с целью удешевления себестоимости продукции использует флютинг в качестве плоских слоев гофрированного картона. Помимо этого, некоторые производители тарного картона изготавливают так называемый универсальный картон, который используется и как картон-лайнер, и как флютинг, поэтому есть необходимость контролировать данный показатель.

Такие стандартные физико-механические показатели, как сопротивление сжатию кольца (*RCT*) и сопротивление торцевому сжатию (*CCT*) не определены в исследовании, т.к. данные показатели не информативны и давно устарели, их не контролирует потребитель тарного картона.

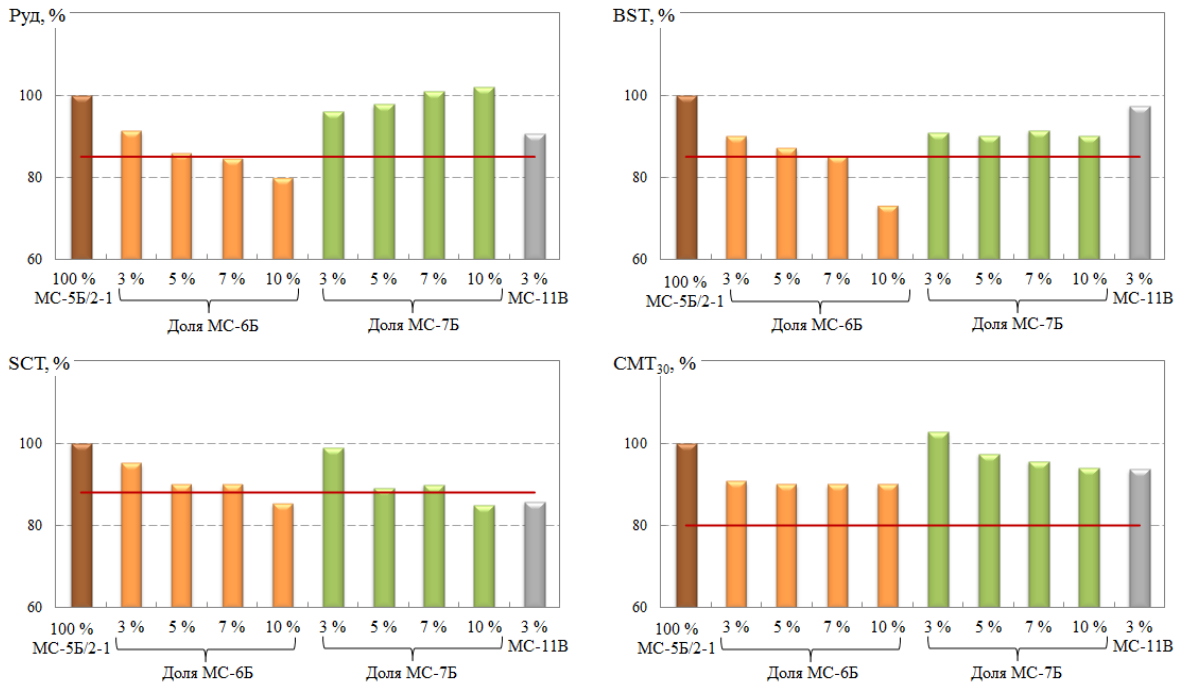


Рис. 2. Физико-механические характеристики исследуемых образцов

Красная линия (рис. 2) – это установленная норма, ниже которой продукция отбраковывается. Нормы основаны на действующем ТУ 17.12.35-008-90445912-2021 (ООО «Сухонский КБК»). Для того, чтобы продукция не попала в брак был посчитан допустимый процент снижения по основным показателям. Так, для *SCT* – 12 %, *BST* и $P_{уд}$ – 15 %, для *CMT* – 20 %.

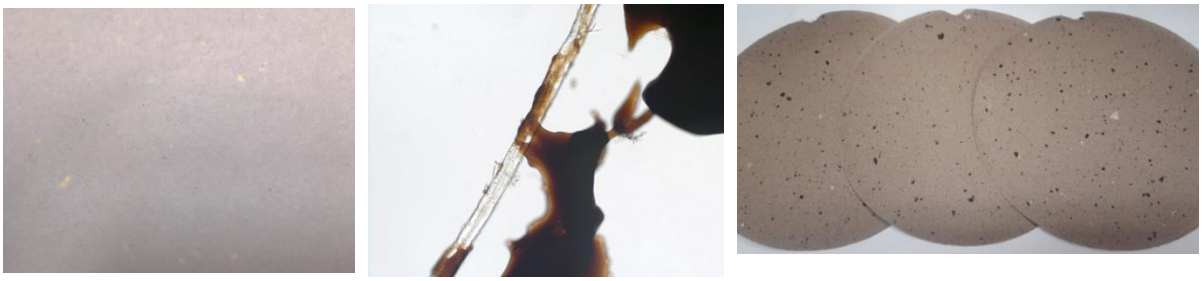
Ограничивающим показателем является прочность, поскольку при добавке 7 % макулатуры марки МС-6Б уровень сопротивления продавливанию и удельной прочности при разрыве граничат с допустимой нормой.

Сопротивление сжатию на коротком расстоянии (*SCT*), которое оказывает влияние на жесткость тарного картона, также является ограничивающим показателем. Так, при 10 % добавке макулатуры марки МС-6Б значения *SCT* опускаются ниже допустимого уровня.

Таким образом, допустимое содержание макулатуры марки МС-6Б – 7 % по трем показателям *SCT*, *BST* и $P_{уд}$.

По показателю плоскостное сопротивление сжатию (*CMT*) все рассматриваемые марки имеют большой запас.

При добавлении макулатуры марки МС-7Б физико-механические показатели во многих случаях имеют высокий уровень, но при добавлении лишь 5 % марки МС-7Б наблюдается большое количество цветных вкраплений на поверхности образцов (рис. 3,*а*), что критически недопустимо для потребителя тарного картона.



а *б* *в*

Рис. 3. Иллюстрации цветных вкраплений при добавке 5 % МС-7Б (*а*), микрофотография налипания битумированных покрытий на волокно (*б*), черные вкрапления в образцах при добавке 3 % МС-11В (*в*)

Требования к качеству тарного картона постоянно ужесточаются не только по физико-механическим показателям, но и по внешнему виду. В противном случае потребитель возвращает продукцию обратно производителю.

Добавление марки МС-11В недопустимо по причине наличия битумированных и парафинированных покрытий. На рис. 3,*б* представлена микрофотография волокна с налипанием таких покрытий.

Вместе с тем, внешний вид отливок (рис. 3,*в*), полученных с добавлением лишь 3 % макулатуры марки МС-11В, оказался недопустимым, поскольку содержит огромное количество черных пятен.

Общие выводы и рекомендации:

1. Установлены допустимые массовые доли примесей макулатуры:

МС-6Б – 7 %; МС-7Б – 3 %; МС-11В – 0 %.

2. При использовании макулатуры марки МС-7Б переработчики макулатуры вынуждены усовершенствовать технологию очистки и сортирования для того, чтобы внешний вид готовой продукции отвечал требованиям качества тарного картона.

Список литературы

1. Аналитика. Рынок тарного картона в 2022 году [Электронный ресурс]: Режим доступа: https://ukobf.com/expertise/analytics/Rynok-tarnogo-kartona-v-2022-godu.html; свободн., Загл. с экрана

2. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2007. 1118 с.

3. Дулькин Д.А. В чем причина снижения качества макулатуры? // Твердые бытовые отходы. 2017. № 12(138). С. 38–39.

ТРИПЛОИДНАЯ ОСИНА – КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА

В.К. Дубовый[1], Е.И. Симонова[1], В.В. Зайцев[1], А.В. Зайцев[1], И.Н. Ковернинский[2]
[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
[2]Санкт-Перебургский государственный лесотехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

Предприятия по глубокой переработке древесины испытывают сырьевой кризис, решением сложившейся проблемы может стать создание целевых лесных плантаций лиственной древесины и организация устойчивого лесопользования. Триплоидная форма осины – гибрид, лишенный недостатков, природной осины, такая форма устойчива к гнили и имеет существенный годовой прирост. Низкотемпературный щелочной способ получения волокнистых полуфабрикатов позволяет получать полуфабрикаты высокого выхода на малотонажных установках.

TRIPLOID ASPEN – AS A PROMISING RAW MATERIAL FOR OBTAINING A FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCT

V.K. Dubovy[1], E.I. Simonova[1], V.V. Zaitsev[1], A.V. Zaitsev[1], I.N. Koverninsky[2]
[1]St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia
[2]St. Petersburg State Forest Technical University, St. Petersburg, Russia

Enterprises for deep wood processing are experiencing a raw material crisis, the solution to the current problem can be the creation of targeted hardwood forest plantations and the organization of sustainable forest management. The triploid form of aspen is a hybrid devoid of shortcomings of natural aspen, this form is resistant to rot and has a significant annual increase. The low-temperature alkaline method for producing fibrous semi-finished products makes it possible to obtain high-yield semi-finished products in small-capacity plants.

Осина (*Populus tremula L.*) – одна из самых быстрорастущих и скороспелых древесных пород, которая является перспективной в целлюлозно-бумажной промышленности, строительстве, производстве фанеры и т.п. Однако широкому использованию осины препятствует массовая повреждаемость деревьев стволовой гнилью, вызываемой ложным осиновым трутовиком. Триплоидные формы осины отличаются быстрым ростом до 2,5 см в год и высокой устойчивостью к гнили [1].

В лаборатории кафедры ТБиК СПбГУПТД исследовано получение полуфабрикатов высокого выхода из триплоидной осины низкотемпературной щелочной обработкой. Она включает следующие операции: низкотемпературная щелочная обработка щепы в течение заданного времени, фибриллирующий размол щепы в волокно заданной степени помола.

Триплоидная осина имеет компонентный состав, несколько отличающийся от диплоидной осины. Так, содержание целлюлозы в триплоидной форме выше на 9 %, пентозанов на 20 %, а содержание лигнина, напротив ниже на 14 %.

Структурно-морфологические характеристики полуфабриката определяли на анализаторе морфологических характеристик волокна Морфи Компакт, разработанным французской компанией Techpap SAS. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Структурно-морфологические характеристики волокнистого полуфабриката из древесины триплоидной осины

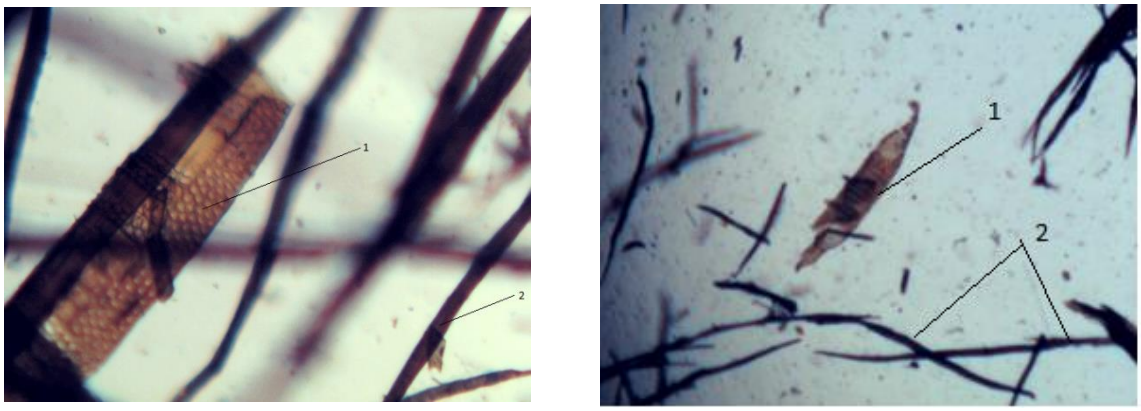
Наименование показателя	Исходная степень помола 11 °ШР	После размола до 18 °ШР
Длина волокна, мм	0,782	0,767
Ширина волокна, мкм	30,1	28,5
Грубость, мг/м	0,25	0,15
Скручиваемость, %	6,8	11,6
Доля мелочи, %	5,7	10,6
Поврежденные концы, %	32,5	29,3

Из представленных данных, можно сделать вывод, что предложенный способ получения волокнистого полуфабриката из древесины из триплоидной осины, меньше повреждает волокно, об этом свидетельствует количество мелочи, длина волокна осины обычно, составляет от 0,55 до 1,2 мм, у полученных образцов длина не уступает волокну из природной осины. Была проведена микроскопия изучаемых образцов, результаты на рис. 1.

На рисунке видно, что окраска реактивом «хлор-цинк-йод» волокнистый полуфабрикат, полученный из древесины триплоидной осины окрашивает в фиолетовый цвет, с небольшими желтыми включениям, что соответствует полуцеллюлозе.

Из волокнистого полуфабриката из древесины триплоидной осины были изготовлены отливки массой 100 г/м^2 данные физико-механических испытаний представлены в табл. 2.

Результаты исследования, представленных в табл. 2, показывают, что полученный волокнистых полуфабрикат из древесины триплоидной осины, по прочностным характеристикам, не уступает волокнистому полуфабрикату из древесины диплоидной осины, и может быть ее перспективной заменой на рынке сырья для получения первичных полуфабрикатов с более коротким сроком возобновления.



а *б*

Рис. 1. Микрофотографии изучаемых образцов волокна из триплоидной осины: *а* – сосуд; *б* – лубянные волокна

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов бумаги исследуемого волокнистого полуфабриката из древесины осины

Наименование показателя	триплоидной	диплоидной
Толщина, мм	0,12	0,13
Разрушающее усилие, Н	70	74
Разрывная длина, м	4700	4900
Сопротивление продавливанию, кПа	373	326
Прочность при растяжении, кН/м	4,6	4,7

Таким образом показано, что:

- триплоидная осина – перспективный материал, для производства волокнистого полуфабриката высокого выхода.

- низкотемпературная щелочная технология позволяет получать волокно из триплоидной осины высокого выхода, по свойствам близким к полуцеллюлозе.

- бумага из волокнистого полуфабриката триплоидной осины отличается высокой прочностью и жесткостью.

Следует отметить, что применение древесины триплоидной осины не только позволяет экономить качественную древесину, но и предполагает создание высокотехнологичных производственных процессов и получение новых материалов.

Список литературы

1. Машкина О.С., Шабанова Е.А., Вариводина И.Н., Гродецкая Т.А. Полевые испытания размноженных *in vitro* клонов осины (*Populus tremula L.*): рост, продуктивность, качество древесины, генетическая стабильность // Изв. вузов. Лесн. журн., 2019. № 6. С. 25–38.

БУМАГОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЭНДОТЕРМИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ ДЛЯ ТЕПЛОЗАЩИТЫ

В.Н. Булычева[1], И.В. Лаврентьев[1], В.К. Дубовый[2]
[1]Белоярская фабрика асбокартонных изделий, Свердловская обл., п. Белоярский, Россия
[2]Санкт-Петербургский Государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия

Бумагоподобные материала из композиций минерального волокна все в больших масштабах находят применение в тепло- и огнезащите. Разработка новых материалов, одним из которых является композит на основе алюмосиликатоного волокна с эндотермическим эффектом, остается актуальной задачей. Задача успешно выполняется входе данной научной разработки.

PAPER-LIKE MATERIALS WITH ENDOTHERMIC PROPERTIES FOR APPLICATIONS IN THE THERMAL INSULATION AND FIRE PROTECTION FIELDS

V.N. Bulycheva[1], I.V. Lavrentev[1], V.K. Duboviy[2]
[1]LLC "Beloyarskaya Factory Asbestos Cardboard Articles" (LLC "BFAl), Beloyarsky settlement, Russia
[2]St. Petersburg state university of industrial technologies and design, St. Petersburg, Russia

Paper-like materials made from mineral fibre compositions are widely used in thermal insulation and fire protection fields. The development of new materials, including alum inosilicate fibre composites with endothermic properties, is a pressing objective under the current circumstances. The objective is being successfully fulfilled over the course of the ongoing scientific research and development process.

Развитие экономики невозможно представить без широкого применения современных теплоизоляционных материалов. Пропорциональное спросу наращивание объемов таких материалов, разработка и освоения новых эффективных является залогом масштабного энерго- и ресурсосбережения. Миллиарды тонн минеральных горных пород являются неограниченным сырьевым ресурсом для производства теплоизоляции. Минеральную основу сырья составляют тугоплавкие керамические смеси оксидов, силикатов, карбидов, нитридов, боридов. Из них получают широкий ассортимент теплозащитных материалов различной морфологии и формы. К достоинству относится уникальный комплекс свойств – это сочетание высокой теплостойкости (300 до 1500 °С), пламяподавляющей способности, стойкости к термодеформациям, не гигроскопичности, химической и биологической инертности, экологичности [1].

Целью данной научной работы является получение нового теплоизоляционного материала с эндотермическим эффектом из алюмосиликатного сырья по бумагоделательной технологии, Основное отличие данного способа от традиционного «сухого» способа получения – это протекание всего разнообразия химических, физико-химических и механических процессов в гидродинамической системе водноволокнистой суспензии. Активное участие воды в реакциях и процессах технологии определяет итоговые капиллярно-пористые, структурно-силовые и гидрофильно-гидрофобные свойства материала, позволяет управлять ими в широких пределах. Поэтому, бумагоделательная технология рассматривается как перспективная для получения теплоизоляционных материалов нового поколения [2].

Важнейшим показателем теплоизоляционного материала является теплопроводность, характеризуемая коэффициентом теплопроводности – λ (Вт/(м °С). К наиболее влияющим факторам на λ относятся: материал волокна, пористость и ее структура в волокнистой матрице, гигроскопичность и водопоглощающая способность материала. Указанные факторы зависят от свойств минерального волокна и, прежде всего, от химического состава и геометрических размеров волокна. В общем виде классическая зависимость следующая, чем меньше диаметр и влажность, при умеренной длине волокна и плотности, тем лучше теплоизоляционные и механические свойства материала. Объясняется такая зависимость увеличением пористости и содержания воздуха, который оказывает определяющее влияние на теплоизоляционные свойства материала. Теплоизоляционные свойства имеют все пористые тела, к которым относят физические тела с объемной долей пор 0,20…0,95.

В данной работе речь идет о выполненном исследовании и перспективной научной работе в области получения микро тонкого штапельного алюмосиликатного волокна М20-МТВ-0,40 и применения его для производства композита (мата ЕТ-Mat) с эндотермическим эффектом. Волокнистую основу мата составляет волокно М20-МТВ-0,40 (температура плавления 1260 °С) с добавками в композицию волокна полиэфирного 1,4D*6 мм («Эслон»), антипирена – тригидрата оксида алюминия ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), неорганического и органического связующего – сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) и латекса ВАК-200М.

В исследовании изучено:

а) функция компонентов шихты для получения волокна, определены их пределы для обеспечения заданного комплекса свойств волокна;

б) зависимость свойств волокна от состава шихты и факторов технологии штапельного волокна;

в) функция компонентов и пределы содержания в бумагоподобном композите для придания заданных теплоизоляционных и эксплуатационных свойств.

г) влияние состава компонентов и факторов бумагоделательной технологии на теплоизоляционные и эксплуатационные свойства композита (ET-Mat).

Продолжение исследования направлено на изучение:

а) свойств водной суспензии, в зависимости от вида и содержания компонентов;

б) влияния свойств суспензии на обезвоживание композита в сеточной и прессовой части;

в) влияние свойств суспензии на удержание компонентов при обезвоживании в сеточной и прессовой части;

г) исследование влияния контактной и конвективной сушки на теплоизоляционные и эксплуатационные свойства композита.

д) исследование качества эндотермического теплоизоляционного композита.

Список литературы

1. Тюлькин Д.С. Разработка составов и технологии получения огнеупорных материалов на основе корунда и муллита с повышенной стойкостью к высокотемпературным деформациям: дисс. ….. канд. техн. наук: спец. 05.17.11. Томск, 2016. 186 с.

2. Дубовый В.К. Бумагоподобные композиционные материалы на основе минеральных волокон. Дисс. … д-р техн. наук. / Дубовый Владимир Климентьевич // СПб.: ГЛТА, 2006. 370 с.

АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОДОАБСОРБИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

И.В. Лаврентьев[1], В.К. Дубовый[2]
[1]Белоярская фабрика асбокартонных изделий, Свердловская обл., п. Белоярский, Россия
[2]Санкт-Петербургский Государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия

Актуальными задачами импортозамещения целлюлозных водоабсорбирующих материалов и изделий санитарно-гигиенического назначения являются: научная разработка целлюлозных водоабсорбирующих материалов, обладающих потребительскими свойствами не ниже импортируемых; создание производства материалов в России для обеспечения потребностей рынка отечественной продукцией

PRESSING OBJECTIVES OF IMPORT SUBSTITUTION INDUSTRIALISATION IN THE FIELD OF CELLULOSE WATER-ABSORBING MATERIALS AND SANITATION AND HYGIENE PRODUCTS PRODUCTION

I.V. Lavrentev[1], V.K. Duboviy[2]
[1]LLC "Beloyarskaya Factory Asbestos Cardboard Articles" (LLC "BFAl), Beloyarsky settlement, Russia
[2]St. Petersburg state university of industrial technologies and design, St. Petersburg, Russia

The pressing objectives of import substitution industrialisation in the field of cellulose water-absorbing materials and sanitation and hygiene products production include: scientific research and development of cellulose water-absorbing materials with consumer properties that are not inferior to the imported products; establishment of material production in Russia to meet the market demand with domestically manufactured products.

Техническая целлюлоза, полученная из древесины, сохраняет одно из основных природных свойств «гидрофильность», что в переводе с древнегреческого буквально «любовь к воде» и характеризующее интенсивность межмолекулярного взаимодействия вещества с водой [1]. Для целлюлозы интенсивность определяется как «высокая», и проявляется двумя главными физико-химическими явлениями – «смачиваемость» и «впитываемость». Таким образом, целлюлоза по отношению к воде, обладает высокой смачиваемостью и впитываемостью.

Гидрофильность целлюлозы, как химического вещества, обуславливается наличием в молекулярном строении полярных гидроксильных групп (–OH), а интенсивность смачивания и впитывания воды определяется количеством поверхностных (–OH) групп [2].

Наряду с –ОН группами, на скорость и массу впитываемой воды влияет «капиллярность» – явление подъема воды в капиллярно-пористой системе целлюлозного материала. Развитая капиллярно-пористая система характерна индивидуальным волокнам целлюлозы – как надмолекулярным образованиям, так и целлюлозным материалам (целлюлоза, бумага, картон, иные изделия). Морфология сформированного целлюлозного материала отличается существенной долей пустот, образованных большим разнообразием пор, капилляров, полостей с определенной удельной поверхностью. В целом капиллярно-пористая система характеризуется фактором «капиллярность». Особенностью капиллярности целлюлозного материала является возможность технологическими приемами эффективно управлять рядом факторов, а, следовательно, управлять впитываемостью воды факторами гидрофильность, смачивание и капиллярность.

Результатом смачивания и впитывания является гидратация целлюлозы, характеризуемая удержанием различной массы воды надмолекулярными структурами целлюлозы и целлюлозного материала.

На свойстве гидратации основано применение целлюлозы и целлюлозного материала в качестве абсорбирующей среды при производстве сердцевинного слоя одноразовых средств личной гигиены – подгузников, пеленок, простыней, прокладок, матрасов, прокладок и др. изделий. В этом качестве целлюлоза используется в распушенном виде – по-английски «Fluff pulp» (пушистая масса). Отсюда, возникло и закрепилось название «флафф-целлюлоза» за продуктами «целлюлозный материал» для производства распушенной целлюлозы и «распушенная целлюлоза».

Сердцевинный абсорбирующий слой в распушенном виде (пух, вата) является промежуточным продуктом, который получают из целлюлозного рулонного материала с помощью ворсовальной машины. К целлюлозному материалу предъявляются требования по показателям содержания элементарного хлора, белизне, массе 1 м^2, плотности, прочности, влажности и водопоглощению. Уровни показателей должны обеспечивать распушение целлюлозы на ворсовальной машине со следующим качеством сердцевины – легко и максимально полно разделенной на индивидуальные волокна, тонкость, эластичность и мягкость, цельность и равномерность плотности, минимальное пыление, высокая впитываемость воды.

Исторически технико-экономическая ситуация в России сложилась не в пользу успехов отечественного производства целлюлозных водоабсорбирующих материалов и изделий санитарно-гигиенического назначения. На 95% материалы и изделия импортировались из Америки, Швеции, Китая,

Бразилии, Аргентины, Финляндии и др. В натуральном выражении объем импорта оценивается в 120 тыс. т в год. Остаток рынка – 5 % (примерно 6-7 тыс. т в год) принадлежит отечественным производителям. При этом обратим внимание, что отечественные производители не достигли качества импортной продукции. Объясняется это стремлением решить проблему упрощенно и быстро, с помощью адаптации существующей технологии и бумагоделательного оборудования под специфическую задачу. Хотя, очевидно, что специфика целлюлозы для водоабсорбирующих материалов требует специальных целлюлозоделательных машин с современной научно-технической проработкой технологических процессов.

Исходя из приведенных объективных данных, импортозамещение целлюлозных материалов для водоабсорбирующих изделий остается актуальной задачей. Для ее решения выполняется план:

1. Проведение комплекса научно-исследовательских работ для создания нового целлюлозного материала на основе отечественных товарных видов целлюлозы, химико-термомеханической массы.

2. Разработка инновационной технологии нового целлюлозного материала.

3. Опытно-промышленные исследования технологии и производства нового целлюлозного материала.

4. Испытания опытно-промышленной партии целлюлозного материала у основных потребителей.

Выполнение научно-исследовательской работы по плану позволит решить задачу производства высококачественных целлюлозных водоабсорбирующих материалов и санитарно-гигиенических изделий.

Список литературы

1. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.

2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1988. 464 с.

3. Прохоренко П. П. Ультразвуковой капиллярный эффект / П.П. Прохоренко, Н.В. Дежкунов, Г.Е. Коновалов; Под ред. В.В. Клубовича. Минск: Наука и техника, 1981. 135 с.

4. Волосность // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4 доп.). СПб., С.1890–1907.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИИ СТЕКЛЯННОГО И БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА ДЛЯ БУМАГОПОДОБНЫХ ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.Г. Немцев[1], И.В. Лаврентьев[1], Е.Г. Смирнова[2]
[1]Белоярская фабрика асбокартонных изделий, Свердловская обл., п. Белоярский, Россия
[2]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия

Разработке новых композиций стеклянного и базальтового волокна, отличающихся получением высокоэффективных фильтровальных бумагоподобных материалов для воздушных сред, посвящены исследования по данной теме. Разработка инновационная. Ожидается существенная экономическая эффективность.

PROMISING COMPOSITES IN CORPORATING GLASS AND BASALT FIBRES FOR APPLICATIONS IN AIRFILTERING MATERIALS

I.G. Nemtsev[1], I.V. Lavrentev[1], E.G. Smirnova[2]
[1]LLC "Beloyarskaya Factory Asbestos Cardboard Articles" (LLC "BFAl), Beloyarsky settlement, Russia
[2]St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia

The research is dedicated to the development of paper-like materials specifically designed to be highly effective for air filtration applications. This objective is being achieved by the means of utilization of novel composites that incorporate glass and basalt fibres. The end products will be innovative and their introduction to the market is expected toyield significant economic benefits.

Очистка газовоздушных сред методом фильтрации с помощью бумажных фильтров остается приоритетным направлением развития и импортозамещения. По экспертным оценкам [1] рынок фильтровальной бумаги и картона для производства воздушных фильтров демонстрирует устойчивую положительную тенденцию роста, в связи с развитием отечественной промышленности. Особенно активно растет оборонный комплекс, химическая, нефтехимическая, машиностроительная, медицинская и др. отрасли, а также агропромышленный комплекс, отличающиеся высоким спросом на бумажные воздушные фильтры. При этом к фильтрам предъявляются высокие требования по качеству бумаги и фильтровальным свойствам. Современная фильтровальная бумага – это высокотехнологичный специфический продукт. Её главные свойства –максимальная внутренняя поверхность, минимальное сопротивление движущемуся с высокой скоростью воздушному

потоку, максимальное улавливание и удержание загрязнений (пылевых частиц и иных частиц) с нанометровым размером частиц.

Получение фильтровальной бумаги и картона с указанным высоким качеством сложная технологическая задача. Конкурентоспособными импортным аналогам материалы могут быть созданы на основе новых научных разработок, а наиболее перспективным направлением объективно являются композитные материалы или композиты. Задаваемая многокомпонентность композита, с учетом сочетания свойств компонентов, позволяет создавать многовариантность новых материалов. В дополнение к компонентному составу, развивается новый способ производства волокнистых композитов – по бумагоделательной технологии [2-4]. Сочетание компонентного состава и новой технологии получения волокнистого композита, позволяет получать расширенный ассортимент бумагоподобных материалов из целлюлозного (органического) и минерального (неорганического) волокна с уникальными свойствами, особенно важными для фильтровальных материалов.

Стеклянное и базальтовое волокно составляют отдельные классы минерального волокнистого сырья. Волокна представляют собой тонкие нити определенного диаметра. Актуальная потребность в них определяется уникальными свойствами: высокая термостойкость, прочность, устойчивость к действию агрессивных сред, излучений и биологическому воздействию, отличные оптические, электро-, тепло- и звукоизоляционные свойства.

Важнейшими показателями качества волокна, а, следовательно, их свойств и областей использования является диаметр. Такие показатели бумагоподобного материала, как, например, плотность, гибкость, теплопроводность, изолирующие и фильтрующие, капиллярные свойства во многом определяются диаметром волокна. Поэтому диаметр волокна положен в основу классификация волокна. Классификация по большинству отечественных и зарубежных стандартов представлена в табл. 1.

Как видно из данных табл.1, средние диаметры стеклянного и базальтового волокна очень близки, исключая грубое волокно. Но имеются большие отличия по химическому составу, что существенно влияет на свойства. Этот факт является важным для изготовления композитов.

Таблица 1. Классификация стеклянного и базальтового волокна по диаметру

Показатель	Наименование стеклянного и базальтового волокна					
	Микро-тонкое, МКВ	Ультра-тонкое, УТВ	Супер-тонкое, СТВ	Тонкое	Утолщен-ное	Грубое
Средний диаметр волокна, мкм	Менее 0,5	0,5–1,0	1,0–3,0	4,0–12,0	13,0–25,0	Более 25,0
	0,6	0,6-1,0	1,0-3,0	9,0-15,0 Длина 3-15 мм	15,0-25,0 Длина 3-15	150-500 Длина 3-15 мм

В научном исследовании изучается:

1. Свойство сырья для получения минерального волокна стеклянного и базальтового

2. Влияние технологии переработки сырья на свойства волокна.

3. Влияние композиции волокна на свойства волокнистой суспензии.

4. Влияние композиции по волокну на свойства бумагоподобного фильтровального материала.

5. Влияние факторов технологии бумагоделательного комплекса «Bruderhaus» на свойства бумагоподобного фильтровального материала.

6. Физико-механические, капиллярные и фильтровальные свойства бумагоподобного фильтровального материала.

Список литературы

1. Анализ рынка фильтровальной бумаги и картона. Обзор: исследование и прогноз до 2026 г. ООО Маркетинговое Агентство ROIF. 2022. 323 с.

2. Дубовый В.К. Бумагоподобные композиционные материалы на основе минеральных волокон. Дис. … д-р техн. наук / Дубовый Владимир Климентьевич. // СПб.: ГЛТА, 2006. 370 с.

3. Коваленко В.В. Совершенствование технологии получения бумагоподобных материалов фильтровального назначения на основе стеклянных волокон. Автореферат: дис. … канд. техн. наук. / Коваленко Влада Валерьевна // Архангельск, 2014. 20 с.

4. Дю А. В. Структура фильтровальных материалов и ее влияние на потребительские свойства. Автореферат: дис. … канд. техн. наук / Дю Александр Владимирович // Архангельск, 2017. 20 с.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ВОЛОКНА ДЛЯ БУМАГОПОДОБНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Ю. Томилин[1], И.В. Лаврентьев[1], В.К. Дубовый[2]
[1]Белоярская фабрика асбокартонных изделий, Свердловская обл., п. Белоярский, Россия
[2]Санкт-Петербургский Государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия

Актуальность разработки и применения биоразлагаемых материалов очевидна. Учитывая их экологическую безопасность, представляется обоснованным выполнение данной темы для расширения ассортимента и объемов потребления теплоизоляционных самоутилизирующихся материалов. В этом плане видится успешное выполнение научной работы.

PROMISING BIODEGRADABLE FIBRES FOR APPLICATIONS IN PAPER-LIKE THERMAL INSULATION AND FIRE PROTECTION MATERIALS

A.Yu. Tomilin[1], I.V. Lavrentev[1], V.K. Duboviy[2]
[1]LLC "Beloyarskaya Factory Asbestos Cardboard Articles" (LLC "BFAl), Beloyarsky settlement, Russia
[2]St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia

The relevance of developing and utilizing biodegradable materials is self-evident. Considering their environmental safety, it isreasonable to research the topicto broaden the range and increase sales volumes of biodegradable thermal insulation materials; the success of the scientific research will be measured against the aforementioned objectives.

Научная работа направлена на получение нового керамического минерального волокна [1] и на его основе бумагоподобного высокотемпературного теплоизоляционного материала для изготовления теплоизоляционных изделий. Волокно, материалы и изделия должны отличаться улучшенными потребительскими свойствами, расширить ассортимент теплоизоляции, снизить себестоимость продукции. Особым свойством новых материалов является биоразлагаемость, а, следовательно, экологическая безопасность

Для решения задачи выбрано сырье, содержащее основные химические соединения оксид кальция, диоксид кремния, оксид магния. Исследовано ряд шихт с различным содержанием компонентов. Исследован целый ряд композиций шихты, теоретически обеспечивающих ожидаемое качество волокна и материалов из него. Получение волокна осуществлялось на производственной линии УВиПО. Общая технология выглядит следующим образом: сырье – глинозем, песок кварцевый, каолин, ПАВ, со склада

поступает в бункеры-накопители, далее, через весовые дозаторы поступает в смеситель и аккумулируется в бункере-накопителе готовой шихты. Шихта с помощью пневмокамерного насоса подаётся в расходный бункер над печью плавления. Шихта через систему подачи и распределитель, поступает в печь плавления. Плавление происходит в печи сопротивления путем подачи напряжения на молибденовые электроды, 1500-1750А. При образовании гомогенной массы расплава происходит выпуск через молибденовое водоохлаждаемое устройство. Скорость истечения расплава регулируется путём изменения подачи напряжения на выпускное устройство, или иглой регулирования. Волокнообразование протекает так: Выпущенный расплав попадает на валки центрифуги (верхний и нижний) где расщепляется на отдельные волокна. В зону волокнообразования подаётся ПАВ, являющийся замасливателем. Полученное волокно подаётся в камеру осаждения, где посредством разряжения под сетчатым конвейером формируется первичный ковер из волокна.

Исследованные варианты шихты представлены в таблице 1.

В результате исследования установлен состав шихты, например, №4/3, позволяющий получать качественное высокотемпературное керамическое минеральное волокно с высокой производительностью и экономичностью.

Опытные работы по получению высокотемпературного бумагоподобного теплоизоляционного материала показали перспективность этого направления. На опытно-промышленной бумагоделательной линии «Bruderhaus» планируется продолжить научные исследования по получению нового теплоизоляционного материала. Результатом исследования ожидается промышленная технология и перспективный материал для широкого использования в качестве высокотемпературной (до 1260 °С) футеровки в различных отраслях промышленности.

Теоретической основой инновационного теплоизоляционного материала является функциональная зависимость теплопроводности материала от его пористости и гидрофильности. Эти факторы легко управляются при использовании бумагоделательной технологии, посредством влияния на основные процессы – композиция и свойства волокнистой суспензии, обезвоживание в сеточной части, прессование, сушка [2].

Таблица 1. Варианты исследованной шихты

Наименование, состав шихты	Период (начало) засыпки	Количество выпущенного волокна, кг	Примечание (качество волокна)
1.Начальная рецептура (ввод ПМК-83 для улучшения свойств одеяла)			
№ 4/1 (700,45 кг): 1. Известь – 200 кг; 2. Песок – 458 кг; 3. ПМК-83 – 42 кг;	20.01. в 10:45 ч	14 003	ч/з сутки настраивались на 25/128 – разрыва нет, max – 0,040 МПа, + стал меняться цвет от голубого до серого и образовывались «нашлепки» темно серого цвета.
2. По результатам хим. анализа увеличение содержание песка в шихте			
№ 4/2 (700,45 кг): 1. Известь – 193 кг; 2. Песок – 465 кг; 3. ПМК-83 – 42 кг;	21.01. в 18:00 ч.	3 159	Увеличилось количество «нашлепок», одеяло стало серого оттенка.
3. Определили причину «серого» цвета одеяла, убрали ПМК, вернулись к рецептуре №2 выработки 2019 г.			
№ 4/3 (700.45 кг (№2 в 2019 г.)): 1. Известь – 205 кг; 2. Песок – 495 кг;	22.01. в 09:45 ч.	36 748	После 2-х суточного перехода и настройки – выпуск ProHurt: 25/128, 38/128 и 50/128
№ 4/4 (700.45 кг): 1.Мука известняковая – 192 кг; 2. Песок – 508 кг;	-	-	Не применялась, сделанные замесы скорректировали до шихты № 4/5
№ 4/5 (738.45 кг): 1.Мука известняковая – 230 кг; 2. Песок – 508 кг;	28.01. в 13:20 ч.	3 164	Во время перехода выпущено 48 рул. 50/128, далее волокно очень хрупкое, «ломкое», разрыва нет.

Список литературы

1. Concise Encyclopedia of Composite Materials / Ed. by A. Kelly. Elsevier Science, 1994. 378 p.

2. Дубовый В.К. Бумагоподобные композиционные материалы на основе минеральных волокон. Дисс. … д-ра техн. наук // Дубовый Владимир Климентьевич. СПб.: ГЛТА, 2006. 370 с.

МЕТОД КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ГОФРОКАРТОНА

В.В. Кучеров[1], Е.В. Белкина[1], М.О. Кашина[1], А.М. Идиатуллин[2]
[1]Пермская целлюлозно-бумажная компания, Пермь, Россия
[2]ООО "Технобум-2" п. Правдинский, Московская область, Россия

Проведены климатические испытания гофрокартона при разном влагосодержании гофрокартона. Испытания по новой методике, которая моделирует хранение гофроящиков в условиях влажной атмосферы и складов, где гофрокартон набирает влагосодержание до 12…15 % и его прочность существенно снижается.

METHOD OF CLIMATIC TESTING OF CORRUGATED CARDBOARD

V.V. Kucherov[1], E.V. Belkina[1], M.O. Kashina[1], A.M. Idiatullin[2]
[1]Perm Pulp and Paper Company, Perm, Russia
[2]OOO "Technoboom-2", Pravdinskiy, Moscow region, Russia

Climatic tests of corrugated cardboard with different moisture content of corrugated cardboard were carried out. Tests using a new technique that simulates the storage of corrugated boxes in a humid atmosphere and warehouses, where corrugated cardboard is gaining moisture content up to 12…15 % and its strength is significantly reduced.

Проведены климатические испытания гофрокартона по новой методике, которая моделирует хранение гофроящиков в условиях влажной атмосферы и складов, где гофрокартон набирает влагосодержание до 12...15 % и его прочность существенно снижается.

Усовершенствованная методика предусматривает выдержку гофрокартона в активном эксикаторе с интенсивной циркуляцией воздуха при относительной влажности воздуха 95 % и температуре 23+1 °С. При этом уровень повышенной влажности гофрокартона 12…14 %, соответствующий складскому хранению, набирается в течение 30-45 мин.

В условиях различной влажности испытаны следующие образцы гофрокартона:

- гофрокартон Т-23С, серийный 135/112/135 с ПЦ-флютингом Б-0-112;
- гофрокартон Т-23С, серийный 135/120/135 из картона и бумаги с катионным крахмалом;
- гофрокартон Т-23 гофр «В», серийный 135/112/135;

В ходе испытаний образцы гофрокартона выдерживали интервально продолжительностью от 0 до 60 минут в активном эксикаторе с относительной влажностью воздуха 95 % при температуре 23-24 °С. Одновременно в эксикаторе выдерживали: 5 образцов гофрокартона размером 50×100 мм для

показателя структурной жесткости (СЖ) и 5 образцов размером 25×100 мм для показателя сопротивление торцевому сжатию вдоль гофров (*ECT*). Указанные образцы взвешивались после выдержки в эксикаторе, затем помещались в полиэтиленовый мешочек для сохранения влажности и сразу испытывались на указанные показатели. После испытаний образцы высушивали в сушильном шкафу до постоянного веса и рассчитывали влагосодержание испытанного гофрокартона.

Результаты испытаний сведены в табл. 1 и показаны на графиках (рис. 1-5).

Таблица 1. Климатические испытания образцов гофрокартона (КлГф)

Характеристика	Продолжительность, мин	Т-23 «С» Серийный 135/112/135	Т-23 «В» Серийный 135/112/135	Т-23 «С» КК 135/120/135
Влажность	0	7,5	8,5	8,6
	15	11,9	11,5	12,5
	30	12,9	13,1	13,6
	45	13,4	14,2	14,3
	60	14,1	15,2	15,6
СЖ, кН/м	0	0,459 (100 %)	0,392 (100 %)	0,503 (100 %)
	15	0,354 (77 %)	0,315 (80 %)	0,390 (78 %)
	30	0,337 (73 %)	0,276 (70 %)	0,334 (66 %)
	45	0,306 (67 %)	0,254 (65 %)	0,312 (62 %)
	60	0,304 (66 %)	0,216 (55 %)	0,288 (57 %)
ECT, кН/м	0	4,21 (100 %)	4,89 (100 %)	4,65 (100 %)
	15	2,94 (70 %)	3,66 (75 %)	3,15 (68 %)
	30	2,94 (70 %)	3,20 (65 %)	2,90 (62 %)
	45	2,67 (63 %)	2,93 (60 %)	2,64 (57 %)
	60	2,27 (54 %)	2,48 (51 %)	2,51 (54 %)

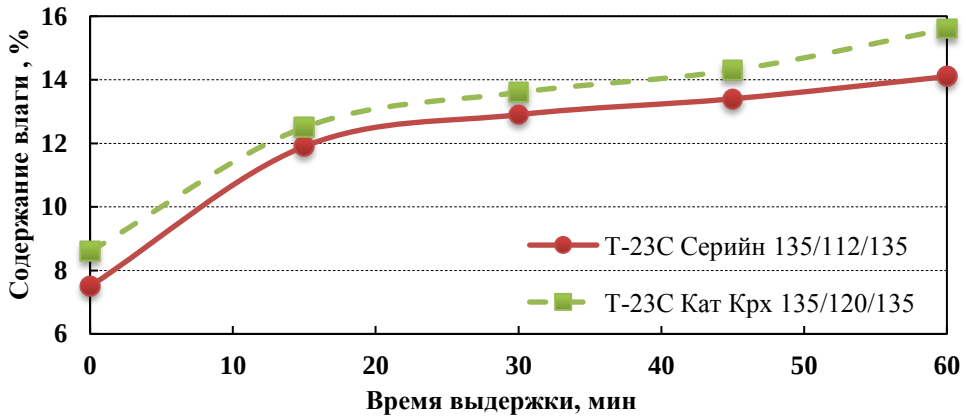


Рис. 1. Зависимость содержания влаги в гофрокартоне от времени выдержки

На рис. 1 показано, как меняется влажность гофрокартона при выдержке в активном эксикаторе (95 % относительной влажности, 23 °С) с течением времени. Наиболее быстро набор влаги идет первые 15 минут и далее замедляется. Через 30-45 минут влажность гофрокартона достигает 13…14 %, что соответствует хранению в прохладном влажном складе. Быстрый набор влаги гофрокартоном достигается благодаря интенсивной циркуляции влажного воздуха в эксикаторе за счет вентилятора. Гофрокартон с первичным волокном (флютингом) набирает влагу меньше, чем с макулатурной бумагой.

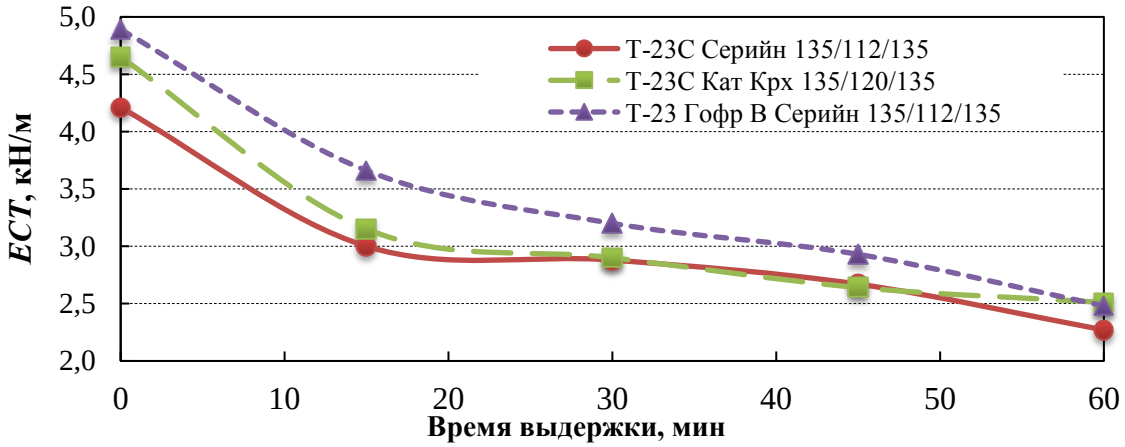


Рис. 2. Зависимость *ECT* гофрокартона от времени выдержки

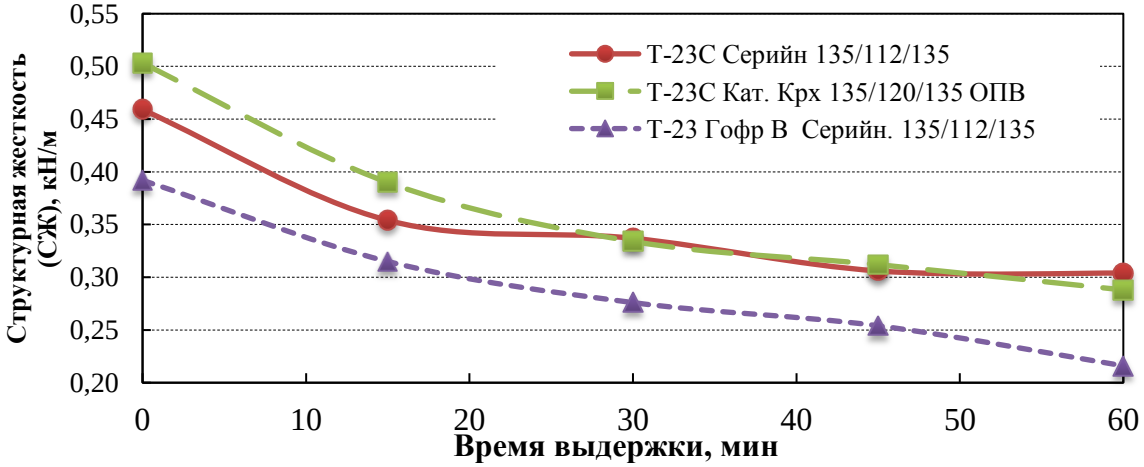


Рис. 3. Зависимость структурной жесткости гофрокартона от времени выдержки

Из рис. 2 и 3 видно, как меняются показатели *ECT* и СЖ гофрокартона с течением времени выдержки во влажном эксикаторе. Можно отметить, что серийный гофрокартон Т-23 с гофром «В» имел более высокий показатель *ECT*, чем серийный гофрокартон Т-23 с гофром «С». Однако, тот же гофрокартон с гофром «В» имел самую низкую прочность на изгиб по показателю СЖ в сравнении с серийным гофрокартоном с гофром «С». По результатам

проведенных исследований показатель СЖ более правильно отражает поведение (проседание) гофроящиков в штабелях на складах. чем показатель *ECT*. На рис. 4 показано как меняются показатели *ECT*, но не от времени выдержки в эксикаторе, а от фактической влажности гофрокартона.

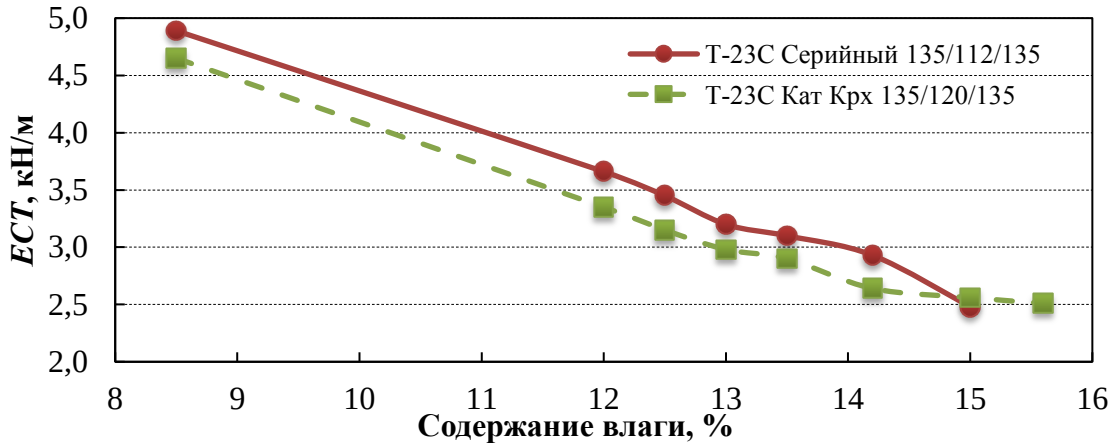


Рис. 4. Зависимость *ECT* от содержания влаги в гофрокартоне

Разработан и предлагается новый метод проведения климатических испытаний гофрокартона при повышенной влажности воздуха (95 %, 23 °С) в активном эксикаторе с интенсивной циркуляцией воздуха. Метод позволяет моделировать условия хранения гофротары в условиях влажного и прохладного склада, где гофрокартон достигает влажности до 13…15 % (и более). Время выдержки в активном эксикаторе оптимально составляет около 30 мин. (от 20 до 40 мин).

Для освоения метода климатических испытаний гофрокартона нужны следующие необходимые комплектующие: эксикатор, кулер от компьютера, адаптер и собрать активный эксикатор. В нижнюю часть залить насыщенный раствор Na_2HPO_4 $12H_2O$, поддерживающий относительную влажность воздуха 95 %.

Данный метод климатических испытаний в активном эксикаторе при влажности 95 % можно использовать также для анализа флютинга, бумаги для гофрирования и картона для плоских слоёв на показатель *SCT* при выдержке в эксикаторе стандартных полосок флютинга, бумаги, картона.

Список литературы

1. Шредер В.Л., Пилипенко С.Ф. Упаковка из картона. Киев: Ш 85 ИАЦ «Упаковка». 2004. 560 с.

2. ГОСТ 52901–2007. Картон гофрированный для упаковки продукции. Технические условия. М.: Стандартинформ. 2008. 15 с.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БУМАГИ

П.М. Кейзер, Е.И. Симонова
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время актуальны поиски альтернативного сырья для производства бумаги и картона. Таким источником могут стать отходы сельскохозяйственных производств в частности, маслоэкстракционных заводов. В работе рассмотрены теоретические и практические аспекты изучения прочностных характеристик бумаги с добавлением волокнистого полуфабриката высокого выхода и технической целлюлозы полученных из лузги подсолнечника.

INFLUENCE OF THE METHOD OF OBTAINING FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM SUNFLOWER HUSK ON THE STRENGTH PROPERTIES OF PAPER

P.M. Keizer, E.I. Simonova
St.'Petersburg State university of industrial technologies and design, Saint Petersburg, Russia

Currently, the search for alternative raw materials for the production of paper and cardboard is relevant. Such a source can be waste from agricultural production, in particular, oil extraction plants. The paper considers theoretical and practical aspects of studying the strength characteristics of paper with the addition of high-yield fibrous semi-finished product and technical cellulose obtained from sunflower husk.

Известно, что волокна однолетних растений отличаются небольшой длиной и наличием в них клеток не волокнистого строения. Из них вырабатывают целлюлозу, полуцеллюлозу и механическую массу с выходом от 35 до 70 % различными способами. Полуфабрикаты из однолетних растений, как правило, используется в производстве бумаги в сочетании с длинноволокнистыми полуфабрикатами.

При производстве растительного масла из семян подсолнечника остаются такие отходы, как лузга (шелуха), шрот, жмых, которые составляют 30 % от массы семян, лузгу подсолнечных семян применяют для синтеза биогаза, изготовления декоративных и звукоизоляционных плит, производства пеллетного топлива [1, 2], однако проблема утилизации лузги в полном объеме является актуальной.

Одним из таких новых способов может стать получение волокнистых полуфабрикатов для производства бумаги и картона.

В работе использовали лузгу подсолнечника из Краснодарского края урожая 2022 года, следующего компонентного состава: содержание целлюлозы (Кюшнера) – 63 % [3], лигнин (модификации Комарова) – 28,1 % (ГОСТ 11960), зольность – 8 % (ГОСТ 18461), вещества растворимые в горячей воде – 20,5 % [3], вещества растворимые в органических растворителях – 1,7 % (ГОСТ 6841).

Из подсолнечной лузги получали волокна высокого выхода (ВВВ) и органосольвентную целлюлозу (ТЦ).

Методика получения волокон высокого выхода предусматривает пропаривание исходного сырья при температуре 100 °С в течении 10 мин. Затем лузга помещается в раствор гидроксида натрия соответствующей концентрации с температурой 25 °С, в котором выдерживается в течении 10 мин для обеспечения диффузии химикатов в лузгу (I ступень пропитки). Пропитанная лузга отжимается в гидравлическом прессе, после этого сливается раствор гидроксида натрия и заполняется раствором перекиси водорода, затем снимается давление пресса и выдерживается в течение 10 мин. После этого лузга в растворе нагревается до 80 °С и размалывается на лабораторном рафинёре (10 мин роспуск, 3 мин размол), гидромодуль 1:10.

Методика получения органосольвентной целлюлозы предусматривает две стадии, первая заключается в предварительной щелочной обработке водным раствором КОН 1 н. (56 г/л), при гидромодуле 1:10, температуре 90 °С в течение 60 минут и дальнейшей окислительно-органосольвентной делигнификацией равновесной перуксусной кислотой с расходом 0,8 г на 1 г от массы а.с.с., при гидромодуле 1:10, температуре 90 °С в течении 90 минут [4].

Для полученных образцов волокнистых материалов из лузги подсолнечника определяли структурно-морфологические характеристики волокон. Результаты представлены в табл. 1.

Волокна высокого выхода имеют большую длину, чем волокна органосольвентной целлюлозы. Как известно длинные волокна положительно влияют на прочность бумажного листа, мелкие же волокна, способствуют образованию дополнительных связей, что так же положительно сказывается на прочностных свойствах бумаги.

Анатомические элементы полученных волокнистых полуфабрикатов из подсолнечной лузги исследовали микроскопическим способом. Данные представлены на рис. 1.

Таблица 1. Структурно - морфологические характеристики полученных полуфабрикатов

Наименование показателей	Единицы измерения	Волокна высокого выхода	Органосольвентная целлюлоза
средняя длина волокна	мкм	786	498
средняя ширина волокон	мкм	35,3	37,9
изогнутые волокна	%	18,1	3,3
грубость	мг/м	34,4	37,9
площадь мелочи к общей площади объектов	%	11,2	45,6

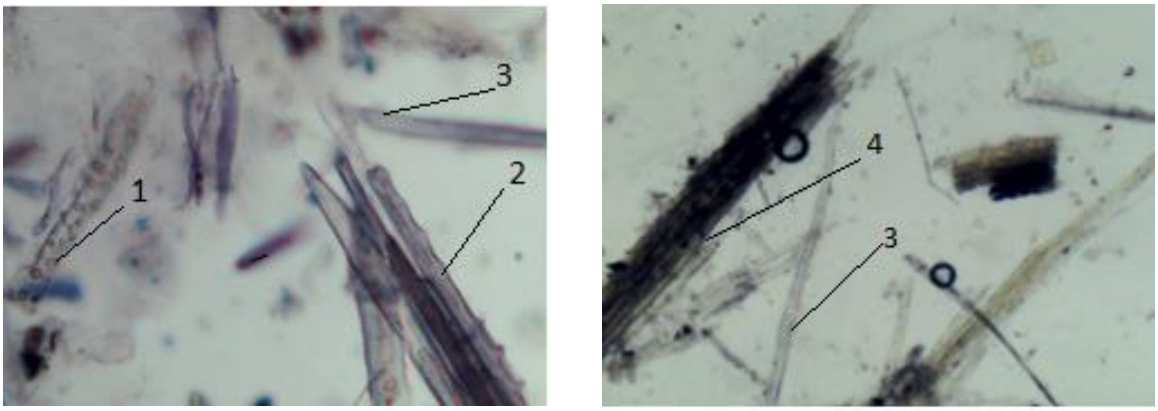


Рис. 1. Анатомические элементы технической целлюлозы из лузги подсолнечника: 1 – спиралевидный сосуд; 2 – клетки эпидермиса в виде пилок; 3 – лубяные волокна; 4 – пучок нераспустившихся волокон

Микроскопический анализ показывает, что волокнистые полуфабрикаты из лузги подсолнечника состоят из паренхимных клеток, спиралевидных сосудов и клеток эпидермиса с заостренными краями. В полуфабрикате высокого выхода замечается наличие костры и пучки нераспустившихся волокон. Для получения опытных образцов бумаги использовали полученные полуфабрикаты из лузги подсолнечника в различных соотношениях с макулатурой марки МС-5Б.

Данные, полученные при исследовании разрывной длины и индекса сопротивления продавливанию, представлены ниже в виде графиков (рис. 2,3).

Из представленных графиков можно сделать вывод, что прочностные показатели имеют тенденцию к снижению при увеличении доли волокнистых полуфабрикатов в композиции бумаги. Однако добавление ВВВ в ко-

личестве до 10 % или ТЦ до 50 % в композицию позволяет сохранять прочностные показатели в пределах, указанных в ГОСТ Р 53206-2008 Бумага для гофрирования. Технические условия.

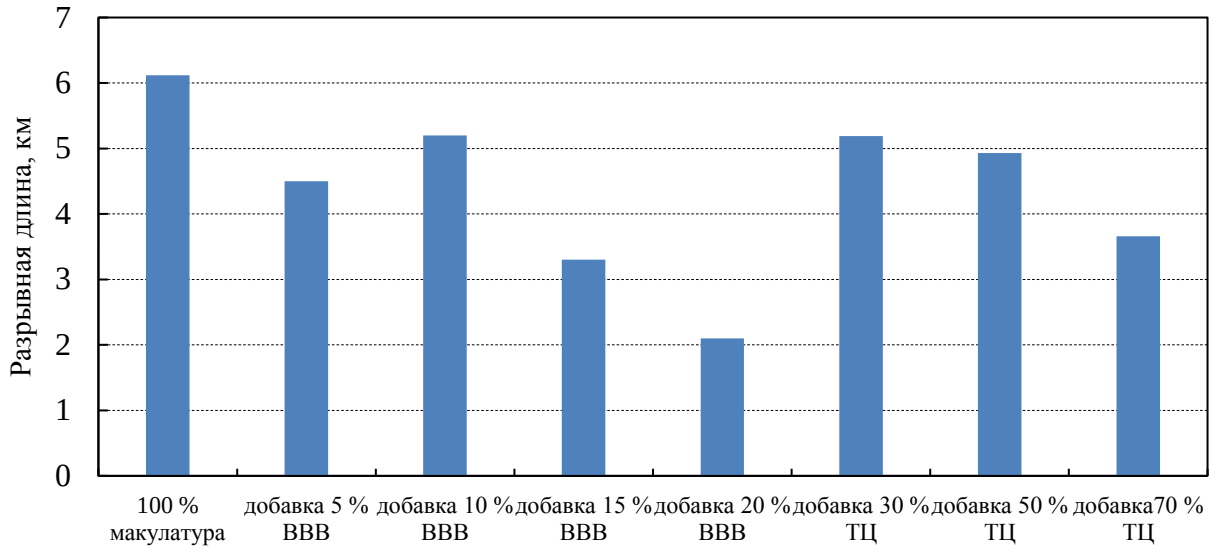


Рис. 2. Зависимость разрывной длины от вида и содержания волокнистого полуфабриката в композиции

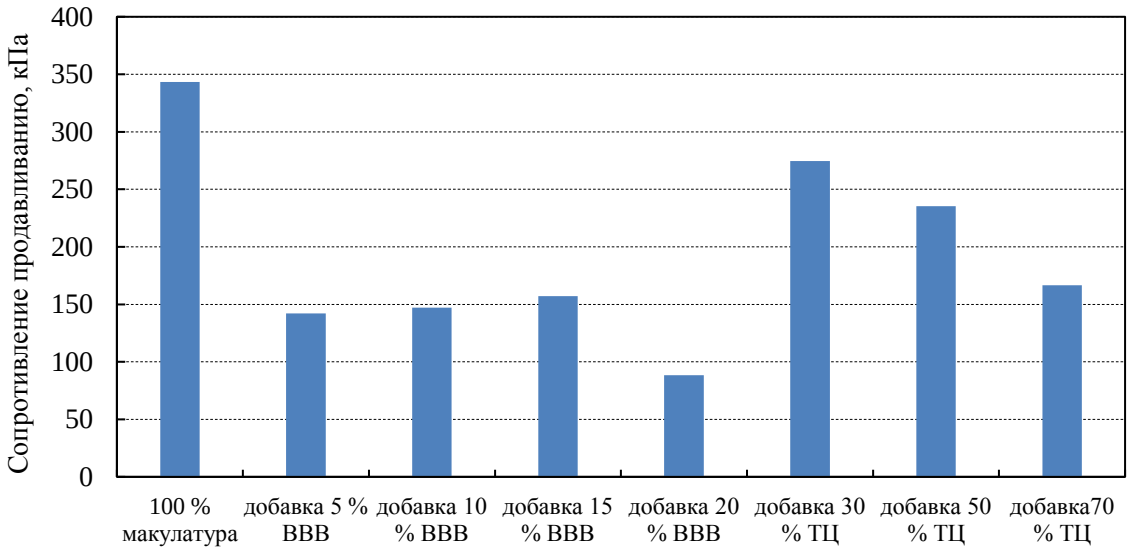


Рис. 3. Зависимость индекса сопротивления продавливанию от вида и содержания волокнистого полуфабриката в композиции

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы: волокнистые полуфабрикаты из лузги подсолнечника, полученные различными способами могут стать альтернативным источником в

производстве бумаги и заменить часть макулатурного сырья в композиции бумаги для гофрирования, без существенной потери прочностных свойств.

Список литературы

1. Ковехова, А. В. Особенности химического состава плодовых оболочек подсолнечника и продуктов их переработки: специальность 03.02.08 "Экология (по отраслям)": автореф. дисс. … канд. хим. наук / Ковехова Анна Васильевна. Владивосток, 2015. 22 с.

2. Плотников Н.П., Челышева И.Н. Исследование свойств теплоизоляционных материалов на основе лузги подсолнечника // Системы. Методы. Технологии. 2021. №1. С. 86–89.

3. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. Учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.

4. Вураско А.В., Симонова Е.И., Минакова А.Р., Сиваков В.П. Совершенствование технологии получения целлюлозы окислительно-органосольвентным способом из недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья, 2019. № 3. С. 269–276.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗМОЛА КОРОТКОВОЛОКНИСТОЙ ФРАКЦИИ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА МАКУЛАТУРНОГО ТАРНОГО КАРТОНА

Е.Ю. Касаткина[1], В.В. Гораздова[2], Е.В. Дернова[2], Д.А. Дулькин[2]
[1]ООО «Сухонский КБК», Сокол, Россия
[2]ООО «УК «Объединенные бумажные фабрики», Москва, Россия

В данной статье представлены результаты исследований влияния размола коротковолокнистой фракции на показатели качества макулатурного тарного картона.

ANALYSIS OF THE EFFECT OF REFINING THE SHORT FIBER FRACTION ON QUALITY INDICATORS WASTE CARDBOARD

E.Yu. Kasatkina[1], V.V. Gorazdova[2], E.V. Dernova[2], D.A. Dulkin[2]
[1]LLC "Sukhonsky CPM", Sokol, Russia
[2]LLC "MC "Consolidated paper mills", Moscow, Russia

This article presents the results of studies of the effect of refining the short-fiber fraction on the quality indicators of recycled container board.

Размол – одна из важнейших операций бумажного производства, это процесс механической обработки волокон в присутствии воды. От размола в значительной степени зависят многие свойства бумаги. Лист бумаги, изготовленный из не размолотых волокнистых материалов, имеет неравномерную структуру, низкую прочность и высокую пористость, обладает неравномерной структурой и облачным просветом. Это объясняется тем, что сравнительно длинные жесткие волокна образуют флокулы и, оседая на сетке, дают неоднородный по структуре лист. Не размолотые волокна обладают низкой пластичностью, слаборазвитой поверхностью и мало гидратированы, вследствие чего такие волокна плохо связываются друг с другом в бумажном листе [1, 3].

Цель размола волокнистых материалов заключается в подготовке волокнистого материала к отливу на бумагоделательной машине, придание ему определенной степени гидратации, гибкости и пластичности, чтобы обеспечить лучший контакт и связь волокон в бумажном листе; придать бумажному листу прочность путем укорочения, расщепления и фибриллирования волокон; требуемую структуру и физические свойства: объемный вес, пухлость, пористость, впитывающую способность и др. [2].

На базе ООО «Сухонский КБК» проводились исследования, целью которых является определение оптимальной степени помола КВФ (коротковолокнистой фракции), при которой наблюдаются оптимальные значения прироста физико-механических показателей на лабораторных образцах (отливках) бумаги и картона, изготовленных на листоотливном аппарате. Исследования проводились в два этапа. На первом определяли оптимальную степень помола КВФ, на втором моделировали композиционный состав бумажной массы для определения физико-механических свойств исследуемых образцов.

1 ЭТАП. Определение оптимальной степени помола коротковолокнистой фракции.

Непосредственно из технологического потока отбирали макулатурную массу до и после фракционирования. Технологические параметры бумажной массы представлены в табл. 1. Затем производили размол КВФ в мельнице Йокро до степени помола бумажной массы: (1) Без размола (холостой опыт); (2) 45 °ШР; (3) 48 °ШР; (4) 51 °ШР.

Таблица 1. Параметры бумажной массы

Образец	Концентрация, %	Время размола, мин	Степень помола, °ШР	Водоотдача, сек	Длина волокна, мм
До фракционирования	2,79	–	27	14,2	1,50
ДВФ	3,42	–	20	11,8	1,77
КВФ	1,71	–	53	81,5	1,04
КВФ (сгущенная масса в производстве)	4,25	–	48	52,0	1,13
КВФ (сгущенная масса для размола)	6,33	0	42	43,8	1,15
		3	45	51,4	1,10
		4	48	54,0	1,07
		6	51	78,8	1,04

В процессе размола КВФ от 42 до 52 °ШР длина волокна снизилась на 10 % (от 1,15 до 1,04 мм).

Для определения оптимальной степени помола КВФ изготавливали лабораторные образцы из 100 %-ной коротковолокнистой фракции с последующим определением сопротивления сжатию на коротком расстоянии по методу *SCT*.

Средние значения показателя *SCT* при различной степени помола КВФ представлены в табл. 2. Максимальный прирост показателя *SCT* (на 20 %) отмечен у образцов со степенью помола КВФ 48 °ШР.

Таблица 2. Показатели *SCT* при фактической степени помола макулатурной массы

Фактическая степень помола, °ШР	*SCT*, кН/м
42 (без размола)	2,73
45	3,19
48	3,41
51	3,36

2 ЭТАП. На втором этапе исследовали влияние степени помола КВФ на прирост физико-механических показателей в композиции с длинноволокнистой фракцией (ДВФ).

Макулатурная масса отбиралась аналогичным образом, т.е. непосредственно из технологического потока. Технологические параметры бумажной массы представлены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры бумажной массы

Образец	Концен-трация, %	Время размола, мин	Степень помола, °ШР	Водо-отдача, с	Длина волокна, мм
БПУ №5	2,73	–	28	25,6	1,46
ДВФ	3,84	–	18	10,2	1,93
КВФ	1,60	–	57	77,4	0,98
КВФ (скоп. с БгВК №1)	4,65	–	43	42,0	1,07
КВФ (сгущенная масса для размола)	6,40	–	40	38,0	1,13
КВФ (49 °ШР) после размола	6,40	4	49	63,4	1,10
ДВФ после МД №4	4,40	–	34	30,8	1,83
Совместный ДВФ/КВФ (холостой опыт)	5,69	–	38	37,0	1,35
Совместный ДВФ/КВФ при СП = 48 °ШР	5,66	–	43	45,0	1,31

Коротковолокнистую фракцию размалывали до оптимальной степени помола – 48 °ШР, определенной на 1 этапе исследования и составляли композицию с ДВФ в соотношении 42 % ДВФ + 58 % КВФ.

При сравнении композиций ДВФ с не размолотой и размолотой КВФ можно отметить, что при увеличении степени помола КВФ на 5 °ШР продолжительность водоотдачи возросла на 18 %.

Сопротивление сжатию на коротком расстоянии *SCT* композиций ДВФ и КВФ представлено в табл. 4.

Таблица 4. Показатели *SCT* композиций ДВФ и КВФ

Вариант композиции	SCT, кН/м
Холостой опыт (степень помола КВФ – 40 °ШР, ДВФ – 34°ШР)	2,68
Рабочий опыт (степень помола КВФ – 49 °ШР, ДВФ – 34°ШР)	2,96
Прирост	*10 %*

ВЫВОДЫ:

1. По результатам исследования выявлена оптимальная степень помола КВФ – 48 °ШР, при этом исходная степень помола данной фракции составила – 42 °ШР. Прирост физико-механических показателей лабораторных образцов из 100 %-ной КВФ составил – 20 %.

2. При использовании в композиции размолотой КВФ и размолотой ДВФ среднее увеличение показателя *SCT* составило 10 %, при этом ухудшилась продолжительность водоотдачи на 8 с (18 %), степень помола возросла на 5 °ШР (с 38 до 43 °ШР), что в последствии приводит к ухудшению обезвоживания бумажной массы на сеточном столе БДМ.

3. Для увеличения физико-механических показателей продукции рекомендуется использовать фибриллирующий размол КВФ до степени помола бумажной массы 55 °ШР, но при промышленных испытаниях необходимо все-таки регулировать степень помола опытным путем для обеспечения требуемой обезвоживаемой способности сеточного стола БДМ

Список литературы

1. Иванов С.Н. Технология бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1970. 695 с.

2. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И., Блинова Л.А. Свойства целлюлозных волокон и их влияние на физико-механические характеристики бумаги и картона. Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2011. 176 с.

3. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2007. 1118 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ГРАНУЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСНОЙ ЗОЛЫ

Д.В. Боровских, Н.А. Кутакова
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Рассмотрены результаты эксперимента по получению гранулированной древесной золы на ООО ТЕХСЕРВИС. Продукт рекомендуется к применению в качестве универсального минерального удобрения как источник кальция, калия, магния и фосфора.

RESEARCH ON GRANULATED WOOD ASH PRODUCTION

D.V. Borovskih, N.A. Kutakova
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The results of the experiment on the production of granulated wood ash at TECHSERVICE LLC are considered. The product is recommended for use as a universal mineral fertilizer as a source of calcium, potassium, magnesium and phosphorus.

Деревоперерабатывающие предприятия имеют крупные объемы кородревесных отходов. Кору используют в качестве альтернативного топлива в топливных котлах, получая при этом несгораемый остаток – золу. Зола, в свою очередь, вывозится на золоотвалы. Сокращение количества отходов и организация их переработки с целью обезвреживания и рационального использования является актуальной задачей отрасли [1].

Древесную золу, получаемую при сжигании кородревесных отходов и опилка, в основном, хвойных пород (ель, сосна) с примесью лиственных пород (береза,) можно использовать в качестве сырья для производства удобрений. Существенным недостатком такого удобрения является его «пыление». Одним из методов снижения пылеобразования сыпучих веществ и удобрений, в частности, является гранулирование [2]. Гранулированное удобрение получают путём формирования сырцовых гранул, состоящих из древесной золы с добавлением воды, в грануляторе.

Древесная зола гранулированная является минеральным удобрением со свойствами мелиоранта; представляет собой сферические гранулы темно-серого цвета с заданным размером частиц 2-6 мм, имеющих статическую прочность не менее 20 кгс/см^2. Продукт рекомендуется к применению в качестве универсального минерального удобрения. Она является одним из ценнейших источников кальция, калия, магния и фосфора, а также других веществ, необходимых для растений. Это удобрение богато различными

микроэлементами. Одни из них катализируют рост и развитие растений, другие помогают бороться с различными заболеваниями [3].

Содержание питательных элементов в получаемом агрохимикате следующее, %: общий фосфор (P_2O_5) – 3,0…4,0; калий (K_2O) – 2,9…4,5; кальций (CaO) – 28,0…39,0; магний (MgO) – 4,0…9,0; сера (SO_3) –1,5…2,3; цинк (Zn), медь (Cu), марганец (Mn), бор (B), молибден (Mo), кобальт (Co), железо (Fe) – не менее 0,3. Учитывая состав агрохимиката, его применение позволяет компенсировать потери важных питательных макроэлементов – кальция, фосфора и калия, а также некоторых микроэлементов. Кальций необходим для нормального роста зеленой массы на первоначальном этапе развития и обеспечивает сбалансированное питание на протяжении всей вегетации. С возрастом этот элемент накапливается в стеблях и листьях, и после гибели растения возвращается в почву [4].

Карбонаты и оксиды, которые остаются в золе после сжигания растительных отходов, обладают антикислотными свойствами, поэтому зола как удобрение хорошо воздействует на кислые почвы. После ее использования создаются условия, благоприятно воздействующие на жизнедеятельность почвенных микроорганизмов. Удобрение золой способствует повышению жизнестойкости растений.

При производстве данного удобрения можно решить сразу три проблемы:

- снизить негативное влияние отхода на окружающую среду в виде накопления древесной золы в золоотвалах;

- повысить экологическую и экономическую эффективность предприятия;

- обеспечить рынок недорогим и качественным минеральным удобрением, которое, благодаря своему составу, поддерживает оптимальное питание в течение всего периода роста и развития растений. Применение такого удобрения повысит урожайность большинства известных культур [5].

На предприятии ТЕХСЕРВИС ведутся работы по модернизации оборудования производства гранулированной золы, основным видом которых является гранулятор. Для подбора необходимого оборудования проведены экспериментальные работы по гранулированию древесной золы.

При проведении опытов использовался лабораторный гранулятор-смеситель окатывания вихревой периодический ОВП-020К01. Гранулятор-смеситель предназначен для наработки в периодическом режиме малых партий мелкосферических гранул и гомогенных смесей из порошкообразных компо-

нентов, экспериментального определения оптимальных режимов, для процессов гранулирования и смешивания в турбулентных потоках. Конструкция аппарата представлена на рис. 1.

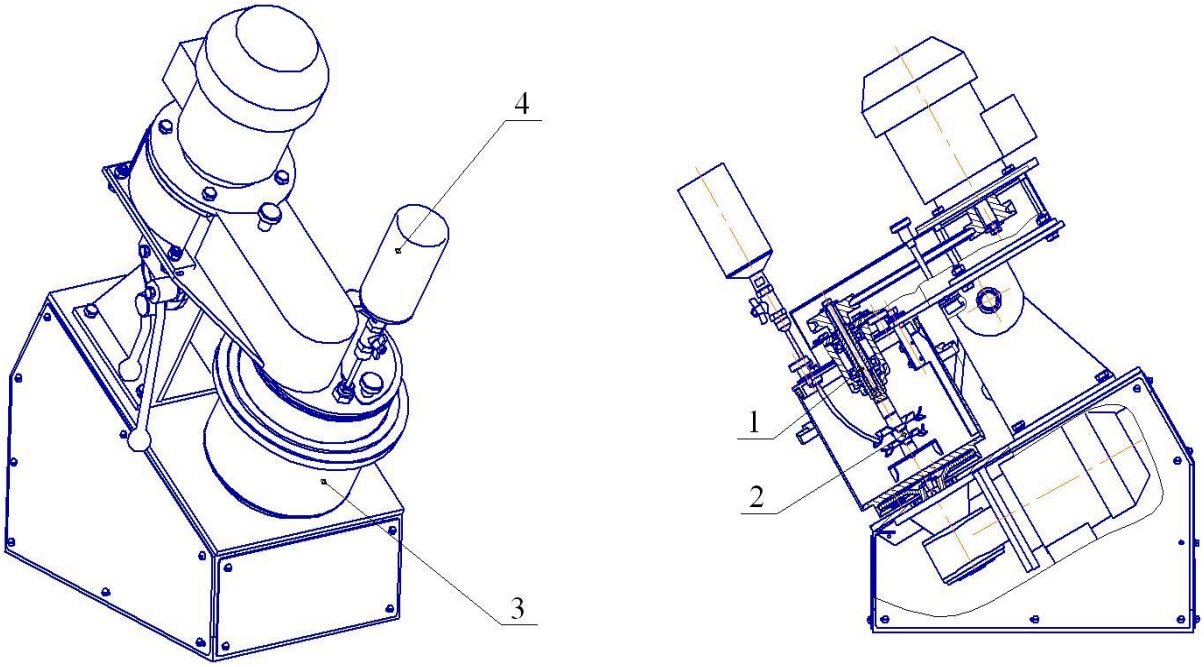


Рис. 1. Гранулятор-смеситель окатывания вихревой ОВП-020К01 периодического действия, лабораторный: 1 – высокооборотистый ротор, 2 – смесительные элементы, 3 – наклонная вращающаяся камера, 4 – привод смесительных элементов

Основным узлом, обеспечивающим высокую эффективность процессов смешивания и гранулирования, является высокооборотный ротор 1 со смесительными элементами 2, помещенный со смещением к борту в наклонную вращающуюся камеру 3 цилиндрической формы. Частота вращения ротора регулируется с помощью частотного преобразователя. Интенсивное турбулентное движение потоков обеспечивает кратковременность процесса и высокую однородность смешивания.

При подаче экспериментально подобранного объема жидкофазного связующего с помощью устройства 4 происходит гранулирование с образованием мелкосферических гранул размером 0,2-2,5 мм. Выгрузка полученных гранул осуществляется вручную путем их высыпания из снятой с аппарата камеры гранулирования. В табл. 1 представлены результаты гранулирования древесной золы с водой (расход 20,4 кг/ч) в лабораторном грануляторе-смесителе ОВП-020.

Таблица 1. Результаты гранулирования древесной золы с водой в ОВП-020

№	Подача золы, кг/ч	Прочность гранул, кгс/см²	Условия сушки гранул /потеря воды, %	Насыпная плотность гранул,кг/м³	Гранулометрический состав, %								
					≤0,16 мм	0,16 -0,5 мм	0,5 -1,0 мм	1,0 -1,5 мм	1,5 -2,0 мм	2,0 -2,5 мм	2,5 -3,0 мм	3,0 -4,0 мм	4,0 -5,0 мм
1	70	29,0	В суш. шкафу 110°С, 8 ч/16	750	3,0	38,0	19,0	12,0	10,0	1,5	3,0	12,5	1,0
2	76	27,0	На воздухе 24 ч/12	836	5,9	45,5	23,0	11,3	7,5	1,2	0,9	4,7	-
3	80	25,5	В суш. шкафу 110°С, 8 ч/ 11	850	6,6	47,0	19,0	11,0	8,2	1,5	1,5	5,2	-
4	82,2	24,8	На воздухе 24 ч/ 11	856	7,3	47,5	19,0	10,2	8,5	1,3	1,5	4,7	-

По результатам исследования прочность полученных гранул достаточно высокая, но при увеличении подачи золы несколько снижается. Насыпная плотность гранул также определяется подачей золы: чем меньше подача, тем меньше насыпная плотность. Условия сушки не влияют на прочность гранул и насыпную плотность.

На рис.2 представлены интегральные кривые распределения гранулометрического состава гранул из древесной золы согласно проведенных экспериментов. Распределение гранул по размерам во всех опытах совпадает. Доминирующей фракцией является фракция от 0,16 до 0,5 мм, на втором месте – фракция 0,5…1 мм. Содержание самой мелкой фракции (пыль) колеблется от 3 до 7,3 %, причем повышается по мере увеличения подачи золы.

На основании проведенных испытаний можно сделать следующие выводы:

1. Гранулирование древесной золы на грануляторе ОВП-020, подобному смесителю-гранулятору СГТЛ-100, возможно.

2. Для получения гранул более крупной фракции необходимо по мере гранулирования добавлять золу в сухом виде для «опыления» гранулы и дальнейшего ее роста.

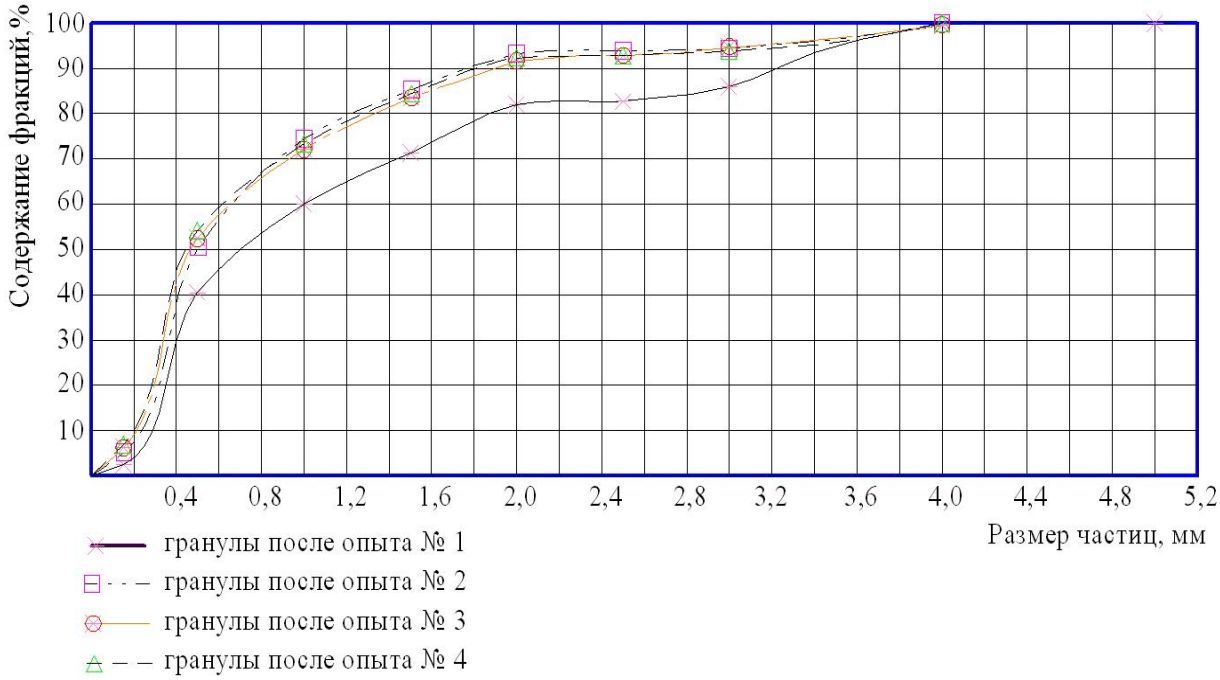


Рис. 2. Интегральные кривые распределения гранулометрического состава гранул из древесной золы, полученных на грануляторе ОВП-020

Список литературы

1. Бобович Б.Б. Обращение с отходами производства и потребления/ Учебное пособие. НИЦ ИНФРА-М: 2023. 436 с.

2. Вильдбахер Н., Потапкова И.Н.. Утилизация золы котельных, работающих на древесном топливе: ПРООН/ГЭФ и Правительство Республики Беларусь, 2007. 28 с.

3. Лапушкин В.М., Аксенчик К.В., Малявин А.С. Производство минеральных удобрений: Центр экологической промышленной политики, 2019. С.515–561.

4. Альберг Н.И. Комплексное устойчивое управление отходами. Деревообрабатывающая и целлюлозно-бумажная промышленность. /Учебное пособие: Издательский дом Академии Естествознания. 2016. 307 с.

5. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат. 1990. 352 с.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТОРРЕФИКАЦИИ БИОМАССЫ

А.Е. Костогоров[1], В.К. Любов[2]
[1]АО «Архангельский ЦБК», Архангельск, Россия
[2]Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Целью работы является создание экспериментальной установки для комплексного исследования процесса низкотемпературного пиролиза (торрефикации) биотоплива и разработка методики проведения экспериментов.

INSTALLATION FOR STUDYING THE PROCESS OF BIOMASS TORREFICATION

A.E. Kostogorov[1], V.K. Lyubov[2]
[1]Arkhangelsk PPM, Arkhangelsk, Russia
[2]Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The aim of this work is to create an experimental setup for a comprehensive study of low-temperature pyrolysis (torrefaction) of biofuels and to develop a methodology for the experiments.

В настоящее время в мировой практике наметилась тенденция повышения эксплуатационной и энергетической эффективности биотоплива путем его предварительной термической обработки (торрефикации) в инертной среде при температуре 250…300 °С с последующим охлаждением. Полученный торрефикат (биоуголь) может использоваться как в исходном виде, так и служить сырьем для последующего гранулирования. Торрефицированная биомасса имеет свойства, делающие ее похожей на ископаемое топливо – близкие H/C и O/C коэффициенты, влагостойкость, способность к размолу и длительному хранению по сравнению с исходной или гранулированной биомассой [1]. Основные преимущества использования, обработанной таким образом биомассы в сравнении с исходным сырьем, является большая энергетическая плотность, обеспечивающая экономию при транспортировке, хранении и совместном сжигании с каменным углем.

Разработкой технологии торрефикации занимаются многие ведущие производители оборудования, все больше компаний и исследователей прилагают усилия в этой области, однако на сегодняшний день нет промышленной технологии производства торрефицированного биотоплива, которая смогла бы потеснить ископаемое топливо [2, 3]. Многочисленные исследо-

вания в направлении торрефикации биотоплива в разных источниках приводят противоречивые сведения о сущности и характере технологических решений, в связи с чем, остается актуальным проведение целенаправленных исследований процесса торрефикации.

Для изучения влияния режимных параметров процессов конвективного теплообмена и теплопроводности в процессе торрефикации биотоплива была создана специальная экспериментальная установка (рис. 1), состоящая из следующих основных блоков: реакционной камеры (рис. 2), модуля управления, монтажного каркаса.

Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки

Испытуемая проба биомассы размещается вверху реакционной камеры. Для исследования конвективной теплопередачи проба удерживается в сетчатой металлической емкости, для изучения процесса теплопроводности – в газонепроницаемой металлической емкости. В объем пробы, на устанавливаемую экспериментатором глубину, могут быть введены три измерительные термопары. Реакционная камера имеет штуцер для подачи инертного газа снизу и штуцер отвода продуктов реакции сверху в конденсационную систему для последующей подачи в газоанализатор или хроматограф. Внизу реакционной камеры находится нагревательный элемент, экранированный для организации конвективного теплообмена как внутри камеры, так и внутри пробы. Экран имеет вогнутую конструкцию для сбора возможных просыпаний прореагировавшего материала пробы, верхняя поверхность экрана теплоизолирована от нижней. Реакционная камера подвешена

внутри монтажного каркаса к тензодатчику электронных весов. Материал всех элементов реакционной камеры – нержавеющая сталь.

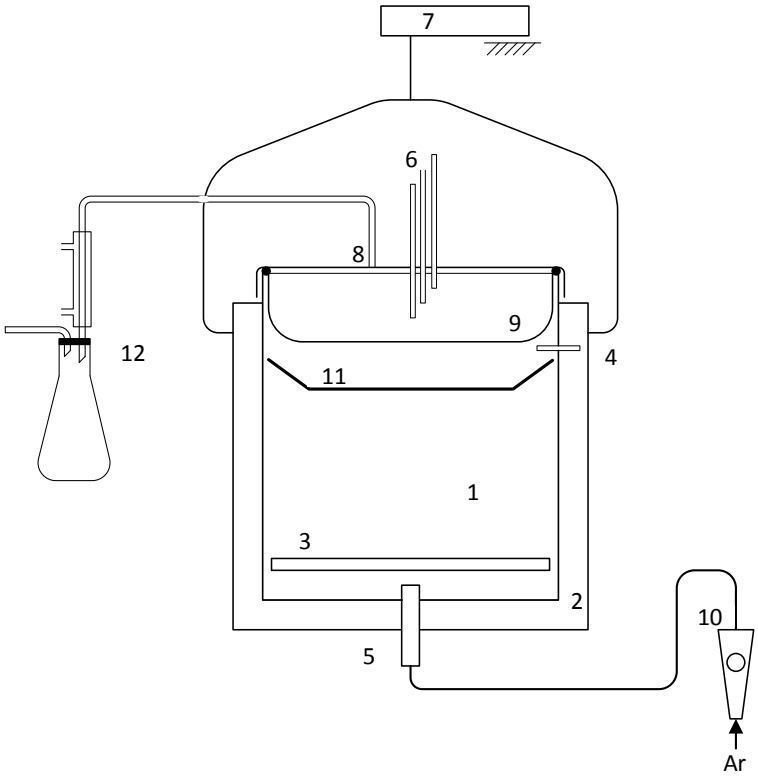


Рис. 2. Схема реакционной камеры: 1 – внутренний объем камеры; 2 – теплоизоляция; 3 – нагревательный элемент; 4 – термопара схемы управления нагревом; 5 – штуцер подвода инертного газа; 6 – термопары в слоях торрефицируемого материала; 7 – весы; 8 – штуцер отбора среды для газового анализа; 9 – корзина для торрефицируемого материала; 10 – ротаметр; 11 – экран; 12 – конденсационная система с отбором пробы газа

Модуль управления состоит из блока управления и персонального компьютера, связанных интерфейсом USB. Персональный компьютер передает на блок управления задаваемые параметры эксперимента и получает для сохранения данные протекающего опыта. Перечень автоматически сохраняемых данных, реализованный в проекте: время от начала эксперимента, значение температуры в реакционной камере, текущие значения температуры в слоях обрабатываемого материала (3 точки), текущий вес реакционной камеры.

Блок управления представляет собой плату с установленным 8-битным 16 МГц микроконтроллером ATmega328, объединяющий микроконтроллеры термопар (хромель-алюмелевые, тип «К» – 4 шт.) и тензометра весов (1 шт.) и реализующий функционал экспериментальной установки. Программа прошивки микроконтроллера блока управления написана на

языке С++ с использованием возможностей интегрированной среды Arduino IDE. Использованы стандартные библиотеки микроконтроллеров датчиков и библиотека пропорционально-интегрально-дифференциального (ПИД) регулятора нагрева. Питание блок управления получает от персонального компьютера по интерфейсу USB, нагревательный элемент реакционной камеры – от сети 220В.

В ходе тестовых испытаний внутри реакционной камеры в течение трех часов поддерживалась температура 350 °С с точностью +1…–3°С, собрано и сохранено в табличном процессоре EXEL 8,5 тыс. строк информации.

Процесс торрефикации биотоплива характеризуется значительным количеством факторов со сложными взаимосвязями. Предполагается проведение разведывательных и основных экспериментов.

Результатом проведения основных экспериментов должна стать математическая модель протекания процесса торрефикации.

В ходе разведывательных экспериментов необходимо уточнить факторы процесса торрефикации и диапазон их изменения, в границах которых возможно получение торрефиката необходимого качества. Результатом разведывательных экспериментов должен стать график зависимости массы выхода биоугля от температуры и времени торрефикации, определено влияние гранулометрического состава исходного биотоплива, обнаружены иные факторы, влияющие на процесс торрефикации [4].

С полученным торрефицированным материалом планируется выполнение комплексных исследований по определению:

- сорбционной способности;
- содержания углерода, водорода и кислорода;
- зольности и удельной теплоты сгорания;
- гранулометрического состава и кристалличности.

Список литературы

1. Зимаков А.В. Есть ли будущее у угольных ТЭС в Европе? // Вестник МГИМО-Университета. 2017. №5. С. 130–150.

2. Овсянко А., Юдкевиич Ю. Торрефикат: мифы, значение, применение, производство // ЛесПромИнформ. 2015. № 4, С. 130–132.

3. Передерий С. Торрефикация биомассы: за и против // ЛесПромИнформ. 2019. № 1. С. 150–153.

4. Шенк Х. Теория инженерного эксперимента: монография. М.: Мир, 1972. 376 с.

К ВОПРОСУ О ЧИСЛЕННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ТОРРЕФИКАЦИИ И КАРБОНИЗАЦИИ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ ИЗ ОТХОДОВ ЛЕСНОГО КОМПЛЕКСА

Д.П. Луканин[1], А.А. Пекарец[1,2], Э.Л. Аким[1]
[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
[2]Лесная технологическая компания, п. Качуг, Иркутская область, Россия

Рассмотрена постановка задачи моделирования процессов торрефикации и карбонизации брикетов, получаемых из отходов производств лесопромышленного комплекса. Предложена формулировка составной математической модели для описания газодинамических и тепловых процессов в реакторе.

ON NUMERICAL SIMULATION OF TORREFACTION AND CARBONIZATION OF BIOFUEL BRIQUETTES PRODUCED FROM TIMBER INDUSTRIES WASTE

D.P. Lukanin[1], A.A. Pekarets[1,2], E.L. Akim[1]
[1]St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design, St. Petersburg, Russia
[2]Lesnaya Tekhnologicheskaya Company LLC, Irkutsk region, Russia

We consider problem formulation for modeling torrefaction and carbonization of biofuel briquettes produced from timber industry waste products. We suggest a compound model formulation to describe gas flow and thermal phenomena in torrefaction reactors.

Технология производства древесных брикетов вызывает в последние годы устойчивый интерес, в связи с привлекательными энергетическими и эксплуатационными характеристиками этого вида биотоплива, производимого, например, из отходов производств лесного комплекса [1].

Один из современных высокотехнологичных и энергоэффективных способов производства, торрефикации и карбонизации древесных брикетов описан в патентах [2] и статьях авторов [3].

При торрефикации одной из основных проблем является точное поддержание температуры, которая, в значительной степени, обуславливается поддержанием равновесия между экзотермическими и эндотермическими процессами в теле брикетов.

Принципиальная схема установки торрефикации и карбонизации представлена на рис. 1. Установка состоит из следующих основных элементов: камеры пиролиза, камеры теплового рекуператора, соединительных газоходов между этими камерами, мощного жаростойкого

вентилятора, печи стартового прогрева, газорегулирующих заслонок. Камера пиролиза представляет собой контейнер длиной 12 м, обложенный изнутри кирпичом, выполняющим роль тепловой изоляции. Внутреннее пространство контейнера разделено по длине на две части длиной 8 м и 4 м, соответственно. Задняя, более короткая, зона контейнера содержит около 40 т уложенного с зазорами кирпича, который играет роль внутреннего теплового рекуператора. Передняя часть контейнера представляет собой рабочую область камеры пиролиза, куда помещаются 4 вагонетки с рамами, поддерживающими нанизанные на стержни «сырые» брикеты. Камера основного рекуператора представляет собой такой же типовой контейнер, содержащий около 80 т кирпича. Этот кирпич, в совокупности с кирпичом в камере пиролиза составляет значительную тепловую массу, позволяющую стабилизировать температуру циркулирующих газов. На соединительном газоходе между контейнерами предусмотрена газовая заслонка, позволяющая в зависимости от стадии процесса регулировать интенсивность теплообмена между ними. Циркуляция газов обеспечивается жаростойким вентилятором с максимальной мощностью продувки 40 000 $м^3$/ч. В настоящее время настройка технологического режима установок торрефикации и карбонизации производится, в основном, с использованием эмпирического подхода. Решения о длительности той или иной стадии процесса, так же, как и выбор оптимальных температур обдувающих газов, принимаются на основании накопленного эксплуатационного опыта оператора. Эмпирический подход позволил достичь высокой эффективности процесса и обеспечить приемлемую воспроизводимость и удовлетворительный выход продукта.

В то же время, имеются данные о том, что в некоторых случаях не удается достичь желаемой равномерности преобразования образцов по объему камеры пиролиза. Отдельные области камеры характеризуются запаздыванием процессов торрефикации и карбонизации, по сравнению с другими областями.

Кроме того, количество таких линий в России непрерывно увеличивается, при одновременном расширении ассортимента выпускаемой продукции, поэтому достаточно актуальной является задача автоматизации установки, а соответственно необходимо и создание математической модели. Для более тонкой и обоснованной оптимизации технологического процесса с целью повышения стабильности качества и выхода продукта представляется целесообразным сформировать более глубокое понимание взаимосвязи гидродинамических и тепловых процессов в установках

данного типа. Такое понимание может быть получено с использованием современных методов и инструментов численного моделирования.

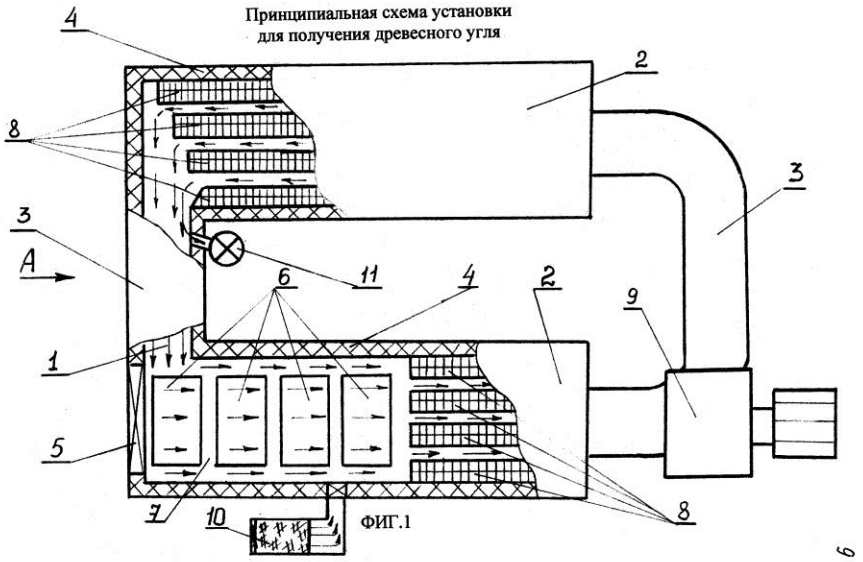


Рис.1. Принципиальная схема установки для торрефикации и получения древесного угля: 1 – закольцованный канал, позволяющий циркулировать газовому потоку теплоносителя в режиме повтора полного цикла; 2 –пространственно-термоизолированный корпус, разделенный на две камеры; 3 – соединенная система газоходов; 4 – внутренняя термоизоляция; 5 – дверь для горизонтальной загрузки-выгрузки выемных устройств; 6 – выемные устройства -тележки; 7 – зона пиролиза; 8 – вторая камера корпуса печи, выполненная из термостойкого кирпича и работающая в режиме газопроницаемого рекуператора; 8 – рекуператор, изображенный схематично в виде совокупности газовых каналов и выполненный из жаростойкого кирпича; 9 – мощный жаростойкий вентилятор; 10 – сообщающаяся с камерой пиролиза 7 выносная топка для запуска печи с выходом на рабочий режим; 11 – система вывода отработанных газов; 12 – поворотный шибер

Представляются важными следующие вопросы, на которые должна отвечать связанная гидродинамическая и тепловая численная модель процесса:

1. Описание гидродинамического режима течения газов в камере пиролиза на разных стадиях процесса, с учетом объема вынужденной прокачки и эффектов естественной конвекции.

2. Изменение пространственного распределения температуры в объеме камеры во времени от начала торрефикации.

3. Влияние геометрических и тепловых характеристик камеры пиролиза (параметров изоляции, взаимного расположения образцов, количества и плотности укладки кирпичей рекуператора и т.п.) на равномерность и эффективность торрефикации.

4. Влияние плотности, эффективной теплопроводности, физических размеров одиночного репрезентативного образца (брикета) на скорость его прогрева и химических превращений древесины при заданных условиях газовой среды вокруг брикета.

5. Влияние материала брикета на ход его торрефикации с учетом зависимости поглощенной и выделенной теплоты от состава брикета, его влажности и плотности.

6. Изменение тепловых и физических свойств отдельного образца в процессе торрефикации, с учетом процессов газификации и консолидации.

Математическая модель, позволяющая ответить на поставленные вопросы, должна описывать явления разных пространственных масштабов: как тепловую и гидродинамическую картину в объёме реактора торрефикации в целом, так и распределение, и динамику температуры и свойств отдельного репрезентативного брикета (тов). Явное представление индивидуальных брикетов и/или кирпичей рекуператора в глобальной гидродинамической и тепловой модели (ГМ) представляется нецелесообразным, т.к. это привело бы к её необоснованно большой вычислительной сложности. Вместо этого, зоны брикетов и кирпичей могут быть представлены как пористые среды с эффективными значениями пористости и размера пор. В этом случае, численный расчет гидродинамики и теплообмена при естественно-вынужденном течении газов становится доступной задачей.

Определяющая система уравнений ГМ должна включать в себя уравнения течения газа (уравнения Навье-Стокса для вязкой несжимаемой жидкости в приближении Буссинеска для учёта влияния сил гравитации) и уравнение энергии для газа и твердых частей реактора. Кроме этого, систему необходимо дополнить уравнением энергии для «пористых сред», представляющих брикеты и кирпичи, т.к. скорость изменения температуры этих объектов существенно отличается от скорости изменения температуры в газе из-за различий в их тепловых массах и их теплопроводности. Динамика температуры (и свойств) индивидуального брикета может быть описана в рамках отдельной детализированной (под)модели образца (ДМО). Форма брикетов приближается к цилиндру с центральным осевым отверстием. Внешний диаметр брикетов около 70 мм, диаметр центрального отверстия 25 мм,

а длина 0,5 м. Цилиндричность формы позволяет применять упрощенные осесимметричные модели, благодаря чему можно существенно сэкономить расчётное время.

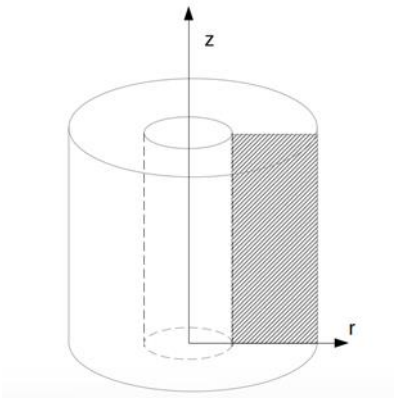


Рис.2. Схематичное представление отдельного образца в виде цилиндра с центральным отверстием и двумерная расчетная область при использовании двумерной осесимметричной модели

С точки зрения детализации описания тепло-физико-химических процессов, ДМО может быть реализована как в упрощенной, так и в более полной формулировке. В первом случае, учитываются лишь тепловые процессы внутри образца и используются усредненные во времени и пространстве свойства материала. Во втором случае, могут быть дополнительно учтены потери массы при газификации и связанные с этим процессы порообразования и консолидации материала в объеме брикета, а также их влияние на теплофизические свойства материала.

Рассмотрим первый случай. Для упрощенной реализации ДМО в осесимметричной постановке, необходимо решить в двумерной расчетной области, заштрихованной на рис. 2, нестационарное уравнение теплопроводности, записанное в цилиндрических координатах:

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda \cdot r \frac{\partial T}{\partial r}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z}\right) = Q\big(T(r,z,t)\big),$$

где ρ – плотность [кг/м^3]; C_p – теплоемкость [Дж/кг/К]; λ – теплопроводность [Вт/м/К], а Q – объемный источник или сток тепла [Вт/м^3], определяемый балансом эндотермических и экзотермических процессов в объеме брикета.

На внешней границе и на торцах брикета предлагается использовать тепловые граничные условия конвективного типа, определяемые соотношением: $-\nabla T \cdot \underline{n} = h\big(T - T_{gas}\big)$, где h – коэффициент конвективного теплообмена между поверхностью брикета и омывающим газом [Вт/м^2/К],

$\underline{n}$ – вектор внешней нормали к поверхности, T_{gas} – температура омывающих газов в непосредственной близости к поверхности [К], которая может либо задаваться из экспериментальных данных, либо являться результатом расчета по ГМ модели. На поверхности внутреннего отверстия брикета целесообразно применить адиабатическое граничное условие, т. к. скорость течения газов и, следовательно, интенсивность теплообмена вблизи этой поверхности существенно ниже, чем вблизи других границ образца.

Численное решение уравнений ГМ может быть осуществлено посредством их аппроксимации методом конечных объемов (МКО) и решения полученной системы линейных алгебраических уравнений (см, например, [4]). Для практической реализации решения, в настоящее время, имеется большой выбор как коммерческих вычислительных пакетов общего назначения (например, ANSYS FLUENT, Star CCM+), так и библиотек кодов, реализующих МКО, находящихся в свободном доступе (например, OpenFOAM, CodeSaturn).

Результатом численного решения является предсказанное распределение температуры в теле брикета для ДМО модели, а также поле температур газа и твердых тел в реакторе для ГМ модели. Эти данные, труднодоступные для прямого измерения, могут помочь в дальнейшей оптимизации технологического процесса.

Список литературы

1. Луканин П.В., Федорова О.В., Пекарец А.А., Аким Э.Л. Особенности сжигания биотоплива и их взаимосвязь с упруго-релаксационными свойствами исходного сырья и его химическим составом. / Матер/ VI Междун. научно-технич. конфер. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов», 09–11 сентября 2021 г. Архангельск, 2021. С. 383–388.

2. Пекарец А.А. Patent RU 2596683; Patent RU 2628602; Patent RU 2653513; Patent RU 2678089; Patent RU 2785534

3.Аким Э.Л., Пекарец А.А., Роговина С.З., Берлин А.А., Релаксационное состояние древесины и получение целлюлозных композитов энергетического назначения – древесных брикетов и пеллет // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. № 9. С. 3–8.

4.Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкостей: в 2-х томах, М., Мир, 1991.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ НА ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ ГРИБА *RHIZOPUS ORYZAE* F-1030

Л.А. Мингазова[1], Е.В. Крякунова[1], А.В. Канарский[1], З.А. Канарская[1], И.В. Кручина-Богданов[2], Е.В. Белкина[3]
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2]*ООО «АМТ», Санкт-Петербург, Россия*
[3]*ООО «Прикамский картон», Пермь, Россия*

Показано, что применение питательной среды, подготовленной на основе нейтрально-сульфитного щелока, предварительно обработанного ферментными препаратами, обеспечивает гриб R. oryzae F-1030 необходимыми питательными веществами, позволяющими поддерживать жизнедеятельность продуцента и активировать ферментативную систему, которая способна осуществлять гидролиз лигноуглеводного субстрата.

INFLUENCE OF PRE-TREATMENT OF NEUTRAL-SULFITE LICHES ON THE ENZYMATIC ACTIVITY OF THE FUNGUS RHIZOPUS ORYZAE F-1030

L.A. Mingazova[1], E.V. Kryakunova[1], A.V. Kanarsky[1], Z.A. Kanarskaya[1], I.V. Kruchina-Bogdanov[2], E.V. Belkina[3]
[1]*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*
[2]*OOO "AMT", St. Petersburg, Russia*
[3]*OOO "Prikamskiy karton", Perm, Russia*

It has been shown that the use of a nutrient medium prepared on the basis of neutral sulfite liquor pretreated with enzyme preparations provides the R. oryzae F-1030 fungus with the necessary nutrients to support the vital activity of the producer and activate the enzymatic system, which is capable of hydrolyzing the lignocarbohydrate substrate.

В микробиотехнологии интенсификация синтеза биопродуктов продуцентами основана прежде всего на предварительной подготовке источников углерода — субстратов [1]. Однако и продуценты биопродуктов при определенных условиях культивирования могут проявлять специфическую ферментативную активность, в частности, синтезировать ферменты, гидролизующие высокомолекулярный субстрат до мономеров и этим поддерживать свою жизнедеятельность. В нашей работе изучалась фермента-

тивная активность гриба *R. oryzae* F-1030 при культивировании на питательной среде из нейтрально-сульфитных щелоков производства целлюлозы из березы, предварительно обработанных ферментами.

Ферментативный гидролиз нейтрально-сульфитных щелоков проводили в колбах с термостатированием с использованием ферментных препаратов Accellerase XC, Accellerase XY, Revitalenz® 200. Ферментативный гидролиз контролировался определением содержания РВ и заканчивался после прекращения увеличения содержания РВ в ферментолизате [2].

Культивирование грибов *R. oryzae* F-1030 осуществлялось в колбах объемом 250 мл при непрерывном перемешивании на шейкере инкубатора при температуре 28 °С и 120 об/мин, pH 5,5±0,5 отъемно-доливным способом: через определенный промежуток времени отбирали 50 % культуральной жидкости и доливали такой же объем стерильной и охлажденной до 28±1 °С питательной среды [3].

Ферментативную активность гриба *R. oryzae* F-1030, как и любого продуцента, связывают с наличием в питательной среде субстрата и его доступность для ассимилирования. Предварительная обработка нейтрально-сульфитного щелока ферментами существенно влияет на содержание целлюлозы и ксилана в щелоке. Целлюлоза превращается в глюкозу и целлобиозу, а ксилан в ксилозу и олигомерные ксиланы (табл. 1). Эти превращения целлюлозы и ксилана влияют на целлюлазную и ксиланазную активность гриба.

Ферментативная обработка нейтрально-сульфитных щелоков ферментным препаратом Revitalenz® 200 приводит к гидролизу целлюлозы до целлобиозы и глюкозы (рис.1).

При добавлении ферментолизата в качестве питательной среды мы наблюдаем увеличение целлюлазной активности гриба *R. oryzae* F-1030 на всех стадиях культивирования, так как в ферментолизате есть субстрат – целлобиоза.

Наличие в питательной среде ксилана, доступного для ассимилирования грибом *R. oryzae* F-1030, также способствует росту ксиланазной активности на всех стадиях культивирования.

Ферментативная обработка нейтрально-сульфитных щелоков ферментным препаратом Accellerase XC приводит к превращению целлюлозы в целлобиозу (рис. 2). Соответственно, грибу *R. oryzae* F-1030 при внесении питательной среды на второй стадии культивировании необходимо адаптироваться к этому субстрату. Поэтому только на 3 стадии адаптированный к

субстрату гриб *R. oryzae* F-1030 начинает проявлять целлобиазную активность, гидролизуя целлобиозу до глюкозы, которую продуцент использует для синтеза молочной кислоты.

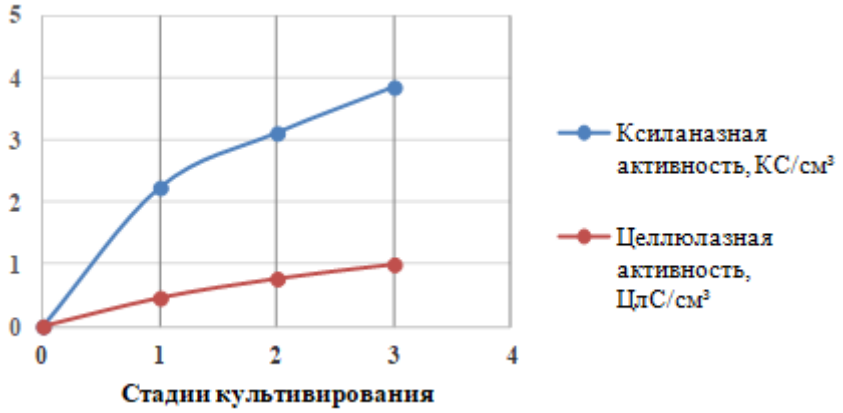


Рис. 1. Целлюлазная и ксиланазная активности гриба *R. oryzae* F-1030 при культивировании на гидролизатах нейтрально-сульфитных щелоков, обработанных ферментным препаратом Revitalenz® 200

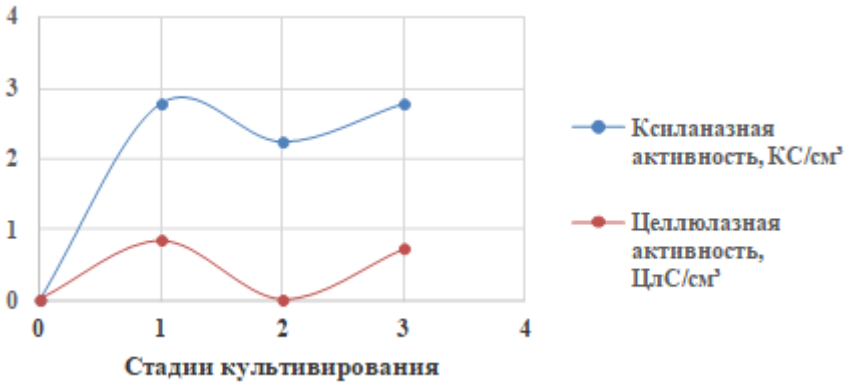


Рис. 2. Целлюлазная и ксиланазная активности гриба *R. oryzae* F-1030 при культивировании на гидролизатах нейтрально-сульфитных щелоков обработанных ферментным препаратом Accellerase XC

Низкое содержание ксилозы в нейтрально-сульфитном щелоке после обработки ферментным препаратом Accellerase XC указывает на присутствие в питательной среде ксилана с высокой молекулярной массой. Следует полагать, что при внесении такой питательной среды на второй стадии культивирования грибу *R. oryzae* F-1030 также требуется адаптация к субстрату в виде высокомолекулярного ксилана. Соответственно, ксиланазная активность гриба *R. oryzae* F-1030 возрастет на третьей стадии культивирования.

Ферментативная обработка нейтрально-сульфитных щелоков ферментным препаратом Accellerase XY приводит к превращению целлюлозы в олигомеры, молекулярная масса которых позволяет грибу *R. oryzae* F-1030 достаточно быстро ассимилировать на всех стадиях внесения питательной среды и проявлять рост целлюлазной активности (рис. 3).

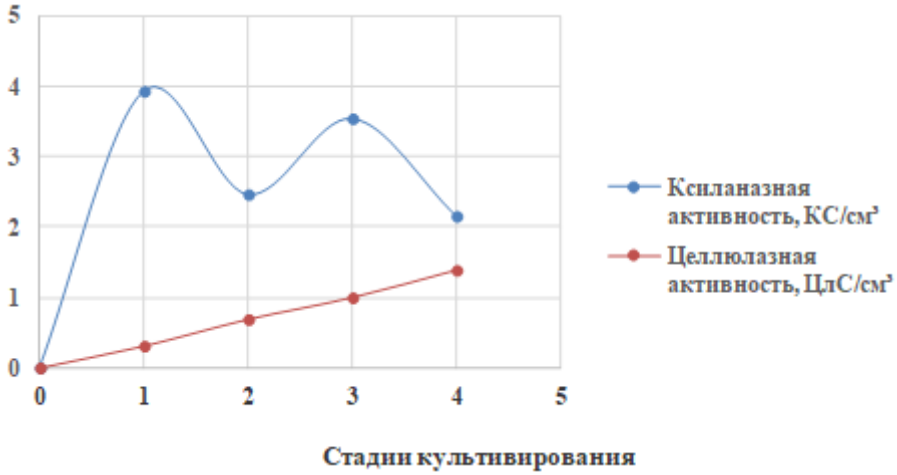


Рис. 3. Целлюлазная и ксиланазная активности гриба *R. oryzae* F-1030 при культивировании на гидролизатах нейтрально-сульфитных щелоков, обработанных ферментным препаратом Accellerase XY

Таблица 1. Углеводный состав культуральной жидкости после отделения молочной кислоты

Органическое соединение	Культуральная жидкость на субстратах обработанных ферментными препаратами		
	Accellerase XY	Revitalenz® 200	Accellerase XC
Содержание углеводов (в % от суммы)			
Арабиноза	10,56±1,06	10,58±1,06	23,23±2,32
Целлобиоза	–	7,05±0,71	34,95±3,50
Фруктоза	7,41±0,74	17,05±1,71	4,53±0,45
Галактоза	11,24±1,12	7,76±0,78	11,20±1,12
Глюкоза	1,22±0,12	5,35±0,54	–
Маннноза	4,47±0,45	2,70±0,27	1,15±0,12
Рамноза	0,76±0,08	–	–
Ксилоза	64,34±6,43	49,50±4,95	24,95±2,50

При обработке нейтрально-сульфитного щелока ферментным препаратом Accellerase XY ксиланы подвергаются значительному гидролизу, на что указывает высокое содержание ксилозы в питательной среде. Однако

в питательной среде остаются ксиланы, адаптация которых грибом и, соответственно, проявление ксиланазной активности требует времени. Поэтому повышение ксиланазной активности гриба при культивировании на питательной среде из нейтрально-сульфитного щелока, обработанного ферментным препаратом Accellerase XY, наблюдается только на третьей стадии культивирования. Внесение рассматриваемого ферментолизата на четвертой стадии культивирования сопровождается также снижением ксиланазной активности гриба *R. oryzae* F-1030, что указывает на увеличение времени, необходимого для адаптации гриба к субстрату.

Таким образом, мицелиальные грибы, в частности, *R. oryzae* F-1030, ферментные системы которых способны осуществлять гидролиз лигно-целлюлозосодержащих субстратов, являются перспективными объектами биотехнологии в вопросах биоконверсии и утилизации растительных отходов. В результате работы комплекса целлюлазных ферментов гриба, в который входят различные глюкозидазы, происходит насыщение питательной среды простыми сахарами: глюкозой, галактозой, маннозой и др. Эти простые сахара могут служить источниками углерода для синтеза биопродуктов.

Список литературы

1. Мингазова Л.А, Канарский А.В., Крякунова Е.В., и Канарская З.А. Синтез молочной кислоты грибом *Rhizopus oryzae F*-1030 на питательных средах из сульфитных щелоков // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журнал. 2020. №2. С.146–58.

2. Мингазова Л.А., Крякунова Е.В., Канарская З.А., Канарский А.В., Кручина-Богданов И.В., Белкина Е.В. Влияние гидролитической обработки на содержание редуцирующих веществ в нейтрально-сульфитных щелоках // Химия растительного сырья. 2021. № 3. С. 309–317.

3. Мингазова Л.А., Крякунова Е.В., Канарская З.А., Канарский А.В. Применение сульфитных щелоков в качестве питательной среды для культивирования продуцента молочной кислоты *Rhizopus oryzae F*-1030 // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журнал. 2021. № 5. С. 163–173.

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДЫХ ФОРМ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВЛАГОПРОЧНОЙ МАКУЛАТУРЫ

А.А. Пенкин
Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Исследован процесс роспуска влагопрочной макулатуры с использованием в качестве активатора роспуска твердой формы перекиси водорода в виде перкарбоната натрия. Установлено, что по эффективности своего действия активаторы роспуска располагаются в следующую упорядоченную последовательность: $KHSO_5 > 2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 \approx H_2O_2 > Na_2S_2O_8$. Показано, что применение перкарбоната в определенных температурно-щелочных условиях позволило приблизительно в два раза сократить продолжительность цикла роспуска влагопрочной макулатуры и получить на ее основе бумагу с высокой механической прочностью

REPULPING OF WET-SRENGTH PAPER WITH SOLID FORM OF HYDROGEN PEROXIDE

A.A. Penkin
Belarusian state technological university, Minsk, Belarus

The present study focuses on the process of wet-strength paper repulping process with sodium percarbonate as solid form of hydrogen peroxide. We found that repulping aids are arranged in the following descending sequence: $KHSO_5 > 2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 \approx H_2O_2 > Na_2S_2O_8$. The results show that the use of the sodium percarbonate under certain thermo-alkaline conditions lead to decline repulping time by two times and make recovered paper with high mechanical strength.

Влагопрочная макулатура в связи с экономической целесообразностью рационального использования вторичных материальных ресурсов и непрерывным совершенствованием экологического законодательства является важным источником вторичного волокна. Роспуск влагопрочной макулатуры, как начальная стадия переработки вторичного сырья, по сравнению с обычной макулатурой, требует особых температурно-щелочных условий, большей продолжительности и специальных добавок окислительного характера. В качестве последних обычно используют соли неорганических пероксокислот, такие как персульфат натрия $Na_2S_2O_8$ и моноперсульфат калия $KHSO_5$ в виде активного компонента тройной соли $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$[1]. Для интенсификации роспуска влагопрочной макулатуры также могут быть использованы водные растворы перекиси водорода H_2O_2 [1]. По сравнению с персульфатами перекись водорода является более экологичным химикатом, поскольку основным продуктом ее распада

в процессе окислительного воздействия на влагопрочные смолы макулатуры является вода, вследствие чего не оказывается дополнительного давления на локальные системы очистки сточных вод по сульфат-ионам, как это характерно для персульфатов. В то же время промышленное использование концентрированных растворов перекиси водорода (50 %) обычно ассоциируется с высокими рисками для технического персонала, возникающими в результате ненадлежащего обращения при использовании, хранении и транспортировании жидкого окислителя (автокаталитическое экзотермическое разложение; попадание на кожные покровы и слизистые оболочки человека). Для твердых форм перекиси водорода перечисленные выше недостатки характерны в существенно меньшей степени, поэтому они могут рассматриваться как эффективные экологичные добавки для интенсификации роспуска влагопрочной макулатуры.

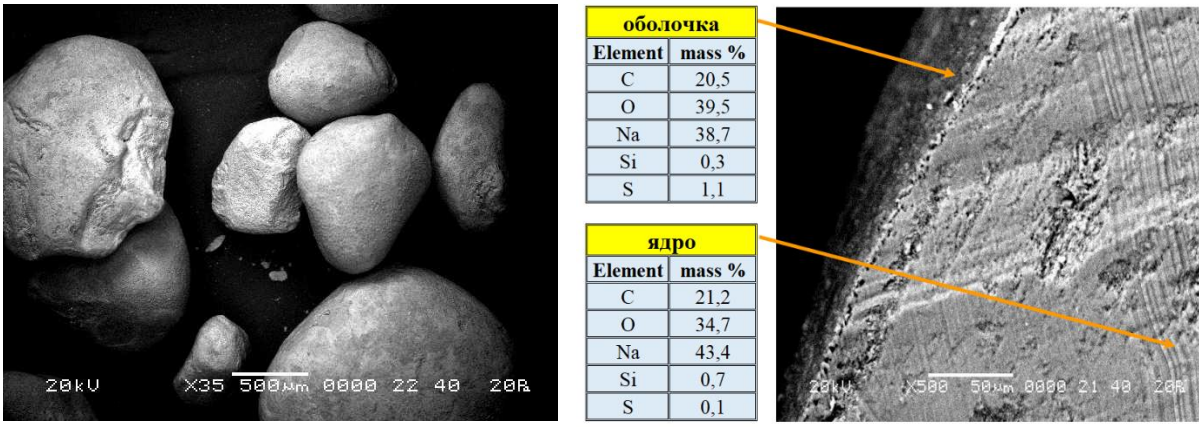
Наиболее распространенной в различных отраслях промышленности твердой формой перекиси водорода является гидропероксосольват карбоната натрия или перкарбонат натрия $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$, использование которого известно не только в органическом синтезе и для ремедиации загрязненных вод и земель [2-4], но также и для процессов делигнификации, отбелки и деинкинга в целлюлозно-бумажной промышленности [5, 6].

Технический перкарбонат натрия представляет собой белые гранулы с содержанием активного кислорода в зависимости от технологии производства обычно от 12,0 до 14,5 % (теоретическое содержание активного кислорода – 15,28 %). Перкарбонат натрия имеет хорошую растворимость в воде (г/100мл), в том числе и при невысоких температурах: 13,1 г при 10 °С, 15,4 г при 20 °С и 18,0 г при 30 °С [7]. Водные растворы перкарбоната натрия имеют щелочной характер, что должно благоприятно сказываться на роспуске влагопрочной макулатуры и способствовать сокращению расхода щелочной добавки (едкого натра). Важной особенностью перкарбоната натрия является то, что в нормальных условиях хранения, особенно будучи капсулированным, он гораздо более стабилен, чем перекись водорода. Благодаря этому снижаются риски для технического персонала и поддерживается высокий окислительный потенциал реагента.

Целью работы являлось исследование роспуска влагопрочной макулатуры с использованием в качестве добавки для интенсификации процесса перкарбоната натрия. В качестве влагопрочной макулатуры использованы два вида бумаги: влагопрочная тиссью и специальная влагопрочная бумага для печати, в качестве добавки для интенсификации роспуска использован

технический капсулированный перкарбонат натрия с содержанием активного кислорода 13,0 %, а также, в сравнительных целях, другие добавки – моноперсульфат калия $KHSO_5$ (в виде тройной соли $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$), перекись водорода H_2O_2, персульфат натрия $Na_2S_2O_8$. Расход всех добавок составил 2,0 %. Роспуск осуществлялся в лабораторном гидроразбивателе [8].

На рис. 1 представлены фото гранул перкарбоната натрия (SEM Images), а также состав по основным элементам для оболочки и ядра капсулированной гранулы (EDX Analysis).



оболочка

Element	mass %
C	20,5
O	39,5
Na	38,7
Si	0,3
S	1,1

ядро

Element	mass %
C	21,2
O	34,7
Na	43,4
Si	0,7
S	0,1

а *б*

Рис. 1. Капсулированный перкарбонат натрия: *а* – внешний вид гранул; *б* – состав по основным элементам для оболочки и ядра капсулированной гранулы

Как видно из рис. 1, ядро капсулированного перкарбоната помимо основных элементов содержит некоторое количество кремния (0,7 %), а тонкая капсулирующая оболочка – серу (1,1 %). Из литературы [7] известно, что для предотвращения падения активного кислорода при хранении, то есть стабилизации перкарбоната натрия, могут быть использованы внешний и внутренний методы. Для внутренней стабилизации ядра гранулы могут быть использованы небольшие добавки силиката натрия (источник кремния) и/или соли магния, для внешней стабилизации – сульфата натрия (источник серы) и пр. [7].

На рис. 2 представлены кривые роспуска влагопрочной макулатуры в присутствии различных химических добавок. Как видно из представленных данных, все использованные виды добавок для роспуска способствуют ускорению этого процесса. При этом по эффективности своего действия они располагаются в следующую упорядоченную последовательность:

$KHSO_5 > 2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 \approx H_2O_2 > Na_2S_2O_8$. Моноперсульфат калия несмотря на то, что он в максимальной степени ускоряет роспуск влагопрочной макулатуры требует приблизительно в 1,5 раза большего расхода щелочной добавки для корректировки pH бумажной массы, вследствие существенного падения pH в процессе роспуска (с 10,5 до 8,5). Без использования дополнительных количеств щелочи для корректировки pH его эффективность близка к перкарбонату натрия и перекиси водорода.

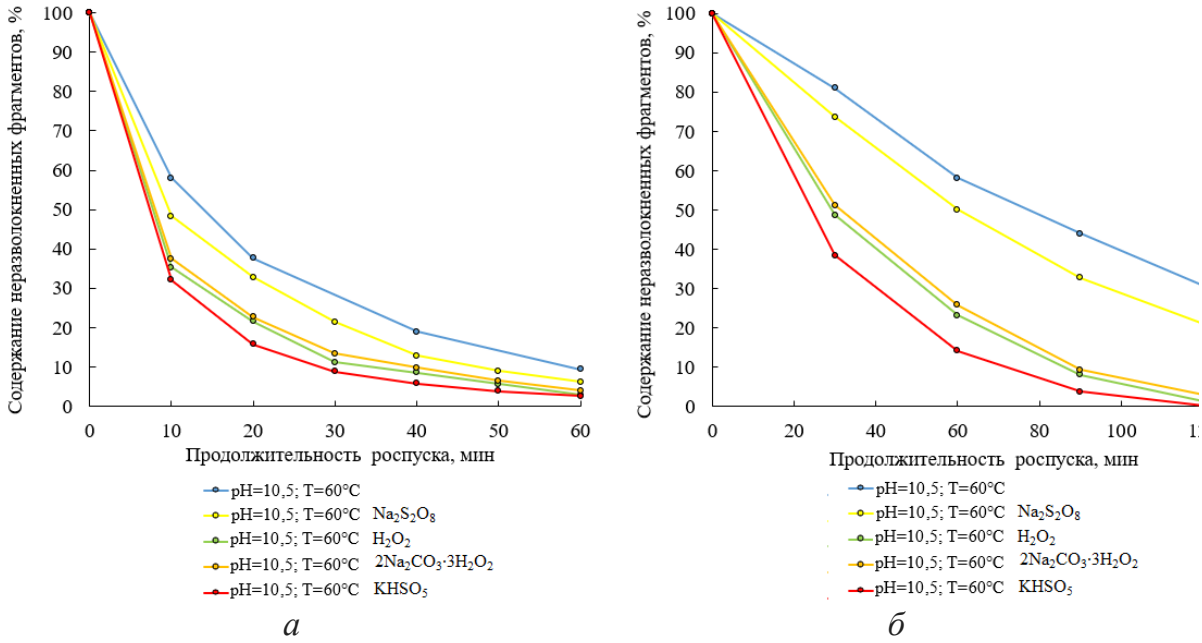


Рис. 2. Влияние химических добавок на процесс роспуска влагопрочной макулатуры: *а* – специальная бумага для печати; *б* – тиссью

В целом применение перкарбоната натрия в определенных температурно-щелочных условиях позволяет приблизительно вдвое сократить продолжительность цикла роспуска влагопрочной макулатуры до минимально приемлемого содержания неразволокненных фрагментов в бумажной массе (25…30 %)

Ускорение роспуска влагопрочной макулатуры в присутствии химических добавок связывают с окислительной деструкцией влагопрочной смолы, находящейся в структуре перерабатываемой бумаги в отвержденном состоянии. В случае перкарбоната натрия химизм образования активных форм окислителя, на наш взгляд, более сложный, чем при использовании перекиси водорода, что обусловлено присутствием в его составе карбоната

натрия, который может участвовать в образовании дополнительных активных форм кислорода и карбонат-радикалов ($CO_3^{\cdot-}$). Протекающие процессы могут быть описаны рядом уравнений [2, 3]:

– растворение перкарбоната натрия в воде с высвобождением перекиси водорода

$$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 \longrightarrow 4Na^+ + 2CO_3^{2-} + 3H_2O_2$$

– образование в щелочной среде нуклеофильного окислительного агента – пероксид-аниона (как при использовании перекиси водорода)

$$H_2O_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + HO_2^-$$

– образование дополнительных активных форм кислорода и карбонат-радикалов с участием карбоната натрия

$$H_2O_2 + CO_3^{2-} \longrightarrow HCO_3^- + HO_2^-$$

$$HO_2^- + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^{\cdot} + HO^{\cdot} + OH^-$$

$$HO_2^{\cdot} \rightleftarrows O_2^{\cdot-} + H^+$$

$$HO^{\cdot} + CO_3^{2-} \longrightarrow CO_3^{\cdot-} + OH^-$$

$$HO^{\cdot} + HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{\cdot-} + H_2O$$

В таблице представлены показатели механической прочности бумаги из вторичного волокна, полученного в результате переработки влагопрочной тиссью.

Таблица 1. Показатели механической прочности бумаги из вторичного волокна

Наименование показателей	Значения показателей			
	$KHSO_5$	$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$	H_2O_2	$Na_2S_2O_8$
Энергия внутренних связей по Скотту, Дж/м^2	750	760	740	660
Разрывная длина, м	6530	6420	6300	6480
Индекс сопротивления разрыву, Нм/г	64,1	62,9	61,8	63,6
Индекс поглощения энергии при разрыве, Дж/г	1,89	1,85	1,80	1,92
Модуль упругости, ГПа	4,59	4,57	4,57	4,45

Как видно из таблицы, применение перкарбоната натрия с целью интенсификации роспуска влагопрочной макулатуры позволяет получать вторичное волокно с высокой механической прочностью, сравнимой с другими активаторами роспуска.

Список литературы

1. Fischer A.S. Repulping wet-strength paper. *TAPPI Journal*, 1997, Vol. 80, № 11, pp. 141–147.

2. Jie Ma, Xin Yang, Xianchenghao Jiang, Jing Wen, Jiaqi Li, Yingjie Zhong, Liping Chi, Yuxian Wang. Percarbonate persistence under different water chemistry conditions. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 389, 123422. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123422.

3. Yang Li, Lei Li, Zi-Xi Chen, Jie Zhang, Li Gong, Yi-Xuan Wang, Han-Qing Zhao, Yang Mu Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: Process, kinetics, and mechanisms. *Chemosphere*, 2018, vol. 192, pp. 372–378. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.126.

4. Koukabi N. Sodium Percarbonate: A Versatile Oxidizing Reagent. *SYNLETT*, 2010, No. 19, pp 2969–2970. https://doi.org/10.1055/s-0030-1258997.

5. Peşman E., Imamoğlu S., Kirci H. The effects of sodium percarbonate and perborate usage on pulping and flotation deinking instead of hydrogen peroxide. *BioResources*, 2014, vol. 9, no 1, pp. 523–536. https://doi.org/10.15376/BIORES.9.1.523-536.

6. Leduc C., Garceau M., Daneault C., Robert S. Bleaching of a mechanical pulp with sodium percarbonate and amineborane – Bleaching response and brightness stability. *Journal of Pulp and Paper Science*, 2002, vol. 28, no 5, pp. 171–175.

7. Jakob H., Leininger S., Lehmann T., Jacobi S., Gutewort S. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Peroxo Compounds, Inorganic, 2007. https://doi.org/10.1002/14356007.a19_177.pub2.

8. Пенкин А.А. Рециклинг влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения. Ч. 1. Кинетика дезинтеграции вторичного сырья при роспуске. // Химия растит. сырья. 2022. № 1. С. 355–365, https://doi.org/10.14258/jcprm.2022019893.

РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ ЖИРОВЛАГОСТОЙКОЙ БУМАГИ С КОМБИНИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОКЛЕЙКОЙ

А.А. Пенкин[1], Я.В. Казаков[2], А.О. Новиков[3], А.Н. Кашин[3]
[1]Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
[2]Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия
[3]УП «Бумажная фабрика» Гознака, Борисов, Беларусь

Исследован процесс рециклинга отходов влагопрочной жировлагостойкой бумаги с поверхностной проклейкой комбинированными составами на основе окисленного крахмала с добавкой короткоцепочечного фторсодержащего полимера (PFOA-free C6 technology). Показано, что применение системы «окислитель – смачиватель» в определенных температурно-щелочных условиях позволяет боле чем в два раза сократить продолжительность роспуска бумажных отходов без ухудшения структурно-морфологических свойств получаемого вторичного волокна

RECYCLING OF OIL AND GREASE RESISTANT PAPER WITH WET-SRENGTH PROPERTIES

A.A. Penkin[1], Y.V. Kazakov[2], A.O. Novikov[3], A.N. Kashin[3]
[1]Belarusian state technological university, Minsk, Belarus
[2]Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia
[3]UE «Paper-mill» of Goznak, Borisov, Belarus

The present investigation focuses on the process of oil and grease resistant paper repulping. Recycled wet-strength paper has been surface sized with combined formulations based on oxidized starch and short chain fluorinated polymer (so-called PFOA-free C6 technology). The obtained results clearly indicate that the use of the «oxidizing agent – wetting agent» system under certain thermo-alkaline conditions lead to decline repulping time by more than two times without deterioration of secondary fiber morphological characteristics

Упаковочные виды бумаги и картона в настоящее время относятся к наиболее динамично развивающимся секторам картонно-бумажного производства. Одним из востребованных в различных отраслях промышленности упаковочных материалов является бумага, обладающая высокими барьерными свойствами, в частности, жировлагостойкая бумага. Она используется для автоматического и ручного упаковывания пищевых продуктов с высоким содержанием влаги и жира, продуктов в замороженном виде, бакалейной и парфюмерно-косметической продукции, товаров бытовой химии, промышленных товаров, для выстилания внутренней поверхности и изготовления комбинированной упаковки и пр.

Выпускаемая в Республике Беларусь жировлагостойкая бумага производится на основе смеси, состоящей из 100 % дорогостоящих беленых первичных полуфабрикатов – целлюлозы сульфатной хвойной и целлюлозы сульфатной лиственной. Высокие барьерные свойства бумаге придаются путем ее поверхностной проклейки комбинированными составами на основе окисленного крахмала с добавкой специального компонента для придания жиростойкости. В качестве последнего используется короткоцепочечный фторсодержащий полимер, не выделяющий перфтороктановой кислоты (PFOA-free C6 technology) и удовлетворяющий требованиям безопасности к материалам, контактирующим с пищевыми продуктами, FDA 21 CFR 176.170 и BfR XXXVI. Принцип действия данного репеллента, в отличие от пленкообразующих материалов, создающих физический барьер к проникновению жидкостей, основан на значительном снижении поверхностной энергии бумаги и, соответственно, ухудшении ее смачивания (увеличении краевого угла смачивания) [1]. Для придания повышенных эксплуатационных свойств, а именно, влагопрочности, в композиционном составе жировлагостойкой бумаги используется полиамидаминэпихлоргидриновая смола. Таким образом, неизбежно образующиеся в производственном цикле технологические отходы жировлагостойкой бумаги, с одной стороны представляют несомненный интерес, так как изготавливаются из высококачественных и дорогих волокнистых полуфабрикатов, а с другой стороны, ввиду плохой смачиваемости и повышенной влагопрочности, требуют подбора особых условий для их эффективной переработки, что и являлось целью данной работы.

Для достижения поставленной цели необходимо было одновременно решить две задачи, обусловленные вышеотмеченными технологическими особенностями производства и свойств жировлагостойкой бумаги: во-первых, существенно снизить прочность бумажных отходов во влажном состоянии в процессе их непосредственной переработки на этапе роспуска, во-вторых, заметно улучшить при этом смачиваемость их поверхности водой.

Снижение влагопрочности бумажных отходов в процессе их роспуска существенно сокращает его продолжительность, уменьшает расход электроэнергии, увеличивает производительность соответствующего технологического оборудования. Сокращение продолжительности роспуска также может сопровождаться повышением качества получаемого вторичного волокна – улучшением фактора формы волокон, уменьшением количества изломов волокна, уменьшением доли мелочи. Для снижения влагопрочности

бумажных отходов в процессе их роспуска использованы добавки, вызывающие окислительную деструкцию влагопрочной смолы, но практически не оказывающие негативного воздействия на главные компоненты клеточной стенки вторичного волокна. В частности, в качестве такой добавки применен химически активированный персульфат, хорошо зарекомендовавший себя при переработке влагопрочной макулатуры, содержащей полиамидаминэпихлоргидриновые смолы [2, 3].

Улучшение смачиваемости бумажных отходов обеспечивает ускоренный транспорт окислительных реагентов вглубь бумажного полотна и увеличивает эффективность их применения. Для улучшения смачиваемости перерабатываемых отходов могут быть использованы различные виды поверхностно-активных веществ (смачивателей) [4]. Основными критериями для предварительного отбора подходящих смачивателей являлись следующие требования: низкая пенообразующая способность, устойчивость к действию окислителей, возможность «работы» в щелочной среде, низкий расход и индифферентность по отношению к химикатам мокрой части и одежде бумагоделательной машины.

На рис. 1 представлено влияние температурно-щелочных условий, смачивателя и системы «окислитель – смачиватель» на динамику процесса роспуска отходов жировлагостойкой бумаги в лабораторном гидроразбивателе.

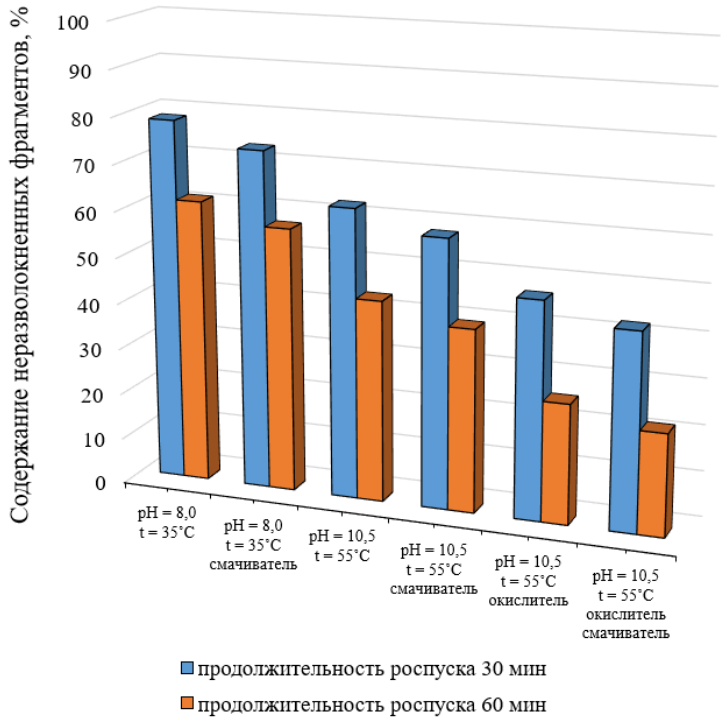


Рис. 1. Влияние температурно-щелочных условий, смачивателя и системы «окислитель – смачиватель» на процесс роспуска отходов жировлагостойкой бумаги

Как видно из рис.1, температурно-щелочные условия оказывают значительное влияние на эффективность роспуска жировлагостойкой бумаги. Повышение pH и температуры в ванне гидроразбивателя соответственно с 8,0 и 35 °С до 10,5 и 55 °С приводит к снижению содержания неразволокненных фрагментов в получаемой бумажной массе при роспуске в течение 60 мин. с 62 до 44 %. Применение окислителя способствует дальнейшему снижению доли хлопьев до 26 %, использование системы «окислитель – смачиватель» – до 22 %. При этом также наблюдается улучшение качественной стороны процесса роспуска, а именно, визуальное уменьшение размера хлопьев. Это имеет практическую значимость, так как исключается риск забивания отверстий в сите гидроразбивателя.

На рис. 2 представлено влияние сорбционных свойств жировлагостойкой бумаги по показателям отталкивающей способности поверхности по Киту и впитываемости воды при одностороннем смачивании по Коббу на динамику процесса роспуска ее отходов в присутствии системы «окислитель – смачиватель».

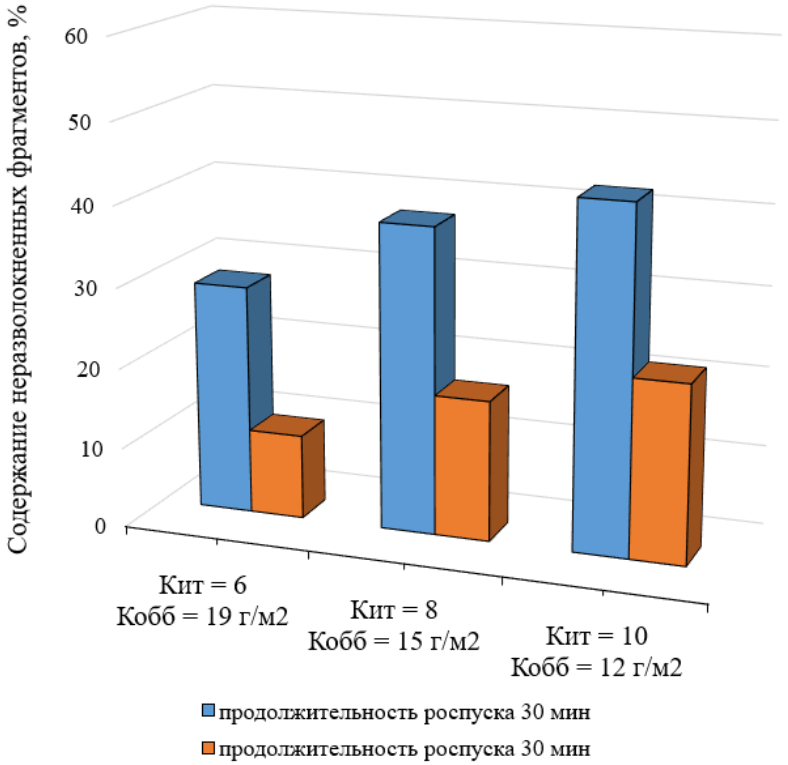


Рис. 2. Влияние сорбционных свойств жировлагостойкой бумаги на динамику процесса роспуска ее отходов

Как видно из рис. 2, существенный рост отталкивающей способности поверхности по Киту и снижение впитываемости воды при одностороннем

смачивании по Коббу, достигаемые в результате поверхностной проклейки бумаги комбинированными составами на основе окисленного крахмала и фторсодержащего репеллента, значительно замедляет процесс роспуска бумажных отходов.

В таблице приведены структурно-морфологические свойства вторичного волокна, полученного в результате роспуска отходов жировлагостойкой бумаги без использования химикатов и с применением системы «окислитель – смачиватель».

Таблица 1. Структурно-морфологические свойства вторичного волокна из отходов жировлагостойкой бумаги (L&W Fiber Tester)

Наименование показателей	Значения показателей	
	pH = 10,5 t = 55°C τ = 120 мин без химикатов	pH = 10,5 t = 55°C τ = 60 мин окислитель смачиватель
Средняя длина L_l, мм	0,74	0,73
Средняя ширина W_l, мкм	24,0	23,7
Средний фактор формы S_l, %	89,2	89,3
Средний угол излома	45,8	45,3
Число изломов на 1 мм	0,643	0,661
Число больших изломов на 1 мм	0,128	0,130
Число изломов на волокно	0,474	0,484
Средняя длина сегмента, мм	0,651	0,641

Как видно из таблицы, применение системы «окислитель – смачиватель» в определенных температурно-щелочных условиях роспуска бумажных отходов позволяет за существенно меньшее время получать вторичное волокно с показателями практически идентичными показателям волокна без использования специальных химикатов.

На рис. 3 показаны кривые роспуска жировлагостойкой бумаги в лабораторном и промышленном гидроразбивателе до и после внедрения системы «окислитель – смачиватель».

Да данным, изображенным на рис. 3, можно сделать несколько выводов. Во-первых, кривые роспуска отходов жировлагостойкой бумаги, как в лабораторном, так и промышленном гидроразбивателе в целом близки между собой и по отдельности близки по характеру к экспоненциальным кривым, что свидетельствует о том, что процесс дезинтеграции может быть описан кинетическим уравнением первого порядка.

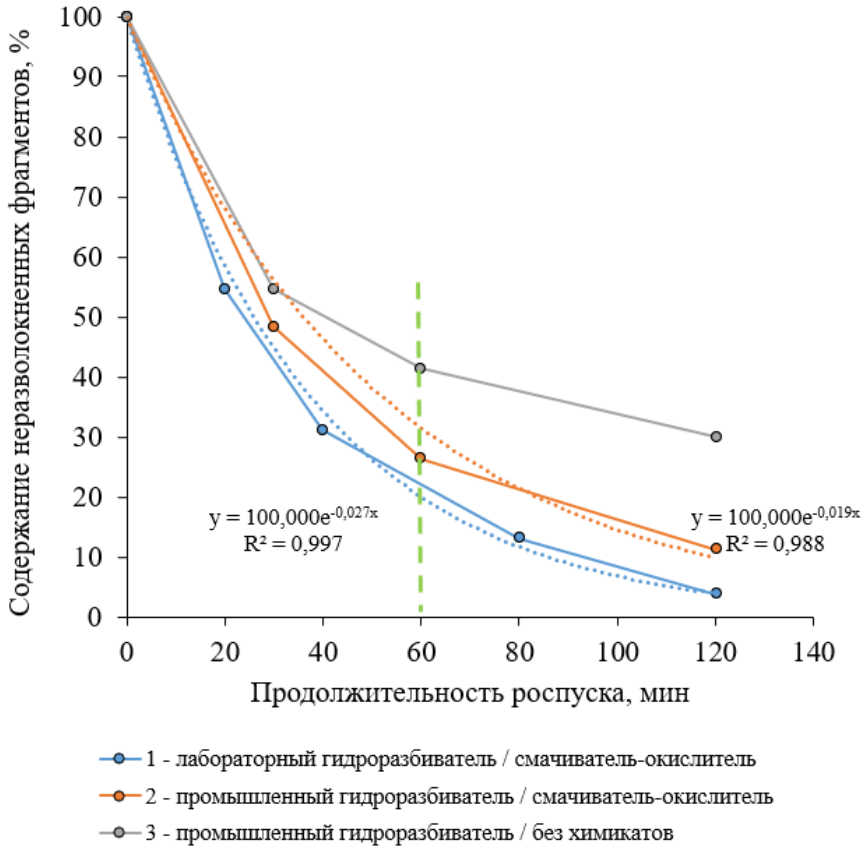


Рис. 3. Кривые роспуска жировлагостойкой бумаги в лабораторном и промышленном гидроразбивателе

Это хорошо согласуется с литературными данными [5, 6], которые также показывают, что процесс роспуска других видов макулатуры, в том числе влагопрочных, протекает в соответствии с кинетикой первого порядка. Во-вторых, использование системы «окислитель – смачиватель» в определенном температурно-щелочном режиме позволяет существенно интенсифицировать процесс роспуска отходов жировлагостойкой бумаги в реальных производственных условиях. Так, например, время роспуска до минимально приемлемого содержания неразволокненных фрагментов в бумажной массе (порядка 25–30 %) может быть сокращено приблизительно в 2,5 раза – с 2–2,5 часов до 50–60 мин. Визуальная оценка бумажной массы при этом показывает значительное уменьшение размеров остаточных неразволокненных фрагментов исходного бумажного сырья и отсутствие крупных фрагментов размером более 10…15 мм, которые могут забивать отверстия сита гидроразбивателя (d = 8…10 мм) и создавать проблемы при перекачивании бумажной массы на последующие стадии переработки.

Список литературы

1. Hubbe M.A., Pruszynski P. (2020). Greaseproof paper products: A review emphasizing ecofriendly approaches. *BioResources*, 2020, vol. 15, no 1, pp. 1978–2004. https://doi.org/10.15376/BIORES.15.1.1978-2004

2. Yang R., Luettgen C. Repulping of wet strength paper towel with potassium monopersulfate. TAPPI Journal, 2020, vol. 19, no 9, pp. 463–470. https://doi.org/10.32964/TJ19.9.463

3. Пенкин А.А., Казаков Я.В. Изменение структурно-морфологических свойств вторичного волокна из влагопрочного сырья при мягком размоле. Часть 1. Свойства волокон // Изв. вузов. Лесн. журн. 2022. № 5. С. 155–172.

4. Дулькин Д.А. Особенности разволокнения макулатуры и размол волокна с интенсификацией новым смачивателем // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. № 1. С. 20–23.

5. Vilaseca F., Puig J., Angels Pelach M., El Mansouri N.-E., Alcala M., Roux J.-C., Mutje P. Study and modeling of the disintegration kinetics of coated paper // *BioResources*, 2011, vol. 6, no 2, pp. 1659–1669. https://doi.org/10.15376/BIORES.6.2.1659-1669

6. Пенкин А.А. Рециклинг влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения. Ч. 1. Кинетика дезинтеграции вторичного сырья при роспуске // Химия растит. сырья. 2022. № 1. С. 355–365 https://doi.org/10.14258/jcprm.2022019893

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ХИТОЗАНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ГИДРОФОБНОСТИ БЕЛОЙ КРАФТ-БУМАГИ

А.В. Поташев, А.В. Гурьев
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Представлены результаты исследования гидрофобизирующих добавок химических продуктов на основе хитозана в качестве компонента для повышения и регулирования влагостойкости белой крафт-бумаги.

THE USE OF PRODUCTS BASED ON TECHNICAL CHITOSAN TO INCREASE THE HYDROPHOBICITY OF WHITE KRAFT PAPER

A.V. Potashev, A.V. Guriev
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

The results of the study of hydrophobic additives of chemical products based on chitosan as a component for increasing and regulating the moisture resistance of white kraft paper are presented

В настоящее время доля природных высокомолекулярных соединений в общем объеме потребления полимерных материалов благодаря присущему только им комплексу свойств непрерывно возрастает. И если без такого природного полисахарида как целлюлоза невозможно представить промышленность XX века, то материалом XXI века может стать хитин и его производные, так как это вторая после целлюлозы по распространенности в природе группа полисахаридов.

При этом хитин является структурным аналогом целлюлозы, полимерная цепь которого состоит из связанных гликозидной связью в положении 1,4 звеньев 2-ацетамидо-2-дезоксиглюкопиранозы. Продукт деацетилирования хитина – хитозан представляет собой перспективный продукт, который в настоящее время находит все более широкое применение в медицине, сельском хозяйстве, косметической промышленности [1], благодаря нетоксичноси, биосовместимости с тканями живых организмов, способности к биодеградации. Хитозан является мощным комплексообразователем. Однако крупномасштабное применение хитозана сдерживается недостаточным уровнем физико-механических свойств материалов на его основе. Следовательно, использование хитозана и продуктов на его основе в качестве добавки при изготовлении целлюлозно-бумажных материалов с повышенной гидрофобностью является актуальным направлением.

Ранее авторами подробно рассмотрена и исследована возможность применения продуктов на основе хитозана для придания барьерных свойств крафт-бумаге из небеленых полуфабрикатов [2].

Целью исследований является обоснование и разработка технологических решений, направленных на получение лабораторных образцов влагостойкой белой крафт-бумаги с использованием в качестве гидрофобизирующих добавок продуктов на основе технического хитозана.

Для моделирования композиции белой крафт-бумаги использованы образцы волокнистых полуфабрикатов – беленой лиственной и хвойной целлюлозы производства АО «Архангельский ЦБК».

Растворение образцов хитозана проводили в растворе уксусной кислоты концентрацией 1 % при постоянном перемешивании и нагревании на водяной бане до 80 °С. Предварительное набухание хитозана в воде позволяет сократить продолжительность его растворения.

В эксперименте использовали промышленный порошковый хитозан, со степенью дезацетилирования 85 % и молекулярной массой 200 кДа.

Принимая во внимание полученные ранее результаты для крафт-бумаги из небеленых целлюлозных полуфабрикатов [2], были реализованы подобные параметры режима получения лабораторных образцов влагостойкой белой крафт-бумаги, обеспечивающие получение продукта с максимальным уровнем гидрофобности и других характеристик. Было установлено, что расход хитозана в диапазоне от 1 до 1,25 % масс. при внесении его в композицию бумаги обеспечивал высокую эффективность снижения поверхностной впитываемости воды по Кобб$_{60}$ – до 26…29 г/м^2. Такое направленное влияние обусловлено взаимодействием между аминными группами хитозана и карбоксильными группами остаточного лигнина в небеленой целлюлозе с образованием ацетамидных связей.

Для оценки повышения степени гидрофобности и изменения физико-механических свойств белой крафт-бумаги в инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» САФУ были изготовлены лабораторные образцы массой 1 м^2 75 г. Композиция образцов включала от 0 до 20 % хвойной целлюлозы, степень помола массы составляла 30 °ШР. Результаты испытаний образцов представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Кроме того, на рис. 1 проиллюстрировано изменение впитываемости и качественное снижение смачиваемости (по растеканию капли воды в течение 30 с) для образцов белой крафт-бумаги с добавкой хитозана от 1 до 2 %.

Таблица 1. Характеристики лабораторных образцов белой крафт-бумаги

Расход, %	Характеристики образцов белой крафт-бумаги							
	Впитываемость по Кобб$_{30}$, г/м^2	ρ, г/см^3	*L*, м	П, кПа	S_t, кН/м	*TEA*, Дж/м^2	σ_p, МПа	ε_p, %
Композиция – 100 % лиственная целлюлоза								
0	> 90	0,83	7100	277	550	90	58,7	2,57
1,0	67	0,80	6900	273	480	80	54,7	2,44
1,25	68	0,81	6900	372	560	72	55,5	2,11
1,5	58	0,82	8600	337	530	137	71,0	3,30
2,0	25	0.78	10500	358	650	140	82,3	2.94
Композиция – 90 % лиственная и 10 % хвойная целлюлоза								
0	> 90	0.77	7500	279	560	68	57.9	2,18
1,0	72	0,83	7400	310	510	101	61,9	2,81
1,25	69	0,84	7800	305	500	120	65,3	3,18
1,5	60	0,80	7800	363	490	114	62,4	3,08
2,0	32	0,82	8600	369	490	154	70,5	3,69
Композиция – 80 % лиственная и 20 % хвойная целлюлоза								
0	> 90	0,84	7400	288	550	88	61,8	2,45
1,0	79	0,82	7500	275	460	96	61,3	2,72
1,25	72	0.78	8500	279	550	93	66,1	2.46
1,5	64	0,81	8800	362	560	133	71,5	3,15
2,0	38	0,78	8500	352	540	125	65,9	3,12

Применительно к лабораторным образцам беленой крафт-бумаги внесение в композицию хитозана в количестве, соответствующем диапазону расходов для небеленой крафт-бумаги (1,0 и 1,25 %), практически не влияет на физико-механические свойства, а поверхностную впитываемость воды снижает в среднем лишь на 30 % до уровня 65…70 г/м^2, причем по Кобб$_{30}$, т.е. при двукратном снижении времени контакта образца с водой при проведении анализа. Данный эффект снижения впитываемости и достигаемый при этом уровень гидрофобности для белой крафт-бумаги недостаточен в сравнении как с нормативными значениями, так и с запросами потребителей. Подобное отличие от результатов, установленных для небеленой крафт-бумаги, обусловлено отсутствием остаточного лигнина в структуре волокон беленой целлюлозы.

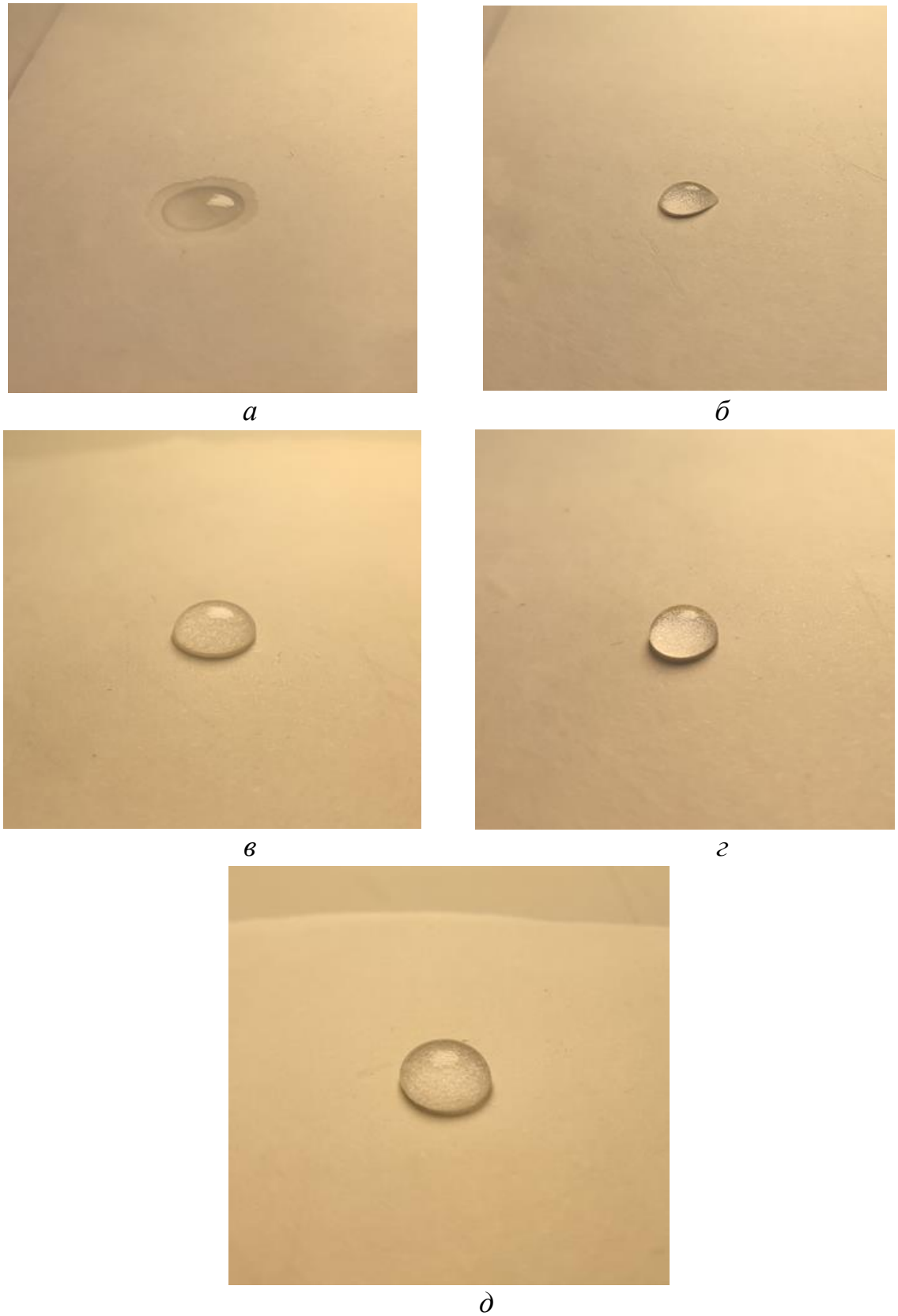


Рис. 1. Демонстрация изменения впитываемости белой крафт-бумаги с добавкой хитозана: *а* – без добавки; *б* – 1,0 %; *в* – 1,25 %; *г* – 1,5 %; *д* – 2,0 %

С учетом выявленного различия формирования свойств для небеленой и беленой крафт-бумаги для последней стала очевидной необходимость увеличения расхода хитозана до 1,5…2 % от массы волокна. Это привело к достижению максимального уровня комплекса упруго-пластических и прочностных свойств при одноосном статическом растяжении лабораторных образцов белой крафт-бумаги, а также к увеличению сопротивления продавливанию в среднем на 20…30 %. При этом необходимый уровень гидрофобности достигается только при максимально принятом в данном эксперименте расходе хитозана 2 %.

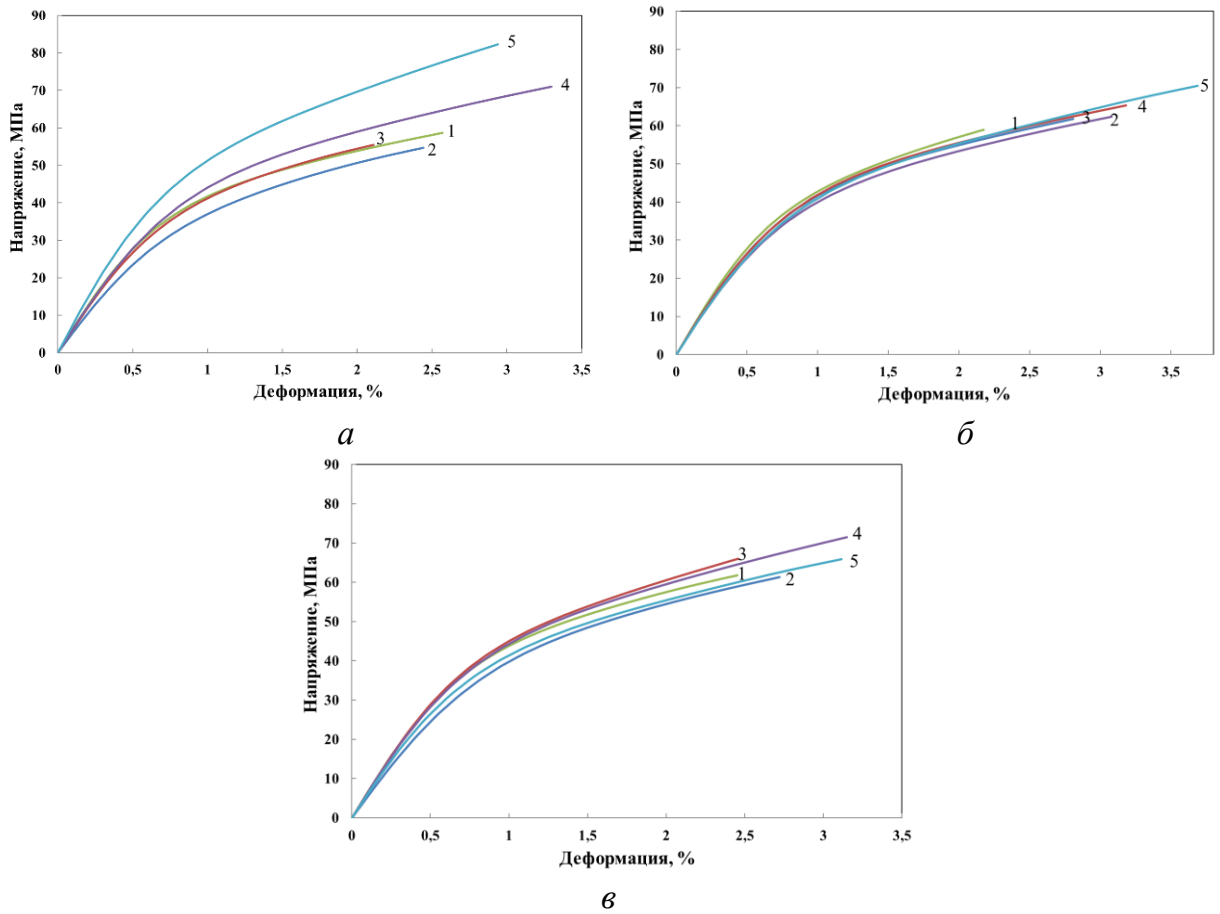


Рис. 2. Зависимости «σ–ε» при растяжении белой крафт-бумаги, содержащей лиственную беленую целлюлозу (*а* – 100 %; *б* – 90 %; *в* – 80 %) с добавкой хитозана: 1 – без добавки; 2 – 1,0 %; 3 – 1,25 %; 4 – 1,5 %; 5 – 2,0 %

Таким образом получение белой крафт-бумаги требует повышенного расхода продуктов на основе хитозана для достижения требуемого уровня гидрофобности по сравнению с бумагой из небелёных видов целлюлозы.

Эффект придания крафт-бумаге из беленых полуфабрикатов повышенной влагостойкости накапливается с увеличением количества хитозана

в композиции для всех соотношений волокон хвойной и лиственной целлюлозы в составе лабораторных образцов. При этом увеличение содержание хвойной целлюлозы в композиции бумаги снижает эффективность добавки хитозана при одном и том же его расходе на 7,0…15,0 %.

Работа выполнена при поддержке научно-образовательного центра мирового уровня «Российская Арктика: новые материалы, технологии и методы исследования».

Список литературы

1. Быкова В.М., Немцев С.В. Сырьевые источники и способы получения хитина и хитозана // В сб.: «Химия и технология полимеров». М.: Наука, 2002. Т. 1. С. 6–22.

2. Поташев А.В., Гурьев А.В., Медведев В.В. Использование продуктов на основе технического хитозана для повышения гидрофобности крафт-бумаги // Химия растительного сырья. 2023. № 1. С. 367–374.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА ИЗ СТЕБЛЕЙ ХЛОПЧАТНИКА ДЛЯ УПАКОВОЧНЫХ ВИДОВ БУМАГ

И.С. Содиков, Н.В. Щербак
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова (Россия)

В данной работе представлены результаты исследования по получению целлюлозы из стеблей хлопчатника и оценка возможности использования его в качестве сырья для производства картона и упаковочных видов бумаги.

PRODUCTION OF FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM COTTON STEMS FOR PACKAGING PAPER

I.S. Sodikov, N.V. Shcherbak
Northern (Arctic) Federal University, Russia

This paper presents the results of a study on the production of cellulose from cotton stalks and an assessment of the possibility of using it as a raw material to produce cardboard and packaging paper.

В условиях изменения климата и повышенного внимания к проблемам экологии, поиск новых источников волокнистого материала для производства картона становится особенно актуальным. В настоящее время в Узбекистане собирают в среднем 1,1-1,2 млн. тонн хлопка в год [1]. А остатки стеблей хлопчатника составляют огромный объем – около 20 млн. тонн в год, это говорит о его потенциале как волокнистого сырья для промышленной переработки. Использование стеблей хлопчатника предлагает экологически устойчивую альтернативу, так как они являются отходами после сбора хлопчатобумажной продукции и могут быть переработаны в полуфабрикаты для упаковочных видов бумаг [2, 3].

Исследование и разработка процесса получения волокнистого полуфабриката из стеблей хлопчатника имеет потенциал для улучшения качества получаемого картона и бумаги. Поиск новых методов обработки сырья, оптимизация технологического режима получения волокнистого полуфабриката из стеблей хлопчатника может стать основой для создания нового эффективного производства [4, 5].

В исследовании использовались предварительно разрубленные на куски стебли хлопчатника, страна произрастания Узбекистан, рис. 1,*а*. Для получения волокнистого полуфабриката был выбран режим сульфатной варки, адаптированный для не древесных растений с целью получения по-

луфабриката высокого выхода. Режим варки был принят следующий: гидромодуль 10, температура пропитки 110 °С; продолжительность пропитки – 25 мин; конечная температура варки – 155 С; продолжительность стоянки на конечной температуре – 35 мин; расход щелочи 12 %; в качестве варочного раствора использовался белый щелок (концентрация активной щелочи 96,1 г/л в ед. Na_2O). После варки масса подвергалась горячему размолу. Исходная степень помола составила 12 °ШР. Полученный полуфабрикат имел число каппа 99,6, выход 74,7 %. На рис. 1,б, в показаны фотографии образцов волокнистого полуфабриката, полученных в результате эксперимента.

а

б

в

Рис. 1. Образцы исходного сырья и волокнистого полуфабриката, *а* – одревесневшие стебли хлопчатника, *б* – целлюлоза, размолотая в ЦРА, *в* – целлюлоза после размола и промывки

Для размола образцов целлюлозы использовался центробежный размалывающий аппарат (ЦРА) мельницы "Йокро". Процесс размола проводился при концентрации 6 % до достижения степени помола 25 °ШР и 30 °ШР. Изготовление лабораторных образцов бумаги массой 80 г/м^2 осуществлялось на листоотливном аппарате "Рапид-Кеттен".

Физико-механические характеристики образцов с разными степенями помола представлены в табл. 1.

Полученная целлюлоза высокого выхода из стеблей хлопчатника имеет длину около 1 мм, при ширине 24,6 мкм, что сопоставимо с геометрическими размерами полуцеллюлозы, полученной из смеси лиственных пород древесины. Отмечено снижение длины волокна на 25 % при размоле до 25 °ШР. Изменение фракционного распределения длины волокна продемонстрировано на рис. 2.

Таблица 1. Прочностные характеристики

Наименование показателя	Степень помола, °ШР		
	12	25	30
Длина волокна, мм	1,04	0,76	0,74
Ширину волокна, мкм	24,6	23,7	23,4
Доля мелочи, %	2,6	5,4	5,8
Плотность, г/см^3	0,525	0,699	0,729
Толщина, мкм	190,6	113	107,2
Разрывная длина, м	2290	3780	4350
Сопротивление продавливанию, кПа	94	190	227
Сопротивление разрушающему усилию при сжатии кольца, Н	127	93	80
Сопротивление сжатию на коротком расстоянии, кН/м	2,32	2,4	2,43
Прочность при растяжении, кН/м	2,7	3,2	3,4
ТЕА, Дж/м^2	11,35	17,18	22,38
Удлинение, %	0,74	1,03	1,14

Размол закономерно привел к повышению плотности образцов по мере повышения степени помола, что в свою очередь наряду с разработкой волокна и его фибриллированием послужило повышением прочностных показателей и ухудшению жесткости, оцениваемой сжатием кольца. Общий уровень показателей удовлетворительный, что может быть обусловлено не высокими значениями средней длины волокна и сопоставим с показателями качества полуцеллюлозы из смеси лиственных пород древесины.

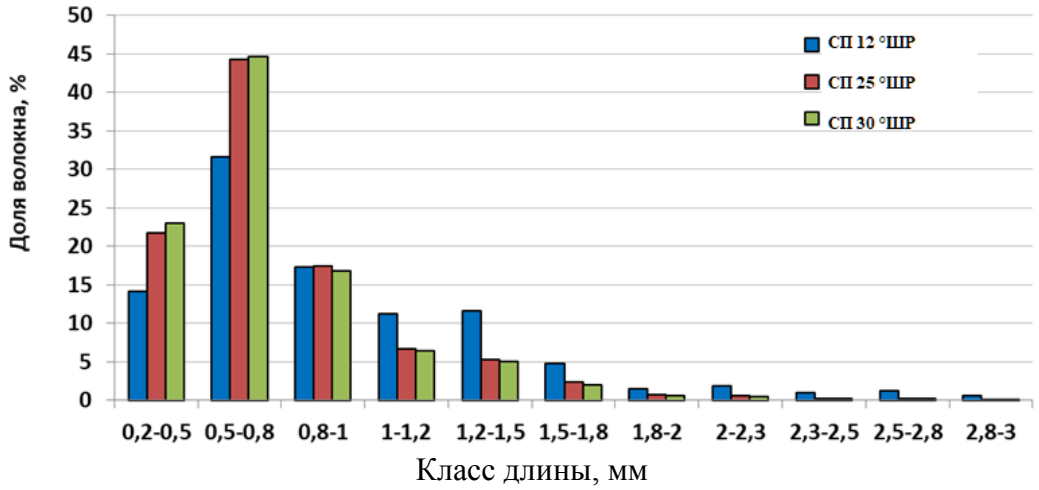


Рис 2. Влияние степени помола на фракционное распределение по длине волокна

Сравнивая уровень значений показателей с требованиями качества тароупаковочных видов картона разных производителей, видно, что полученные значения короткого сжатия и прочности при растяжении удовлетворяют требованиям. Разрушающее усилие при сжатии кольца находится на нижней границе нормы, а сопротивление продавливанию, уступает заявленным требованиям. Отметим, что образцы из 100 % целлюлозы стеблей хлопчатника не проклеены, т.е. прочность может вырасти после добавления в композицию проклеивающих веществ.

Исследование подтверждает перспективы использования целлюлозы, полученной из стеблей хлопчатника, для изготовления картона и упаковочных видов бумаги. Дальнейшие исследования и разработки в этой области имеют потенциал с целью получения разных видов волокнистых полуфабрикатов с повышенными показателями качества и оценки его использования в композиции разных видов бумаг и картона.

Список литературы

1. Мировые гиганты хлопководства. [Электронный ресурс] https://kun.uz/ru/news/2021/09/19/mirovyye-giganty-xlopkovodstva-kakoye-mesto-sredi-nix-zanimayet-uzbekistan.

2. Apte S.S., Pampapathi G. Potential utilization of cotton stalks for value-added products—A review. Industrial Crops and Products, 2018. P. 12–28.

3. Li X., Fan M., Zhang Y. Study on fiber characteristics and papermaking properties of different cotton stalk pulps. Cellulose, 2020. N27(6), P. 3483–3495.

4. Shukla M., Singh G., Kumar R. Cotton stalk: A novel lignocellulosic biomass for bioethanol production. Biofuels, 2020. N11(6), P.631–644.

5. Ocampo-Duque W., Durán-Rivera V., Gañán, P. Cotton stalk as raw material for sustainable biocomposites. Journal of Cleaner Production, 2021. N289, 125713.

ПОВТОРНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МАКУЛАТУРНОГО СЫРЬЯ НА БЕЗНОЖЕВОЙ УСТАНОВКЕ ТИПА «СТРУЯ-ПРЕГРАДА»

Е.А. Слизикова, В.И. Яровая, Р.А. Марченко, М.О. Еремеев
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф.Решетнева, Красноярск, Россия

В статье рассмотрены основные процессы подготовки вторсырья для включения ее в производство, основные причины понижения бумагообразующих показателей массы, а также влияние циклов обработки на фракционный состав макулатуры марки МС-8В и МС-1А с использованием установки безножевого размола типа «струя-преграда».

RECYCLING OF WASTE PAPER RAW MATERIALS ON A KNIFE-LESS INSTALLATION OF THE "JET-BARRIER" TYPE

E.A. Slizikova, V.I. Yarovaya, R.A. Marchenko, M.O. Eremeev
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

The article discusses the main processes of preparation of recyclables for its inclusion in production, the main reasons for the reduction of paper-forming mass indicators, as well as the effect of processing cycles on the fractional composition of waste paper of the MS-8B and MS-1A brands using a knife-free grinding unit of the "jet-barrier" type.

Современная целлюлозно-бумажная промышленность занимает важное место в мировом хозяйстве и характеризуется высокими темпами развития.

В России эта отрасль изначально возникла и развилась в Центральном районе, где было сосредоточено потребление готовой продукции и имелось необходимое текстильное сырье, из которого прежде делали бумагу. В дальнейшем технология изготовления бумаги изменилась, для нее стало использоваться преимущественно древесная масса и целлюлоза из хвойных и лиственных пород древесины, и ареал размещения отрасли сдвинулся к северу, в лесоизбыточные районы.

Это привело к тому, что вырубка с целью заготовки древесины приобрела массовый характер. Такое интенсивное и неразумное использование постепенно привело к тому, что лесной фонд начал истощаться, а экологическая обстановка ухудшаться.

По прогнозу WWF, к 2050 году мировая потребность в древесине увеличится в три раза [1], поэтому на сегодняшний день остро стоит вопрос необходимости сохранения лесных массивов и сокращении использования

деловой древесины. Для этого мы предлагаем использовать рециклинг вторичного волокнистого сырья, а именно бумажной макулатуры. Где рециклинг – разновидность переработки отходов, связанная с повторным использованием сырья по прямому назначению. Он подразумевает возврат сырья, прошедшего обработку, в производственный цикл.

Трудность технологии производства бумаги состоит в том, что древесное волокно является достаточно пластичным и влажным, бумага из него получается прочной и мягкой. А при переработке самой бумаги волокна целлюлозы в ней высушены, поэтому бумага получается низкого качества. Это оказывает большое влияние на товары, которые получают из переработанной макулатуры. В основном из такого сырья изготавливают туалетную бумагу, упаковочный картон и салфетки. Но даже при таком ограниченном производстве товаров из переработанной макулатуры можно значительно снизить расходы древесины.

Однако расширение оборота макулатуры сдерживается не только повышением требований к качеству готового продукта, но и снижением качественных характеристик вторичного волокна.

Процесс подготовки макулатурной массы (ММ) для производства, как показывает практика работы предприятий, включает в себя такие технологические операции как [2]:

1. Разволокнение макулатуры на пучки волокон и отдельные фрагменты с удалением из массы крупных посторонних включений.

2. Дополнительный роспуск фрагментов макулатуры и пучков волокон в массе на отдельные волокна, совмещенный очисткой ММ в циклонных очистителях от мелких тяжелых включений.

3. Удаление частиц краски, песчинок, клейких включений и т.д. посредством грубого и тонкого сортирования и очитки.

4. Фракционирование суспензии вторичных волокон по их размеру.

5. Размол макулатурной массы для обеспечения фибриллирования, пластификации, а также набухания вторичных волокон и обеспечения частичного восстановления бумагообразующих свойств.

В отличие от первичных волокнистых материалов, макулатурная масса, представляет собой многокомпонентную систему, которая характеризуется высокой неоднородностью и полидисперсностью. Поэтому необходимо бережно, с сохранением целостности волокон при минимальном измельчении осуществлять роспуск волокон.

Перечисленные выше технологические операции позволяют осуществлять подготовку ММ для получения бумажно-картонной продукции

различного назначения. Однако в результате влияния технологических стадий и процессов переработки картона и бумаги, в частности сушки и размола, физическая и химическая структура волокон испытывают необратимые изменения по сравнению с первичными волокнами, что является причиной ухудшения бумагообразующих свойств вторичного волокна [3]:

– понижение прочности определенных волокон, потеря гибкости;

– ороговение поверхности, которое приводит к частичной потере способности к образованию химических связей;

– снижение способности к набуханию;

– повышенная восприимчивость к измельчению;

– появление волокнистой мелочи, разорванных, раздавленных волокон с поперечными трещинами.

В работах Алашкевича Ю.Д., Марченко Р.А. [4] было выявлено, что безножевой размол оказывает более щадящее воздействие на вторичное волокно в процессе размола. В СибГУ им. М.Ф.Решетнева на кафедре Машин и аппаратов промышленных технологий разработана установка безножевого размола типа "струя-преграда".

Она доказала свою эффективность при работе с вторичным волокнистым сырьем. Это подало идею выяснить, сколько циклов обработки может быть проведено на этой установке для макулатурной массы, прежде чем она потеряет свои бумагообразующие и физико-механические свойства. Так как при традиционном ножевом способе размола, уже после пятого цикла обработки наблюдается значительное снижение физико-механических показателей, что не позволяет использовать данное сырье в дальнейшей переработке.

На данный момент продолжают проводиться исследования по рециклингу макулатурной массы на установке типа «струя-преграда».

Сырьем для проведения исследований являлась макулатура марки МС-8В – старые газеты и газетная бумага и марка МС-1А – отходы производства белой немелованной бумаги для письма, чертежей, рисования и печати (кроме газетной). В данной статье мы представляем промежуточные данные по фракционному составу и сопротивлению продавливанию, полученные в ходе научного исследования.

Фракционный состав является одним из важных качественных показателей волокнистой массы. В настоящее время фракционирование используют в качестве метода контроля качества массы. С его помощью мы можем увидеть полную картину о свойствах волокнистой массы, оценить влияние мелкой фракции на прочностные характеристики готовой продукции.

Таблица 1. Фракционный состав макулатурной массы марки МС-8В

Фракция	Номер цикла		
	1	3	5
Длинноволокнистая, %	71,6	51,8	51,2
Средневолокнистая, %	11,2	11,2	8,8
Коротковолокнистая, %	4,4	4,0	3,8
Унос, %	12,8	33	36,2

Таблица 2. Фракционный состав макулатурной массы марки МС-1А

Фракция	Номер цикла		
	1	3	5
Длинноволокнистая, %	75,0	63,4	57,8
Средневолокнистая, %	13,4	12,8	12,0
Коротковолокнистая, %	3,2	3,2	3,4
Унос, %	8,4	20,6	26,8

Из табл. 1 и 2 видно, что с увеличением количества циклов при фракционировании макулатурной массы независимо от марки макулатуры увеличивается унос волокна в сток. Также видим, что процентное содержание крупных волокон в массе сокращается.

С ростом числа циклов переработки макулатуры волокно становится более хрупким, а в результате многочисленных размолов, и поврежденным. Однако, даже при проведении пяти циклов обработки на безножевой установке типа «струя-преграда» бумагообразующие свойства массы находятся все еще на уровне достаточном, чтобы продолжить исследования с последующим увеличением циклов.

Также снижению бумагообразующих свойств макулатурных волокон способствуют и частицы, пассивные к образованию химических связей между волокнами (частицы наполнителя, технологические добавки, связующие, частицы типографской краски и т.д.). Связующие, используемые в композиции бумаги или картона, при повторной переработке макулатуры переходят в разряд «неактивных» компонентов, которые не способны образовывать связи с волокном и по своим свойствам близки к свойствам наполнителя. Часть этих компонентов не удаляется на стадиях подготовки макулатурной массы, а остается на целлюлозных волокнах, блокируя гидроксильные группы и тем самым снижая бумагообразующие свойства волокон.

Для оценки показателя сопротивления продавливанию из размолотой ММ были изготовлены отливки на листоотливном аппарате.

Данный показатель является одним из существенных показателей, характеризующих механическую прочность бумаги, и наиболее важен для бумаг, которые при использовании подвергаются частому изгибающему усилию, например, газетная, оберточная бумага и др.

На рис. 1 представлены данные по показателям сопротивления продавливанию макулатурной массы марок МС-8В и МС-1А.

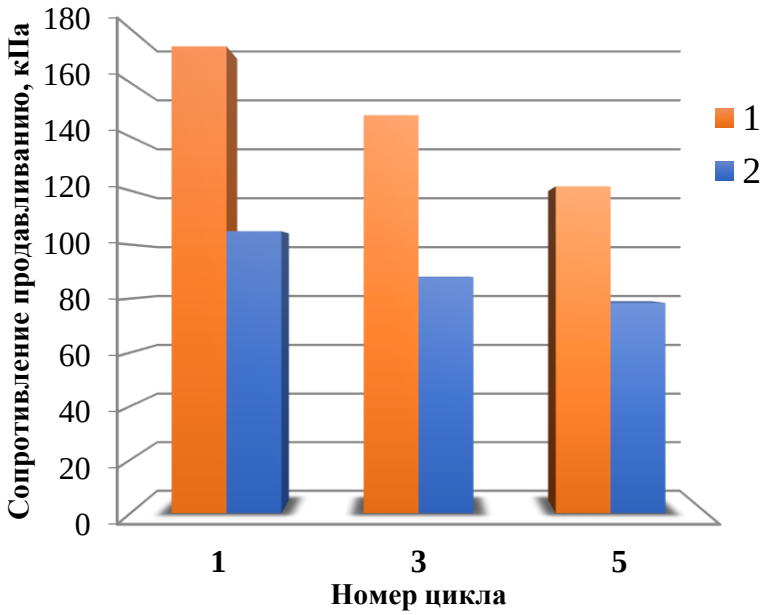


Рис. 1. Зависимость сопротивления продавливанию от номера цикла: 1 – макулатурное сырье марки МС-1; 2 – макулатурное сырье марки МС-8В

Как видно из графика, при цикличной переработке макулатуры показатели сопротивления продавливанию образцов падают.

Объясняется это не только ухудшением фракционного состава, но и более интенсивным повреждением при роспуске поверхности ороговевших в процессе сушки волокон, которое приводит к ослаблению образовавшихся межволоконных связей и уменьшению механического сцепления волокон.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что установка безножевого размола типа «струя-преграда» является эффективной и перспективной для дальнейших исследований, связанных с рециклингом макулатурного сырья различных марок.

Однако рециклинг макулатурной массы может привести к постепенному ухудшению бумагообразующих и физико-механических свойств. Поэтому сейчас важно изучать и внедрять новые технологии по переработке

макулатуры, которые будут способны сохранять бумагообразующие свойства конечной продукции. На данный момент согласно ГОСТ 8273-75 [5] такое вторичное волокно, прошедшее уже 5 циклов переработки может быть использовано в производстве оберточной бумаги в случае с обоими марками макулатурного сырья. С последующим ухудшением качественных показателей готовой продукции возможно применение его для производства санитарно-гигиенической бумаги.

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

Список литературы

1. Доклад Всемирного фонда дикой природы (WWF) «Живые леса» // Устойчивое лесопользование. 2012. № 3 (32).

2. Достал Д. Технология и оборудование для переработки макулатуры. / PAPCEL, 2004. 102 с.

3. Кулешов А.В., Смолин А.С. Бумагообразующие свойства вторичных растительных волокон // Химия растительного сырья. 2008. № 2. С. 109–112.

4. Марченко Р.А. Интенсификация безножевого размола волокнистых полуфабрикатов в целлюлозно-бумажном производстве: дис…канд. техн. наук. / Марченко Роман Александрович // Красноярск, 2016. 161 с.

5. ГОСТ 8273–75. Бумага оберточная. Технические условия – введ. 01.01.1976 г. Москва. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200018137

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ БИОРЕФАЙНИНГА ЛИСТВЕННИЦЫ И ОСИНЫ КАК ВАЖНЫЕ ШАГИ НА ПУТИ К УГЛЕРОДНОЙ НЕЙТРАЛЬНОСТИ РОССИЙСКОГО ЛПК

Э.Л. Аким[1], О.В. Рыбников[2], А.А. Пекарец[3], О.В. Федорова[1], Л.Г. Махотина[1], П.В. Луканин[1], С.З. Роговина[4], А.А. Берлин[4]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия.
[2]ОАО Светогорский ЦБК, Светогорск, Россия.
[3]ООО «Лесная технологическая компания», поселок Качуг, Иркутская область.
[4]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия.

Рассмотрены фундаментальные и прикладные результаты ряда выполненных и реализованных проектов Кафедры технологии целлюлозы и композиционных материалов ВШТЭ СПбГУПТД, являющихся важными шагами на пути к углеродной нейтральности российского ЛПК.

INNOVATIVE LARCH AND ASPEN BIOREFINING TECHNOLOGIES AS IMPORTANT STEPS TOWARDS CARBON NEUTRALITY OF THE RUSSIAN FOREST SECTOR

E.L. Akim[1], O.V. Rybnikov[2], A.A. Pekarets[3], O.V. Fedorova[1], L.G. Makhotina[1], P.V. Lukanin[1], S.Z. Rogovina[4], A.A. Berlin[4]

[1]St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia.
[2]LCC Svetogorsk Pulp and Paper Mill, Svetogorsk, Russia
[3]Forest Technology Company LLC, Kachug village, Irkutsk region, Russia
[4]Federal Research Center for Chemical Physics. N. N. Semyonov, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

The fundamental and applied results of a number of completed and implemented projects of the Department of Technology of Cellulose and Composite Materials of the HSTE, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, which are important steps towards carbon neutrality of the Russian Forest Sector, are considered.

За последние годы Кафедра технологии целлюлозы и композиционных материалов Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД выполнила и реализовала ряд проектов по биорефайнингу лиственницы и осины, являющихся важными шагами на пути к углеродной нейтральности российского ЛПК. Это - прежде всего, инновационные технологии:

- биорефайнинга лиственницы, легшие в основу Проекта «Лиственница» (по Постановлению Правительства РФ №218);

-твердого биотоплива третьего поколения;

- биорефайнинга осины, легшие в основу ряда технологий на Светогорском ЦБК, включая создание принципиально-нового вида офисной бумаги – Бумаги «Эко»;

-по созданию новых видов биоразлагаемой упаковки в рамках Программы «Приоритет 2030».

Подведем некоторые промышленные итоги этих работ, а также остановимся на фундаментальных основах новых технологий.

В 2021 году ООО «Инконалт К» выпустило книгу [1] «От идеи к реализации. Постановление Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 года №218». (ООО «Инконалт К» осуществляла сопровождение разработок в сфере научных исследований, инноваций и новых технологий по Постановлению № 218; поэтому эту книгу можно рассматривать как официальные итоги работ, выполненных Университетами по данному Постановлению). Среди 362 проектов, выполненных в рамках 1-12 очередей по Постановлению Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 года №218, именно проект «Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины лиственницы (с выводом на мировые рынки нового вида товарной целлюлозы)» (Проект «Лиственница») первым подробно описан на стр. 26-31 данной книги. Проект «Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины лиственницы (с выводом на мировые рынки нового вида товарной целлюлозы)», Предприятие – АО «Группа «Илим»; Исполнитель НИОТКР – Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД; Начало реализации проекта – 2010; Субсидия (млн руб.) - 144,2; Собственные средства (млн руб.) – 178,5 на момент начала коммерциализации (2014 г.).

В последние годы спрос на целлюлозно-бумажную продукцию в мире показывает устойчивый рост. С развитием рынка онлайн-продаж и глобального тренда на экологичность потребления во всем мире наблюдается рост спроса на картонно-бумажную упаковку. Одна из крупнейших в этой сфере Группа «Илим» занимает 3 место в Европе и 10 место в мире по производству товарной целлюлозы. По итогам 2020 года Группа «Илим» выпустила 2,2 млн тонн целлюлозы и 967 тысяч тонн упаковочных материалов; фактический объем продаж новой продукции составил 61,5 млрд рублей. С учетом растущего спроса на упаковочную продукцию на внутреннем и внешнем рынках Группа «Илим» намерена активно расширять производство картона и упаковочных материалов. Амбициозные задачи требуют инновационных решений, включая использование основного древесного сырья Сибири

и Дальнего Востока – древесины лиственницы. Как известно, 25…30 % мировой лиственницы растет в Сибири. Но ее сложно перерабатывать, как отдельно, так и вместе с другими породами – из-за особенностей строения и свойств древесины.

Группа «Илим» занималась вопросом освоения лиственницы в промышленных целях на протяжении 25 лет, специфические особенности лиственничной древесины ограничивали ее использование при варке до 10…15 %. Совместный проект Группы «Илим» и ВШТЭ СП6ГУГГД, реализованный в рамках исполнения постановления Правительства РФ №218 в период 2010-2014 гг., позволил создать промышленную технологию получения качественной целлюлозы из лиственницы и ее смесей с другими породами. Использование лиственницы для этих целей прежде было неэффективным; она имеет высокую плотность и содержит значительное количество гемицеллюлозы – арабиногалактана, которое затрудняет технологический процесс. В ходе проекта впервые в мире было установлено, что арабиногалактан содержится в лиственнице не в чистом виде, а в виде его комплекса с водой. Было установлено также, что комплекс «АГ-вода» является эвтектическим низкотемпературным пластификатором древесины. Было установлено также, что данный комплекс может быть удален из древесины в полимерной форме.

Эти открытия позволили создать новую технологию переработки древесины хвойных пород. В мае 2011-го в филиале Группы «Илим» в Братске успешно прошла пробная варка целлюлозы из лиственницы по новой технологии. Она оказалась экологичной и экономически выгодной. Затем было запущено производство с использованием котлов непрерывного действия, появилась площадка по производству хвойной целлюлозы в Братске. Разработка новой технологии стала настоящим прорывом в отрасли. Созданные в рамках сотрудничества Группы «Илим» и СПбГУПТД способы получения целлюлозы не имеют мировых аналогов и защищены 19 патентами. Реальные объемы продаж новой продукции значительно превысили прогнозные. В 2014 году, когда начался этап коммерциализации проекта, при запланированных 1102 млн рублей продаж фактический показатель составил 2 620,8 млн рублей. В 2017 году при плане продаж на уровне 12672 млн рублей фактический объем достиг 61 513 млн рублей. Сегодня «Илим» поставляет целлюлозу из лиственницы как отечественным предприятиям, так и на экспорт – в Китай, Японию, Швейцарию и ряд других стран. Сотрудники Группы «ИЛИМ» принимали активное участие в учебном процессе: читали лекции студентам старших курсов, магистрам и аспирантам, профессорско-

преподавательскому составу СПбГУПТД. В 2011 году в СПбГУПТД состоялось открытие комплекса лабораторий для проведения исследований, оснащенных, благодаря субсидии, самым современным оборудованием.

ЕЭК ООН в 2012 г. выпустила отдельную книгу [2], по проекту «Лиственница». Во вступительном слове Свен Алкалай, Исполнительный секретарь ЕЭК ООН, писал: «Настоящая публикация рассматривает новый подход к комплексной переработке биомассы лиственницы в качестве примера инновационной разработки. ЕЭК ООН выявляет и изучает лучшие практики внедрения новых технологий и инновационных решений. Совместная работа ОАО Группы «Илим» и Университета является первым примером государственно-частного партнерства в области производства целлюлозы и бумаги в Российской Федерации».

В сентябре 2023 года Группа «Илим» готовится ввести в эксплуатацию целлюлозно-картонный комбинат (ЦКК) в Усть-Илимске Иркутской области. Объем инвестиций в строительство составил 93 млрд. руб. После выхода ЦКК на проектную мощность 600 тыс. т крафтлайнера в год, общий годовой объем производства «Илима» достигнет 4,3 млн т.

На основе переработки опилок лиственницы нами разработана и внедрена новая технология производства целлюлозных композитов энергетического назначения – древесных брикетов плотностью до 1300-1320 кг/м^3. Россия в 2021 г. экспортировала 2,3 млн тонн пеллет и брикетов. Технология основана на направленном изменении релаксационного состояния полимерных компонентов древесины на основных стадиях производства [3, 4]. Переход на энергосберегающую технологию осуществляется за счет хрупкого разрушения опилок, высушенных в аэродинамических условиях практически до нулевой влажности, и их диспергирования - превращения в порошкообразный материал. Экструдируемость порошка обеспечивается последующим увлажнением паром. Аномалию кажущейся вязкости древесной системы в экструдере обеспечивается совместным действием паров воды, газообразных продуктов пиролиза, а также температурных и сдвиговых напряжений. В результате прессования получают древесные брикеты плотностью до 1300-1320 кг/м^3. Обладая высокой плотностью, эти брикеты в процессе производства могут подвергаться торрефикации и карбонизации с образованием высококалорийных гидрофобных продуктов – торрефицированных брикетов (ТБ) и карбонизированных брикетов (КБ), пригодных как для сжигания, так и для депонирования углерода [1, 2]. При этом в состав брикетов вместе с древесными отходами могут входить и сульфатный лигнин, и отходы синтетических полимеров, и солома риса. В настоящее время в России успешно работают 5 линий по производству древесно-угольных

брикетов. Первая линия запущена 01 июля 2015 года. Производительность линии 60-75 т/сут. Работает на смешанных опилках (свежих и хранящихся на отвалах). В прошлом, 2022 году в Риге, Латвия, открылся цех по производству оборудования. Производительность цеха 10-15 линий/год. Древесные брикеты высокой плотности, торрефицированные и карбонизированные брикеты и пеллеты фактически являются биотопливом третьего поколения. На наш взгляд, разработанная нами технология – торрефикации рисовой соломы, с последующим сжиганием в котлах с кипящим слоем, представляет большой интерес для Индии, в которой, после уборки риса в некоторых штатах образуется около 30 млн т растительных остатков, из них 19 млн т в Пенджабе. Почти половина из них сжигается на полях, создавая огромную экологическую проблему [5]. Центральное правительство Индии намерено продвигать использование зеленого топлива для уменьшения загрязнения окружающей среды.

Необходимая и достаточная белизна офисной бумаги.

На протяжении десятилетий экологические движения по всему миру требовали снизить белизну копировальной бумаги до уровня, необходимого и достаточного для того, чтобы она функционировала как средство хранения информации. Большинству пользователей этой бумаги подойдет существенно более низкий уровень, так как жизненный цикл многих видов бюрократической документации (квитанции, счета, справки и т.д.) очень короткий, и чем дешевле они стоят, тем лучше. Чрезмерная белизна бумаги с оптическими отбеливателями даже вредна для глаз человека (по санитарным нормам ISO белизна школьных тетрадей не должна превышать 80). Стандарт белизны бумаги класса С в США до середины 2000-х годов составлял 84. Зимой 2022 года в связи с санкционной политикой ряд стран прекратили импорт белой бумаги в РФ, а некоторые иностранные производители объявили о прекращении поставок химикатов, в том числе используемых для отбелки целлюлозы. Базируясь на ранее проведенных Кафедрой ТЦКМ и Светогорским ЦБК совместных научно-исследовательских работах по биорефайнингу осины и поэтапной эколого-технологической реконструкции ЦБК, в кратчайшие сроки (всего за несколько дней) был решен ряд сложных технологических задач и запущено производство эко-бумаги TCF с использованием частично беленой лиственной целлюлозы, БХТММ и минеральных наполнителей. Качество такой бумаги соответствует всем требованиям, предъявляемым к офисным бумагам. Создана и запущена в производство принципиально новая марка офисной бумаги – копировальная бумага ЭКО, не содержащая в своем составе хвойной беленой целлюлозы. Разработана и внедрена в промышленном масштабе технология TCF-отбелки

для новой копировальной бумаги ЭКО, состоящей из лиственной целлюлозы (после щелочно-кислородной обработки) и беленой осиновой БХТММ. Это позволило решить важнейшие социальные задачи по обеспечению бесперебойной работы системообразующего предприятия, а также выполнить Государственную задачу по своевременному проведению ЕГЭ 2022 года в России. Изменение № 1 к ГОСТ Р 57641-2017 «Бумага ксерографическая для оргтехники. Общая спецификация» была разработана для нового продукта. Увеличено количество марок ксерографической бумаги (с трех до четырех) за счет введения новой марки «С», применение которой соответствует действующей редакции ГОСТ Р 57641-2017. Это открывает возможность продвигать этот сорт бумаги для государственных закупок. В 2022 году произведено более 100 000 тонн бумаги ЭКО; она рекомендована для государственных и муниципальных закупок [6]. Эксплуатационные свойства бумаги ECO соответствуют всем требованиям к копировальной бумаге класса С, а эластичность и релаксационные свойства соответствуют требованиям ко всем сортам копировальной бумаги. Это позволяет использовать бумагу ECO во всех типах принтеров. Углеродный след новой копировальной бумаги ЭКО примерно в 1,2…1,5 раза ниже по сравнению с марками А и В. Переход на производство новой офисной бумаги ЭКО резко снижает воздействие предприятия на окружающую среду.

Работа выполнена в рамках Программы «Приоритет 2030».

Список литературы

1. От идеи к реализации. Постановление Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 года №218. ООО «Инконалт К». 2021. 168 с.

2. Инновационные технологии в российском лесном секторе. Путь к «зеленой» экономике. ООН. Нью-Йорк и Женева. 2012. 154 с.

3. Akim E.L., Pekaretz A.A., Rogovina S.Z., Berlin A.A. Relaxation state of wood and obtaining cellulose composites for energy purposes: wood briquettes and pellets // Polymer. ser. D. 2021. Vol. 14. No. 1. P. 102–105.

4. Патент RU 2596683; Патент RU2628602; Патент RU2653513; Патент RU2678089; Патент RU27855349 (2022).

5. CPCB plans to subsidise pellet manufacturing for green fuel. [Электронный ресурс]: Режим доступа: https://energy.economic_times.Indiatimes.com /news/coal/cpcb-plans-to-subsidise-pellet-manufacturing-for-green-fuel/94749466? redirect =1 Загл. с экрана.

6. РАОБумпром. Президент России поручил принять меры, предусматривающие увеличение закупки небеленой офисной бумаги для обеспечения государственных и муниципальных нужд. [Электронный ресурс] Режим доступа: https://Бумпром.ру/. Загл. с экрана. Дата обращения 24.03.2023.

АДГЕЗИЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СУБЕРИНА

Э.И. Бобожонов, С.С. Мандыбура, Н.Н. Мамуров, С.И. Третьяков, Я.В. Казаков
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Показано определяющее влияние компонентного состава полимерного композита на прочностные характеристики клеевого шва, в частности на адгезию. Рассмотрен многофакторный планированный эксперимент.

ADHESION OF A COMPOSITE BASED ON SUBERIN

E.I. Bobozhonov, S.S. Mandybura, N.N. Mamurov, S.I. Tretyakov, Ya.V. Kazakov
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The determining influence of the component composition of the polymer composite on the strength characteristics of the adhesive joint, in particular on adhesion, is shown. A multifactorial planned experiment is considered.

Адгезионные свойства материалов играют важную роль во многих областях науки и техники. Исследование адгезии позволяет более глубоко понимать процессы сцепления материалов, а также повышать качество конечного продукта за счет оптимизации используемых материалов и технологий [1].

Среди различных материалов, широко применяемых в инженерной практике, особое место занимают композиты, природные полимеры. В данной статье будет рассмотрено исследование адгезионных свойств суберина и композита на его основе.

Суберин – это натуральный полимер, который получают из коры дерева. Этот материал обладает рядом уникальных свойств, которые делают его идеальным для использования в качестве компонента различных материалов [2].

Суберин может использоваться для создания покрытий. Такие покрытия могут применяться в качестве защиты от коррозии металлических поверхностей или для придания декоративных свойств различным поверхностям. Композит на основе суберина обладает высоким уровнем прочности и стойкости к воздействию окружающей среды. Благодаря этому он может быть использован для создания различных изделий – от автомобильных деталей до элементов строительных конструкций.

В исследовании адгезионных свойств суберина и композита на его основе был применен многофакторный планированный эксперимент, который является эффективным инструментом для изучения влияния нескольких

факторов на характеристики материала. Для исследования применяли суберин из березовой коры, полученный на лабораторной установке с СВЧ-полем [3].

На основе суберина создан полимерный композит, в состав которого входит желатиновый клей и скипидар. Для исследования адгезионных свойств композита провели многофакторный эксперимент. Адгезию определяли по напряжению при разрыве. Многофакторный планированный эксперимент имеет решающее значение, поскольку он гарантирует, что эксперимент структурирован таким образом, что позволяет получать точные и надежные результаты [4]. В ходе эксперимента варьировали следующие факторы: содержание желатина и глицерина в клее и долю клея в композите (табл.1). Для достижения гидрофобности композита в него добавляли скипидар.

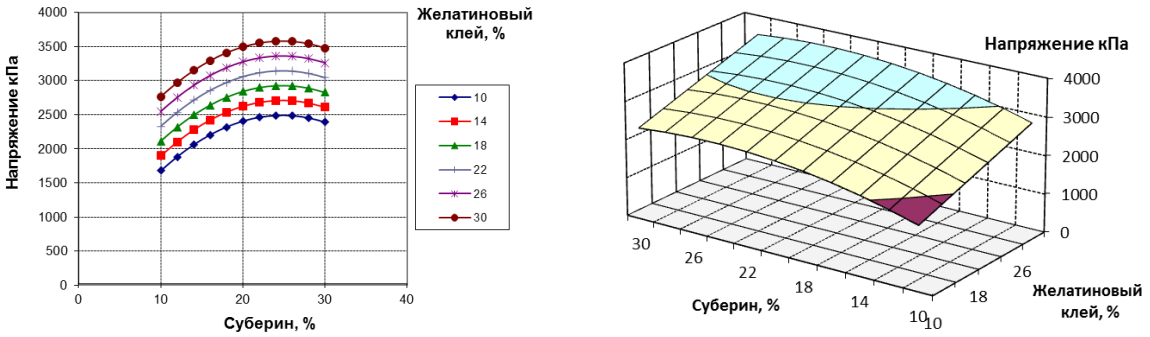
Таблица 1. Значение и интервалы варьирования состава композита

Входные параметры	Значения факторов			Нулевой уровень	Шаг Варьирования	Звездное плечо
	–1	0	+1			
x_1 – Суберин, %	10	20	30	20	10	20
x_2 – Желатин, %	10	20	30	20	10	20
x_3 – Глицерин, %	10	20	30	20	10	20
x_4 – Скипидар, %	10	20	30	20	10	20

Результаты проведенного в соответствии с выше представленной схемой факторного эксперимента использовали для расчета коэффициентов уравнения регрессии, связывающего значения выходного параметра - усилия на разрушение клея на поверхности деревянной пластины. Получили уравнение регрессии для зависимости напряжения на разрыв от состава композита в кодированных значениях:

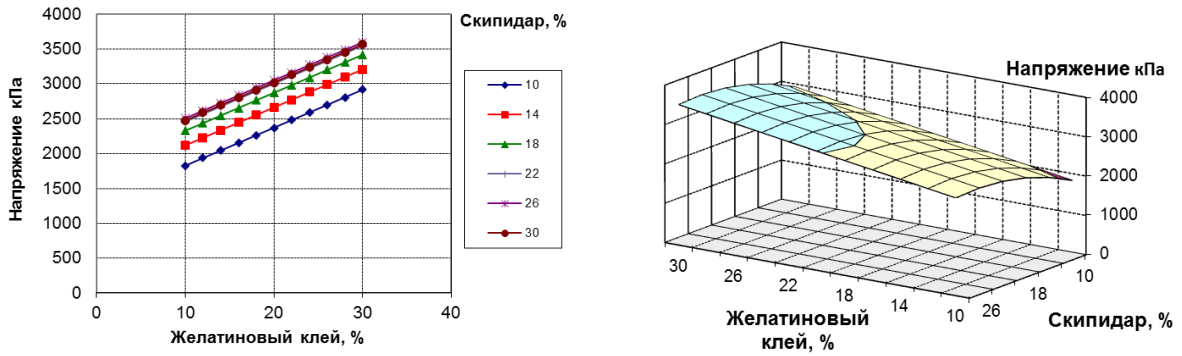
$$Y = 29502 + 356{,}1x_1 + 544{,}6x_2 + 636{,}3x_3 + 324{,}4x_4 - 371{,}6x_1^2 - 251{,}6x_4^2 + 386{,}8x_1x_3 - 124{,}7x_3x_4$$

По полученной модели построены поверхности отклика для адгезии, оцениваемой усилием при разрыве склеенных пластин, в натуральных значениях входных параметров (рис. 1-3).



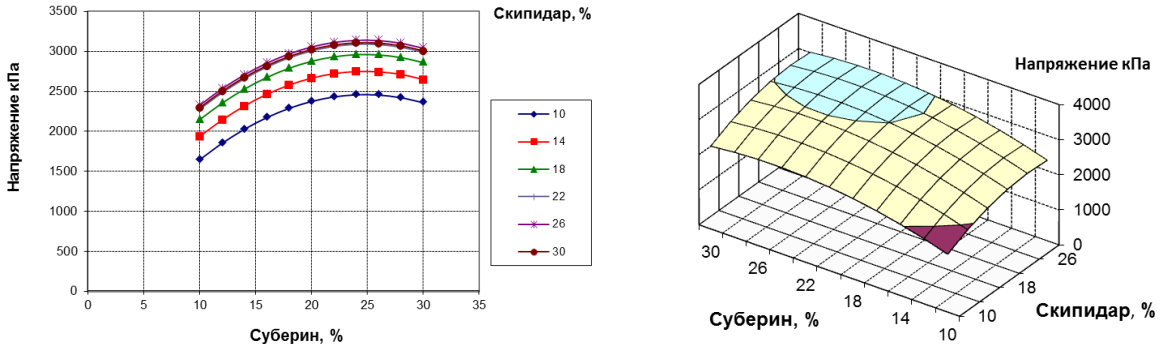
а *б*

Рис. 1. Зависимости разрушающего напряжения от концентрации компонентов:
а – график зависимости напряжения от концентрации суберина и желатина;
б – поверхностный отклик



а *б*

Рис. 2. Зависимости разрушающего напряжения от концентрации компонентов:
а – зависимость напряжения от концентрации желатина и скипидара;
б – поверхность отклика



а *б*

Рис. 3. Зависимости разрушающего напряжения от концентрации компонентов:
а – зависимость напряжения от концентрации суберина и скипидара;
б – поверхность отклика

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации суберина и желатина напряжение, необходимое для разрыва склеенных деревянных пластин, растет и наибольшее напряжение достигается при концентрации суберина 25 %.

Из рис. 2 и 3 следует, что с увеличением концентрации желатина и скипидара напряжение разрыва также растет, максимальное напряжение достигается при концентрации желатина 30 %. Добавка скипидара не снижает адгезию композита на поверхности деревянной пластины.

Для оценки эффективности применения суберинового композита в качестве покрытия деревянных поверхностей необходимо выполнить исследования по его износостойкости.

Список литературы

1. Бобожонов Э.И., Мамуров Н.Н. Планированный эксперимент при исследовании адгезии суберинового композита // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых ученых – 2023: сборник матер. конфер.: в 2-х томах. Архангельск: ИД САФУ, 2023. Т. 2. 818 с.

2. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И., Фалева А.В. Анализ продуктов экстракции и водно-щелочного гидролиза технической березовой коры под действием ЭМП СВЧ // Химия растительного сырья, 2022. № 1. С. 169–177.

3. Безумова А.В., Третьяков С.И., Кутакова Н.А., Коптелова Е.Н. Извлечение субериновых кислот из бересты при воздействии СВЧ-поля // Химия растительного сырья, 2017. № 1. С. 21–28.

4. Богданович Н.И. Планирование эксперимента в примерах и расчетах: учеб. пособ.; Сев. (Аркт.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова /Н.И. Богданович, Л.Н. Кузнецова, С.И. Третьяков, В.И. Жабин. Архангельск: С(А)ФУ, 2010. 126 с.

ИННОВАЦИОННЫЕ АЭРОГЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОРСКИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

О.С. Бровко, Н.А. Горшкова, И.А. Паламарчук, А.Д. Ивахнов, К.Г. Боголицын
Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова РАН, Архангельск, Россия

В последние годы появилось много сообщений о разработке и использовании нового класса инновационных материалов – аэрогелей различного состава. В работе показана возможность использования органических аэрогельных материалов на основе интерполимерного комплекса альгинат натрия-хитозан в области биомедицины, в частности, в качестве матриц-носителей активных веществ на примере усниновой кислоты.

INNOVATIVE AEROGELS BASED ON MARINE POLYSACCHARIDES

O.S. Brovko, N.A. Gorshkova, I.A. Palamarchuk, A.D. Ivakhnov, K.G. Bogolitsyn
N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia

In recent years, there have been many reports about the development and use of the new class of innovative materials – aerogels of various compositions. The paper shows the possibility of using organic aerogel materials based on the sodium alginate-chitosan interpolymer complex in the field of biomedicine, in particular, as matrix carriers of active substances on the example of usnic acid.

Важным направлением современной биомедицины является разработка инновационных материалов (лекарственных форм), способных усиливать эффективность действие и биодоступность импрегнированных лекарственных средств. Значительное внимание в этой области уделяется полимерным носителям, способным обеспечивать адресную доставку, защиту и пролонгированное высвобождение лекарственных и биологически активных соединений. Биосовместимость и способность к биодеградации являются основными требованиями, которые предъявляются к полимерным носителям при их использовании в биомедицинских целях [1]. Органические аэрогели на основе природных полисахаридов, как правило, обладают вышеперечисленными свойствами [2]. Благодаря большой площади удельной поверхности и высокой пористости они имеют высокий потенциал для использования в качестве носителей лекарственных веществ. При этом, изменяя композицию, из которых выстраивается структурная матрица аэрогеля, можно менять его селективность для адсорбции различных веществ. Среди полимеров, удовлетворяющих этим требованиям, можно выделить морские

полисахариды (ПС) и комплексы на их основе. Наиболее изученными и перспективными среди морских ПС для применения в биомедицине являются альгинат натрия (АЛ) и хитозан (ХТ). Источниками этих морских ПС служит природное быстро возобновляемое сырье, в частности, бурые водоросли используют для выделения АЛ, а ракообразные (крабы, креветки, крили и т.д.) – для получения ХТ. Оба этих ПС обладают уникальными свойствами: биосовместимостью, биоразлагаемостью, отсутствием токсичности, широким спектром биологической активности, антимикробными и гемостатическими свойствами.

Цель работы − получение пористых материалов на основе интерполимерного комплекса альгинат натрия-хитозан и оценка возможности применения полученных материалов в качестве носителей активных веществ.

Наличие полярных групп ионного и неионного характера в макромолекулах АЛ и ХТ способствует формированию интерполимерного комплекса (ИПК) в общем растворителе в результате образования межмолекулярных ионных, водородных связей и дисперсионных взаимодействий [3-5]. При стехиометрическом соотношении АЛ и ХТ образуется нерастворимый ИПК в виде гидрогеля. Для сохранения пористой структуры материала удаление растворителя из структуры гелей проводили в токе сверхкритического CO_2 после предварительной замены водной фазы в структуре гидрогеля ИПК ацетоном. Методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что полученный аэрогель характеризуются развитой мезопористой структурой: площадь удельной поверхности образца составляет 260 $м^2/г$, общий объем пор – 1,06 $см^3/г$, объем мезопор – 1,03 $см^3/г$, средний размер пор – 16,3 нм.

Известно, что диффузионно-транспортные свойства носителей лекарственных препаратов определяются характеристиками набухания во внешней среде. Влагопоглощение аэрогеля изучали гравиметрическим методом в дистиллированной воде. Благодаря развитой мезопористой структуре и полиэлектролитной природе полученный аэрогель способен удерживать до 45 г/г жидкости при сохранении формы (рис. 1), что позволяет отнести полученные материалы к суперадсорбентам.

Как было отмечено выше, главная задача настоящей работы заключалась в оценке способности синтезированных аэрогелей к высвобождению активных веществ. В качестве биологически активного вещества использовали усниновую кислоту (УК) – антибиотик фенольной природы, обладаю-

щий бактериостатическим и бактерицидным действием относительно грамположительных бактерий и бактерий, устойчивых к действию антибиотиков.

а *б*

Рис. 1. Фотографии образца аэрогеля АЛ-ХТ в процессе набухания:
а – до набухания, *б* – через 5 ч.

Введение УК в матрицу материала проводили в статических условиях путем его погружения в спиртовой раствор УК с последующим выдерживанием в течение 5 ч при 20 °С. Экспериментальный профиль высвобождения УК из матрицы аэрогеля в забуференном фосфатом физиологическом растворе при pH 7,1, моделирующем раневую среду, представлен на рис. 2.

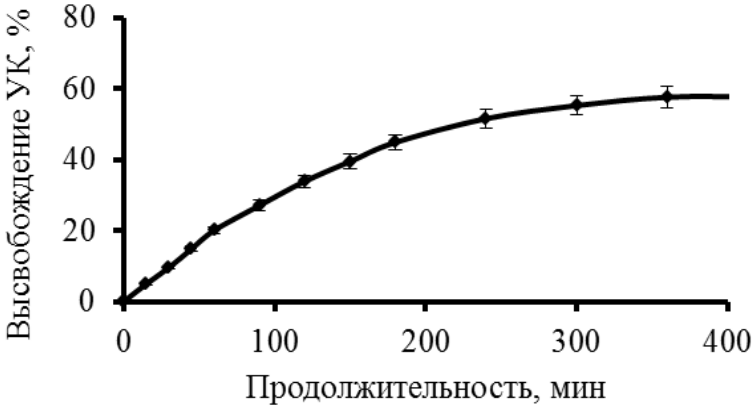


Рис. 2. Высвобождение УК из аэрогеля АЛNa-ХТ

Кинетика высвобождения УК имеет долговременный пролонгированный характер с постепенным выходом активного вещества. В течение 5 часов происходит медленное высвобождение УК из матрицы аэрогеля, при этом максимальное высвобождение УК составляло 60 % от количества за-

груженной в матрицу материала УК, что обусловлено особенностями пористой структуры носителей. Такая продолжительность высвобождения позволяет равномерно доставлять введенное в матрицу аэрогеля активное вещество к целевой мишени и открывает перспективы использования полученных материалов в качестве основы для создания раневых покрытий.

Исследования проведены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-10021).

Список литературы

1. Валуев И.Л., Обыденнова И.В., Сытов Г.А., Валуев Л.И., Платэ Н.А. pH- и термочувствительные полимерные носители биологически активных соединений // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2005. Т. 47. С. 716–719.

2. Легонькова О.А., Коротаева А.И., Козлова А.В. Достоинства и недостатки биомедицинского применения аэрогелей, полученных технологией сверхкритического высушивания // Вестник Росздравнадзора. 2020. №. 2. С. 69–74.

3. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A.,Bogolitsyn K. G., Valchuk N.A., Chukhchin D.G. Influence of the conformation of biopolyelectrolytes on the morphological structure of their interpolymer complexes // Macromolecular Research. 2015. Vol. 23. Is. 11. P. 1059–1067.

4. Brovko O., Palamarchuk I., Valchuk N.,Bogolitsyn K., Chukhchin D., Boitsova T. Gels of sodium alginate-chitosan interpolyelectrolyte complexes // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91. Is. 8. P. 1580–1585.

5. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Вальчук Н.А., Чухчин Д.Г., Боголицын К.Г., Бойцова Т.А. Деформационно-прочностные свойства композиционных мембран на основе биополиэлектролитных комплексов // Химические волокна. 2015. № 4. С. 45–52.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОДЕРЖАНИЕ SiO_2 В ВОЛОКНИСТОМ МАТЕРИАЛЕ

А.В. Вураско, Е.К. Мусихин, А.Л. Шерстобитов, Т.И. Маслакова
Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

Для получения сорбентов с природным минеральным компонентом из оболочек рисовой шелухи варьированием концентрации и продолжительности щелочной обработки получен ряд целлюлозных материалов с содержанием SiO_2 от 33,7 до 4,3 %. Установлено, что удаление диоксида кремния, в заданных условиях, следует проводить при концентрации раствора NaOH не менее 0,4 н.

EFFECT OF ALKALINE TREATMENT ON SiO_2 CONTENT IN FIBROUS MATERIAL

A.V. Vurasko, E.K. Musikhin, A.L. Sherstobitov, T.I. Maslakova
Ural State Forestry Engineering University, Yekaterinburg, Russia

To obtain sorbents with a natural mineral component from rice husk shells, a number of cellulose materials with a content of SiO_2 from 33.7 to 4.3 % were obtained by varying the concentration and duration of alkaline treatment. It is established that the removal of silicon dioxide, under specified conditions, should be carried out at a concentration of NaOH solution of at least 0.4 N.

В настоящее время получению эффективных сорбентов на основе возобновляемых источников сырья уделяют большое внимание [1]. В результате биосинтеза за счет β-глюкозидных и внутримолекулярных водородных связей из глюкозных единиц образуются макромолекулярные цепи [2]. Одновременно происходит агрегация макромолекул в поперечном направлении путем образования межмолекулярных водородных связей и формированию микрофибрилл [3]. Макромолекулы целлюлозы образуют три фазы: кристаллическую (упорядоченную), паракристаллическую (с дефектами кристаллической решетки) и аморфную (неупорядоченную). Целлюлоза является полимером с достаточно высокой степенью кристалличности, в которой кристаллические участки составляют значительную часть полимера. В таких полимерах поглощение жидкости происходит преимущественно аморфными и паракристаллическими областями, а на кристаллических участках имеет место адсорбция поверхностью.

Особый интерес представляют растения, в которых, наряду с углеводной и ароматической частями присутствуют неорганические соединения в виде диоксида кремния, например, культура рис. Рис произрастает на пес-

чаных заливных почвах. В силу особенностей анатомического и морфологического строения наземной и подводной частей растения кремний поглощается в виде мономеров кремниевой кислоты [4]. Усвоение и отложение кремния в соломине и плодовых оболочках из почвы происходит в период вегетации растения. Таким образом, формируется кремнийсодержащая лигноуглеводная матрица с уникальным составом пор и капилляров.

При окислительно-органосольвентной варке с равновесной перуксусной кислотой (рПУК) и щелочной обработке из шелухи риса (РШ) можно получить техническую целлюлозу с различным содержанием минерального компонента. Ранними работами было показано, что техническая целлюлоза с сохраненной минеральной частью из РШ характеризуется более высокой удельной поверхностью, лучшей сорбционной способностью по сравнению с деминерализованным образцом [5]. В связи с этим представляет интерес получение ряда диоксидсодержащих целлюлозных материалов с различным содержанием минеральных компонентов.

Цель работы получение ряда волокнистых материалов из РШ с регулируемым содержанием диоксида кремния за счет варьирования условий щелочной обработки с последующей окислительно-органосольвентной варкой.

Для достижения цели необходимо решить задачи: определить компонентный состав РШ; провести щелочную обработку с различным расходом гидроксида натрия и продолжительностью; провести окислительно-органосольвентную варку; оценить полученные результаты.

В качестве объектов исследования использовали РШ (Краснодарский край, урожай 2019 г.).

Содержание основных компонентов растительного сырья, % от абсолютно сухого сырья (а.с.с.): целлюлоза Кюршнера-Хоффера – 39,0±1; лигнин (ГОСТ 11960) – 26,7±0,2; вещества, растворимые: в органических растворителях (ГОСТ 6841) – 2,0±0,5, в воде – 9,1±0,5; зольный остаток или минеральные вещества (ГОСТ 18461) – 21,4±0,05.

Для получения целлюлозных материалов с различным содержанием зольного остатка обработку РШ проводили в две стадии. Первая стадия щелочная обработка, вторая – окислительно-органосольвентная варка. Обе стадии проводили в установке, состоящей из колбы объемом 2000 см^3, обратного холодильника, лопастной мешалки, термометра и водяной бани, с поддержанием температуры при помощи термостата. Первая стадия – обработка сырья водным раствором NaOH проводили при следующих условиях:

жидкостный модуль – 8:1; концентрация NaOH – 0,1…1 н.; температура обработки – 90 °С; продолжительность подъема температуры – 35 минут; продолжительность щелочной обработки – 0…100 минут. По окончании обработки щелочной раствор сливали и замеряли его объем. Вторая стадия (окислительно-органосольвентная варка) – обработка волокнистого продукта рПУК проводилась при условиях: жидкостный модуль – 10:1 (с учетом объема изъятого щелочного раствора); температура обработки – 90 °С; продолжительность подъема температуры – 37 минут; продолжительность варки – 90…400 мин; расход варочной композиции в перерасчете на рПУК 0,8 г на 1 г от массы а.с.с. Полученный целлюлозный материал промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и анализировали.

Результаты варок РШ с различным содержанием зольного остатка в целлюлозных материалах представлены на рис. 1.

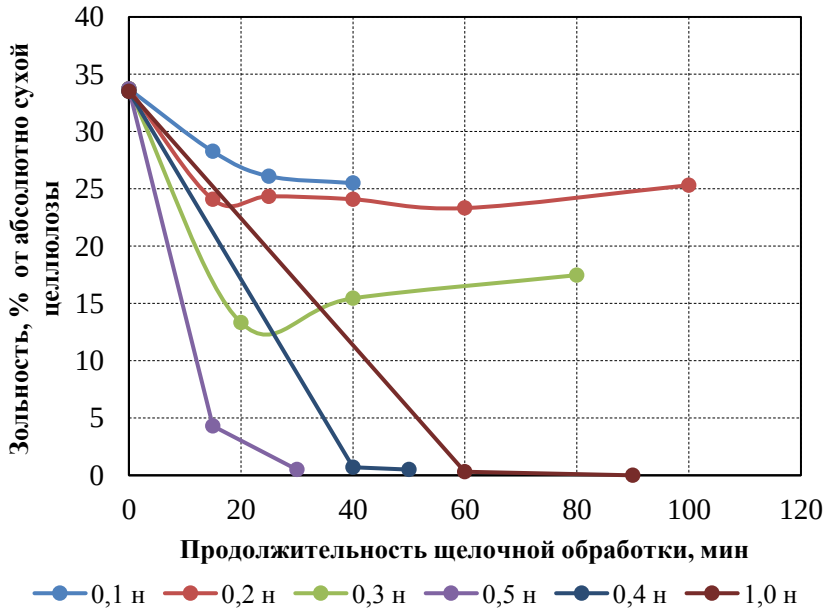


Рис. 1. Зависимость содержания зольного остатка от продолжительности процесса и концентрации щелочного раствора

Из представленных результатов (рис. 1) видно, что при щелочной обработке в первые 20 минут происходит интенсивное снижение концентрации минерального компонента в плодовых оболочках не зависимо от концентрации щелочного раствора. При использовании раствора щелочи с концентрацией 0,1…0,3 н. после 30 минут обработки наблюдается увеличение зольности, что может свидетельствовать об обратном процессе сорбции диоксида кремния или сорбции ионов натрия поверхностью волокнистого материала. При концентрации раствора гидроксида натрия выше 0,4 н. про-

цессы удаления минерального компонента из растительного сырья необратимы. При использовании щелочных растворов с концентрациями 0,4…1,0 н. практически полное удаление минеральных компонентов (95 %) достигается за 30…90 минут.

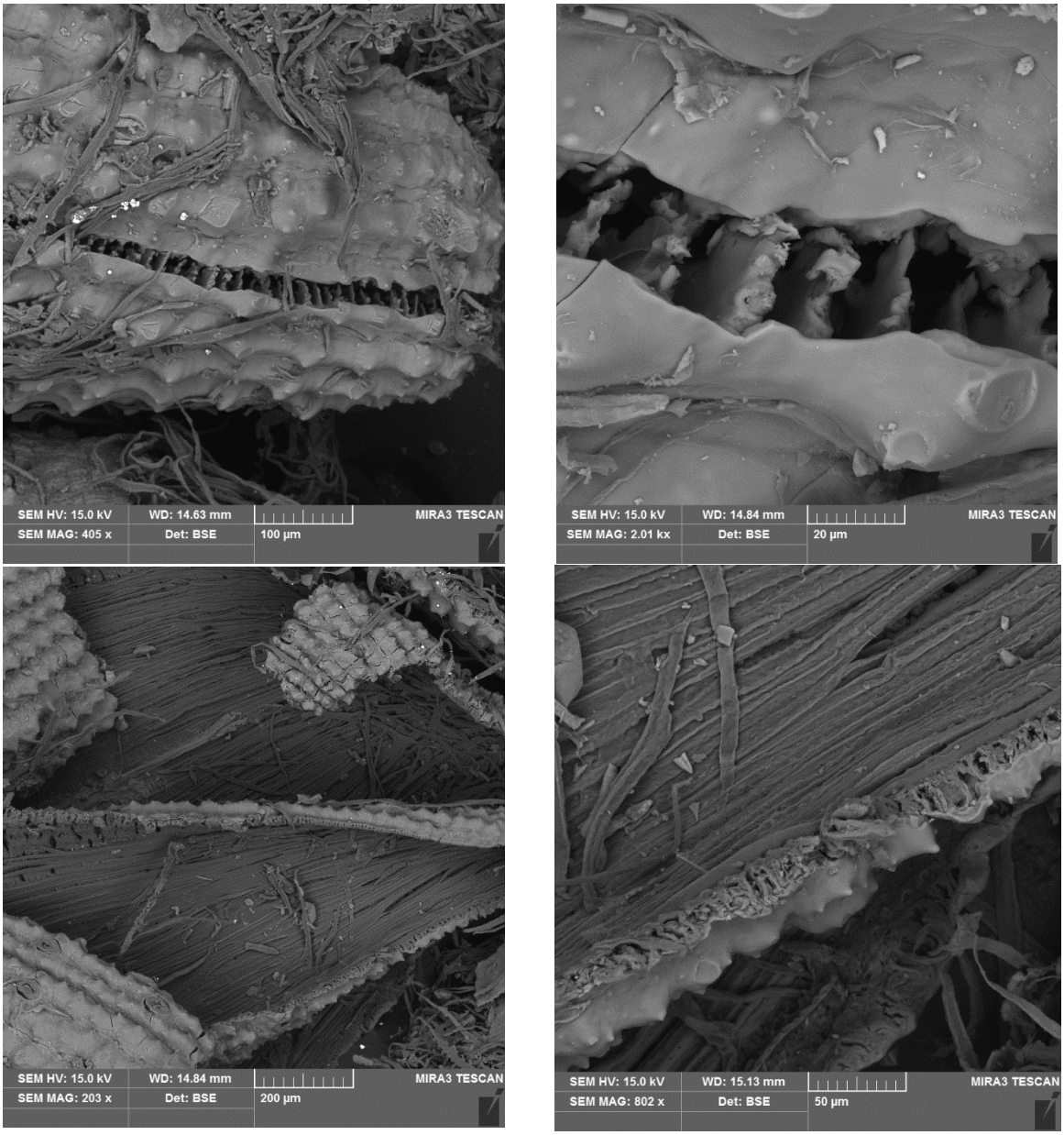


Рис. 2. Расположение минерального компонента относительно волокон делигнифицированной РШ без щелочной обработки

При щелочной обработке происходит разрушение воскового слоя поверхности плодовых оболочек, с частичным омылением липидов. Также возможен гидролиз гемицеллюлоз с образованием оксикислот, на нейтрализацию которых будет расходоваться гидроксид натрия. Эти процессы будут

протекать в первую очередь, так как все взаимодействующие вещества легкодоступны в отличие от диоксида кремния, который в этот период процесса труднодоступен (рис. 2). Следовательно, при концентрации гидроксида натрия менее 0,4 н. будет наблюдаться недостаток NaOH для взаимодействия с минеральными компонентами.

Из представленных микрофотографий видно (рис. 2), что органосольвентная делигнификация дает возможность сохранить минеральные компоненты, не нарушая их природной структуры. Даже при полной сепарации волокон минеральный аморфный «панцирь» остается мало разрушенным. Следует отметить, что щелочная обработка без последующей органосольвентной варки не приводит к удалению минеральной части.

В ходе работы при варьировании продолжительности щелочной обработки и концентрации щелочного раствора получен ряд волокнистых материалов из РШ с различным содержанием минерального компонента. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Условия и характеристики целлюлозного материла после обработки и варки РШ

Стадии обработки РШ			Целлюлозный материал	
щелочная обработка		варка, расход рПУК, 0,8 г/г от а.с.с.		
концентрация NaOH, н.	продолжительность, мин	продолжительность, мин	Зольность, % от массы а.с.ц.	Выход, %
-	-	400	33,7	65,2
0,1	15	90	28,3	68,9
0,1	25	110	26,0	69,7
0,2	15	90	24,1	63,9
0,2	25	90	24,3	63,4
0,2	40	90	24,1	64,5
0,2	60	90	23,3	60,5
0,2	100	90	25,3	64,0
0,3	20	90	13,3	51,7
0,3	40	90	15,5	55,2
0,3	80	90	17,5	52,8
0,5	15	90	4,3	48,2

Из данных таблицы видно, что целлюлозные материалы содержат от 33,7 до 4,3 % минерального компонента, что дает возможность в последующем оценить вклад органической и минеральной частей в сорбционную емкость полученных материалов.

Установлено, что удаление диоксида кремния следует проводить при концентрации гидроксида натрия не менее 0,4 н.

Выявлено, что щелочная обработка без последующей органосольвентной варки не приводит к удалению минеральной части.

Список литературы

1. Вураско А.В., Фролова Е.И., Стоянов О.В. Повышение сорбционных свойств технической целлюлозы из недревесного растительного сырья // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 1. С.41–43.

2. Роговин З.А. Химия целлюлозы, М., Химия, 1972. 520 с.

3. Delmer D.P., Amor Y. Cellulose biosynthesis // The Plant Cell. 1995. Vol.7. P. 987–1000.

4. Вураско А.В., Шаповалова И.О., Петров Л.А., Стоянов О.В. Применение плодовых оболочек риса в качестве углерод-кремнеземных пористых материалов для каталитических систем (обзор) // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 11. С. 49–56.

5. Вураско А.В., Симонова Е.И., Минакова А.Р. Изучение закономерностей влияния щелочной обработки на свойства органосольвентной целлюлозы из соломы риса // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии, 2018. Вып. 223. С. 228–248.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА И ПОРИСТЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК

Г.К. Ельяшевич[1,2], О.А. Ерохина[1], Е.В. Сергеева[1], Е.Ю. Розова[2], И.С. Курындин[2], А.А. Пекарец[1,3], Э.Л. Аким[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

[2]Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

[3]ООО «Лесная технологическая компания», поселок Качуг, Иркутская область, Россия

Широкое применение синтетических упаковочных материалов предполагает разработку новых методов их переработки и утилизации. В данной работе исследовано влияние природного полимера – арабиногалактана (АГ) на физико-механические свойства композитов, содержащих АГ на пористой полиэтиленовой пленке, и их устойчивость к естественному воздействию почвенной среды.

PHYSICAL-MECHANICAL AND RELAXATION PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON ARABINOGALTAN AND POROUS POLYETHYLENE FILMS

G.K. Elyashevich[1,2], O.A. Erokhina[1], E.V. Sergeeva[1], E.Yu. Rozova[2], I.S. Kuryndin[2], A.A. Pekarets[1,3], E.L. Akim[1]

[1]St. Petersburg State University of industrial technologies and design, St. Petersburg, Russia

[2]Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

[3]LLC Forest Technological Company, Kachug village, Irkutsk Region, Russia

The widespread use of synthetic packaging materials involves the development of new methods of their processing or disposal. In this work, the influence of a natural polymer-arabinogalactan (AG)- on the physic-mechanical properties of the composites containing AG on the porous polyethylene film, and their resistance to natural soil action was investigated

Самым большим сектором использования синтетических полимеров является упаковка (около 30 % мирового объема производства). Повторно перерабатывается менее 10 % пластиковых отходов. В естественных условиях синтетические полимеры практически не разлагаются. Разработка новых полимерных материалов, способных к деградации в естественных условиях, является важной и актуальной задачей.

Исследованы физико-механические и релаксационные свойства композиционных материалов, содержащих покрытия арабиногалактана на пористых пленках полиэтилена (ПЭ), а также их устойчивость к деградации

под воздействием естественных условий методом инкубации в почвенную среду.

Для получения композиционных материалов в качестве подложек использовали пористые ПЭ пленки (табл. 1) [1].

Таблица 1. Характеристики пористых полиэтиленовых пленок

Показатель	Значение
Толщина	18 мкм
Общая пористость	39 %
Средний размер пор	195 нм
Масштаб рельефа поверхности (R_a и R_q)	108 и 132 нм
Удельная поверхность	41 $м^2/г$

Для приготовления пленочных композиционных систем использовали арабиногалактан (АГ) в виде порошка, полученного путем экстракции из опилок лиственницы с последующей вакуумной сушкой. Образцы композиционного материала ПЭ/АГ были получены выдерживанием пористых пленок ПЭ в водном растворе арабиногалактана с концентрацией 20 % в течение 2-3 дней и последующим высушиванием до постоянного веса. Для более полного проникновения АГ в ПЭ подложку ее перед погружением обрабатывали этиловым спиртом. Содержание АГ в композитах составляло 75…80 %.

Для исследования использовали следующие методы:

- деформационно-прочностные характеристики измеряли на разрывной машине 2166 Р-5 (“Точприбор”, Иваново, Россия);

- релаксационные свойства (ползучесть) исследовали на автоматическом релаксометре деформаций АРД, ЛТИЦБП, Россия;

- устойчивость к воздействию естественного комплекса почвенной среды на ПЭ и композиции ПЭ/АГ оценивали методом инкубации пленок в почву в течение 20, 40 и 60 дней с последующим сопоставлением их физико-механических свойств с аналогичными свойствами исходных образцов.

На рис. 1 и 2 представлены диаграммы одноосного растяжения и ползучести образцов пористых пленок ПЭ (кривые 1) и композитов ПЭ/АГ (кривые 2) при температуре T = 20 °С.

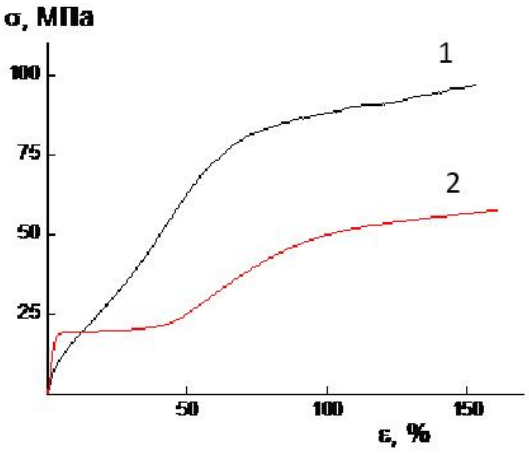


Рис. 1. Диаграммы растяжения до разрушения образцов ПЭ(1) и ПЭ/АГ(2)

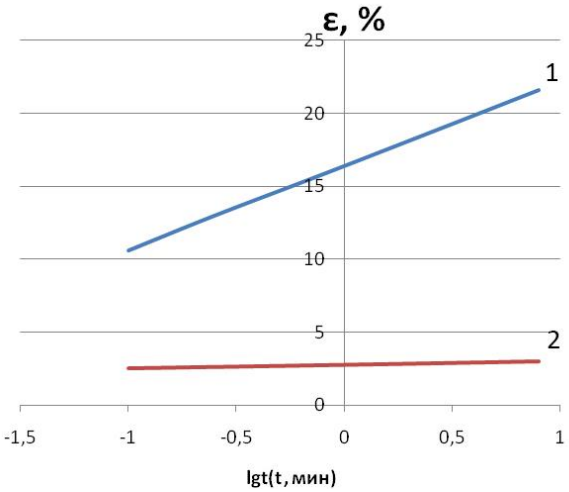


Рис. 2. Ползучесть образцов ПЭ(1) и ПЭ/АГ(2)

На рис. 1 видно, что нанесение АГ приводит к существенному изменению формы кривой для ПЭ/АГ (кривая 2) по сравнению с кривой 1 для подложки. Ход начального участка растяжения на кривой 2 свидетельствует о том, что композит АГ/ПЭ имеет более высокий модуль упругости, чем ПЭ подложка (кривая 1). Этот результат объясняется тем, что нанесение жесткоцепного полимера (АГ) увеличивает жесткость композита. В то же время область упругой деформации заметно уменьшается, т.е. переход от упругой деформации к высокоэластической наблюдается при более низкой степени растяжения. При дальнейшем деформировании наблюдается незначительное увеличение нагрузки в процессе растяжения. Такое изменение зависимости нагрузки от деформации характерно при нарушении слоя АГ покрытия, связанного с образованием микротрещин на поверхности образца ПЭ/АГ и деформированием ПЭ подложки. В дальнейшем образец деформируется, как исходная пленка ПЭ. Разрывная прочность и работа разрушения у образца ПЭ/АГ (кривая 2) значительно ниже, чем у подложки ПЭ (кривая 1) при небольшом увеличении разрывной деформации.

На рис.2 представлена зависимость деформации ползучести образцов ПЭ (1) и ПЭ/АГ (2) во времени в логарифмической системе координат в течение t = 8 минут при нагрузке P = 2,5 Н. Из рис.2 также видно, что АГ придает жесткость образцу ПЭ/АГ, т.к. модуль упругости увеличивается, а скорость деформационного процесса уменьшается, по сравнению с исходными образцами ПЭ. Можно предположить, что при нагрузках P = 2,5 Н и ниже не наблюдается пластической деформации образца.

На рис. 3 и 4 представлены диаграммы растяжения исходных пористых ПЭ пленок и их изменения после воздействия почвенной среды в течение 20, 40 и 60 дней. Содержание АГ в композитах после погружения в почвенную среду снижалось до 10…15 %. С увеличением длительности почвенного воздействия до 60 дней значение прочности падает примерно на 18…20 %, что является проявлением механодеструкции образцов, в то же время деформация при разрыве изменяется незначительно.

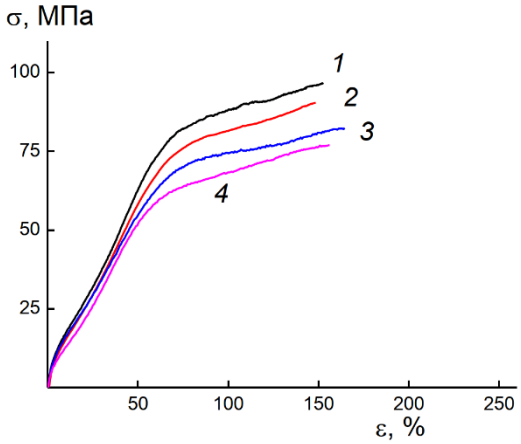


Рис. 3. Кривые напряжение-деформация для исходных пористых ПЭ пленок (*1*) и после воздействия естественного комплекса почвенной микрофлоры течение 20 (*2*), 40 (*3*) и 60 суток (*4*)

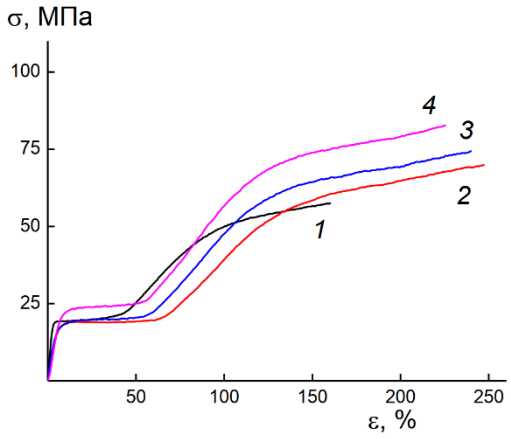


Рис. 4. Кривые напряжение-деформация для композиционных систем ПЭ/АГ до (*1*) и после воздействия естественного комплекса почвенной микрофлоры в течение 20 (*2*), 40 (*3*) и 60 суток (*4*)

На рис.4 представлены кривые напряжение-деформация для исходных композиционных систем ПЭ/АГ (1) и для этих образцов после воздействия почвенной среды в течение 20,40 и 60 дней. На рис. 4 видно, что с увеличением длительности почвенного воздействия форма кривой напряжение-деформация несколько изменяется по сравнению с кривой для исходного образца: плато второго участка увеличивается, а прочность возрастает примерно на 15…18 %, приближаясь к значению прочности исходной ПЭ пленки (рис. 1).

На рис. 5 и 6 представлены результаты измерений деформации ползучести во времени в логарифмической системе координат для исходных пористых ПЭ пленок и композиционных систем ПЭ/АГ до и после воздействия почвенной среды в течение 20, 40 и 60 дней. С увеличением длительности погружения образцов в почву величина деформации ползучести и параметр

скорости релаксационного процесса для всех исследованных образцов увеличиваются, что связано с механодеструкцией их поверхности.

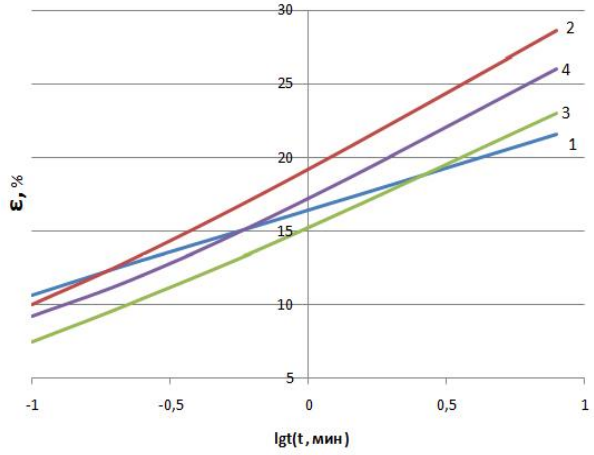


Рис.5. Деформация ползучести пористых ПЭ пленок (*1)* и после воздействия естественного комплекса почвенной микрофлоры в течение 20 (*2*), 40 (*3*) и 60 суток (*4*)

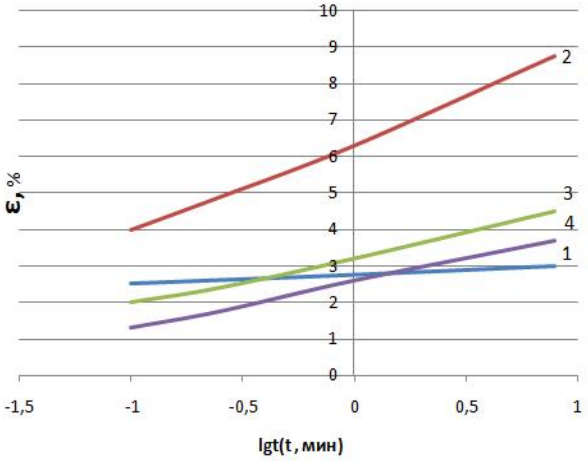


Рис. 6. Деформация ползучести композиционных систем ПЭ/АГ (1) и после воздействия естественного комплекса почвенной микрофлоры в течение 20 (*2*), 40 (*3*) и 60 суток (*4*)

Ранее в ряде работ [2-4] были выдвинуты предположения об одном из механизмов придания биоразлагаемости синтетическим полимерам при введении арабиногалактана в композиты различных классов, которые основывались на изменение гидрофильно-гидрофобного характера поверхности за счет полифункциональности арабиногалактана. Проведенные в данной работе исследования физико-механических свойств пленочных композиционных систем на основе АГ расширяют возможности их использования как новых видов полимерных биосовместимых упаковочных материалов, а также для применения в медицине, фармацевтической промышленности и агротехнике.

Выводы

1. Установлено, что введение гидрофильного жесткоцепного компонента – арабиногалактана в пористую полиэтиленовую подложку приводит к возрастанию модуля упругости композитов при сохранении их эластичности.

2. Показано, что с увеличением продолжительности воздействия почвенной среды в течение 20, 40 и 60 дней изменяется ход кривых напряжение – деформация для композитов по сравнению с исходными образцами: плато

участка пластической деформации увеличивается, а прочность возрастает примерно на 15…18 %, приближаясь к значению для исходной полиэтиленовой пленки. В то же время механические характеристики пористой подложки изменяются незначительно.

3. Полученные результаты позволяют предположить, что АГ способствует увеличению скорости механодеструкции пористой ПЭ подложки и повышению доступности ее объема для воздействия почвенной среды, в том числе микроорганизмов.

Работа выполнена по Программе «Приоритет 2030» Направление «Создание новых видов био-разлагаемой упаковки»

Список литературы

1. Пат. 2140936. Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А. Россия. 1997.

2. Аким Э.Л., Пекарец А.А., Розов Е.Ю. Курындин И.С, Ельяшевич Г.К. Новые пленочные композиционные материалы на основе арабиногалактана // Высокомолекулярные соединения. Серия А, том 64, 2022, № 4, С.280–286.

3. Роговина С.З. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе синтетических и природных полимеров различных классов // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2016, № 1, С. 68–80.

4. Роговина С.З., Аким Э.Л., Берлин А.А. Использование природного полисахарида арабиногалактана в композиционных материалах // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 3. С. 2–8.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ ИЗ РИСОВОЙ СОЛОМЫ

Е.Ю. Ламбрианиди[1], О.А. Ерохина[1], А.А. Пекарец[1,2], Э.Л. Аким[1]
[1]Санкт-Петербургский университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
[2]ООО «Лесная технологическая компания», поселок Качуг, Иркутская область.

Рассмотрена возможность утилизации рисовой соломы. Представлен способ переработки соломы в топливные брикеты физико-механическим способом. В ходе исследования выявлены оптимальные параметры прессования.

INVESTIGATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF RICE STRAW FUEL BRIQUETTES

E.Yu. Lambrianidi[1], O.A. Erokhina[1], A.A. Pekarez[1,2], E.L. Akim[1]

[1]St. Petersburg University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia
[2]Forest Technology Company, Kachug settlement, Irkutsk region

In this paper, the possibility of recycling rice straw is considered. A method of processing straw into fuel briquettes by a physicomechanical method is presented. During the study, it was possible to find out the optimal parameters of pressing

В настоящее время до сих пор не решена проблема переработки рисовой соломы. Россия имеет более около миллиона тонн отходов соломы ежегодно, которую практически полностью сжигают, так как ее сложно перерабатывать. Процесс сжигания соломы сопровождается большой задымленностью, которая сильно загрязняет атмосферу. В связи с этим актуальным направлением является исследование возможности переработки рисовой соломы в биотопливо.

Разработанная нами и внедренная новая технология производства твердого биотоплива - целлюлозных композитов энергетического назначения – древесных брикетов плотностью до 1300…1320 кг/м^3, может быть применена и для переработки соломы. Технология основана на направленном изменении релаксационного состояния полимерных компонентов древесины на основных стадиях производства [1-2]. Переход на энергосберегающую технологию осуществляется за счет хрупкого разрушения опилок, высушенных в аэродинамических условиях практически до нулевой влажности, и их диспергирования – превращения в порошкообразный материал. Экструдируемость порошка обеспечивается последующим увлажнением

паром. Аномалию кажущейся вязкости древесной системы в экструдере можно объяснить совместным действием паров воды, газообразных продуктов пиролиза, а также температурных и сдвиговых напряжений. В результате прессования получают древесные брикеты плотностью до 1300…1320 кг/м^3. Обладая высокой плотностью, эти брикеты в процессе производства могут подвергаться торрефикации и карбонизации с образованием высококалорийных гидрофобных продуктов – торрефицированных брикетов (ТБ) и карбонизированных брикетов (КБ), пригодных как для сжигания, так и для депонирования углерода [1,2]. При этом пеллеты можно торрефицировать вместе с брикетами. ТБ и пеллеты особенно востребованы для совместного сжигания на угольных электростанциях. Наряду с древесными опилками в состав брикетов можно вводить и другие компоненты [1,2] – сульфатный лигнин, отходы синтетических полимеров, и, по-видимому, солому.

В ходе поиска решения проблемы утилизации рисовой соломы, исследовали способность ее прессования в топливные брикеты.

В данной работе были проведены экспериментальные исследования процесса прессования образцов рисовой соломы в брикеты при различных условиях: влажности, температуры, давления, скорости деформирования [3].

Для исследования использовали образцы рисовой соломы Калининского района Краснодарского края. Для этого солому перемалывали в Блендере WARING COMMERCIAL 8010S, 30 секунд. Затем определяли фракционный состав с помощью фракционных сит СП-200. Фракционный состав представлен в табл. 1. Из неё видно, что данная смесь имеет фракции двух составляющих: менее 3…5 мм и менее 0,25 мм.

Таблица 1. Фракционный состав рисовой соломы

Фракция, мм	Масса, %
3-5	81
≤0,25	19

Одним из этапов при формировании брикетов по технологии Пекарца А.А. ООО «Лесная технологическая компания» [1-2] является обработка горячим паром. Для приближения лабораторных условий прессования к технологии получения брикетов были проведены опыты по обработке горячим паром рисовой соломы с помощью увлажнителя. Определение влагосодержания образцов рисовой соломы проводили на влагомере MX-50 Moisture

Analyzer, (0.01 % Moisture Content). Обработку паром проводили в течение времени от 30 до 45 с.

Значение влагосодержания образцов рисовой соломы в зависимости от времени представлены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что с увеличением продолжительности обработки величина влагосодержания возрастает.

Таблица 2. Влияние продолжительности обработки образцов рисовой соломы на величину ее влагосодержания.

Время обработки паром *t*, сек	Влагосодержание *W*, %
30	14
34	16
36	18
40	20
45	24

Для осуществления процесса прессования соломы использовали пресс-форму, представленную на рис.1. Пресс-форма из стали состоит из пуансона и формы.

Рис.1. Пресс-форма для прессования соломы

В пресс-форму засыпали навеску образца рисовой соломы массой 2 г., устанавливали пуансон, осуществляли процесс прессование. Чтобы матрица не высыпалась, под дно пресс-формы была подложена сетка.

Процесс прессования образцов рисовой соломы в пресс-форме проводили на универсальной испытательной установке фирмы "Инстрон-1121" в режиме одноосного сжатия при скорости деформирования V = 100 и 500 мм/мин до нагрузки P = 4500 Н при температуре T = 20, 75, 84 ^{o}C. После нагружения до P = 4500 Н образец выдерживали при данной нагрузке до полного эластического восстановления. На рис. 2 представлен графически режим сжатия образца: нагружение, с последующим эластичным восстановлением.

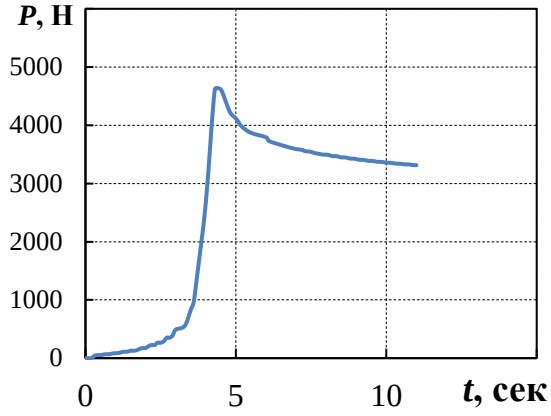


Рис.2. Режим нагружения

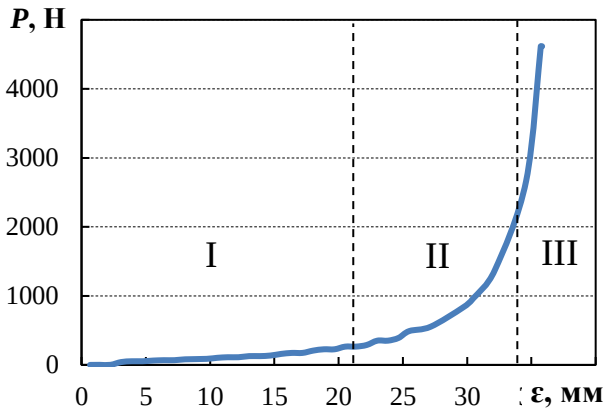


Рис.3. Диаграмма сжатия образцов рисовой соломы

На рис. 3 представлена диаграмма сжатия образца. Она имеет типичный характер, состоит из 3-х областей: упругой, высокоэластической и вынужденно-эластической.

В первой области деформирования уменьшается объём матрицы, главным образом за счет вытеснения воздуха из образцов соломы, увеличивается площадь соприкосновения между ее частицами. Вторая область сопровождается активным развитием упруго-эластических и высокоэластических деформаций, а также интенсивным ростом нагрузки прессования. В третьей области сжатия наблюдается деформирование уже сформированного брикета, сопровождающееся быстрым ростом нагрузки.

Рис.4. Образец из прессованной рисовой соломы

На рис. 4 представлен образец рисовой соломы плотностью 1,2 г/см^3, полученный путём физико-механического прессования при нагрузке P = 4500 Н, скорости деформирования V = 100 мм/мин и температуре T = 75 °С.

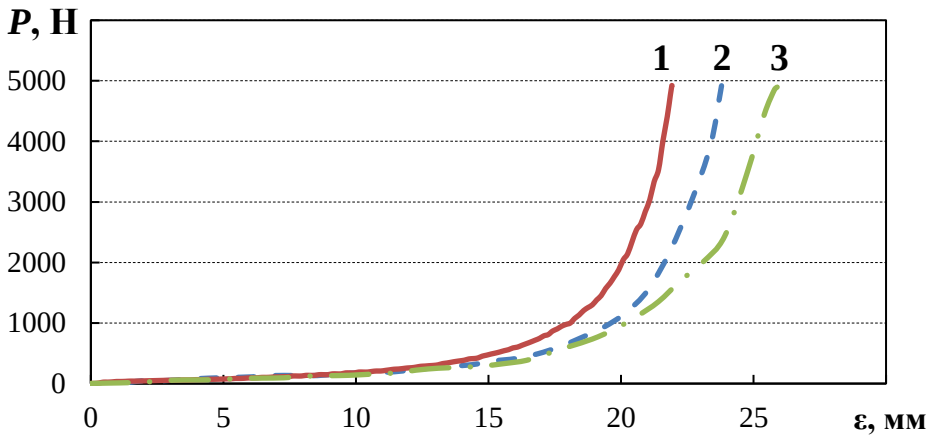


Рис. 5. Диаграммы сжатия образцов рисовой соломы при влажности 18 % и V = 500 мм/мин и различной температуре: 1 – 20, 2 – 75, 3 – 84 °С

На рис. 5 представлены кривые сжатия образцов рисовой соломы. Из него видно, что величина температуры оказывает влияние на процесс прессования. При увеличении температуры до T = 84 °С процесс деформирования происходит с большей деформацией.

Таблица 3. Плотность брикета из рисовой соломы при различной влажности

Номер образца №	Влагосодержание W, %	Температура T, °С	Плотность ρ, г/см^3
1	16±1	84±2	1,0
2	18±1	84±2	1,2
3	20±1	84±2	1,18

Из табл. 3 видно, что значения влажности оказывает влияние на формирования брикета. Наибольшая плотность наблюдается при влагосодержании W=18 %.

Брикеты славятся своими отличительными качествами от древесины, а именно: более высокой теплотворной способностью, предрасположенностью к ровному пламени при горении, и, конечно, доступностью, потому что отходов соломы предостаточно для производства. Нельзя не отметить экологичность сжигания брикетов из рисовой соломы. На наш взгляд, разработанная нами технология – торрефикации рисовой соломы, с последующим сжиганием в котлах с кипящим слоем, представляет большой интерес для Индии и подобных регионов. Центральное правительство Индии намерено продвигать использование зеленого топлива для уменьшения загрязнения окружающей среды. После уборки риса в некоторых штатах образуется

около 30 млн. т растительных остатков, из них 19 млн. т – в Пенджабе. Почти половина из них сжигается на полях, создавая огромную экологическую проблему [4].

Выводы

1. Разработана методика прессования рисовой соломы с помощью пресс формы и универсальной установки фирмы «Инстрон-1121».

2. В результате проведенных исследований в лабораторных условиях был получен брикет из рисовой соломы данной фракции плотностью $\rho = 1{,}2$ г/см^3.

3. Установлены оптимальные режимы прессования образцов рисовой соломы при нагрузке $P = 4500$ Н: влажность $W = 18$ %, температура $T = 84$ °С, скорость деформирования $V = 500$ мм/мин.

Список литературы

1. Akim E.L., Pekaretz A.A., Rogovina S.Z., Berlin A.A. Relaxation state of wood and obtaining cellulose composites for energy purposes: wood briquettes and pellets // Polymer. ser. D. 2021. Vol. 14. No. 1. P. 102–105.

2. Патент RU 2596683; Патент RU2628602; Патент RU2653513; Патент RU2678089; Патент RU27855349 (2022).

3. Семирненко С. Л. Теоретические исследования процесса охлаждения и сушки топливных брикетов из соломенной биомассы // Молодой ученый. 2015. № 18 (98). С. 189–194.

4. CPCB plans to subsidise pellet manufacturing for green fuel. [Электронный ресурс]: Режим доступа: https://energy.economic_times.Indiatimes.com /news/coal/cpcb-plans-to-subsidise-pellet-manufacturing-for-green-fuel/94749466? redirect =1 Загл. с экрана.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОВЛАГОПЛАСТИЧНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО СЫРЬЯ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРИКЕТОВ

О.А. Ерохина[1], А.А. Пекарец[1,2], Э.Л. Аким[1]
[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
[2]ООО «Лесная технологическая компания», поселок Качуг, Иркутская область, Россия

Одним из направлений использования отходов деревообрабатывающей промышленности является переработка их в биотопливо нового поколения, а именно, в топливные брикеты. В данной работе были проведены исследования процесса прессования опилок лиственницы при различных условиях, а также установлена взаимосвязь между условиями формования древесных брикетов и их физико-механическими свойствами.

INFLUENCE OF THERMO-HYDROPLASTICITY OF THE GROUND RAW WOOD OF LARCH WOOD ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF BRIQUETTES

O.A. Erokhina[1], A.A. Pekarets[1,2], E.L. Akim[1]
[1]St. Petersburg University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia
[2]LLC Forest Technological Company, Kachug village, Irkutsk Region, Russia

One of the areas of use of woodworking industry waste is their processing into a new generation of biofuels, namely, into fuel briquettes. In this work, studies were carried out on the process of pressing larch sawdust under various conditions, and the relationship between the conditions for the formation of wood briquettes and their physical and mechanical properties was established.

Одним из актуальных вопросов в современном мире является переход к углеродной нейтральности. В последнее время широкое распространение получило изготовление брикетов, что является хорошей альтернативой прямому использованию древесных отходов в виде топлива. В связи с этим актуальным направлением является исследование процесса формования топливных брикетов из древесных отходов.

В данной работе проведены исследования формирования брикетов из опилок лиственницы при различных условиях прессования: влажности, температуры, давлении и скорости деформирования.

Для исследования использовали образцы опилок лиственницы, фракционный состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1. Фракционный состав опилок лиственницы

Фракция, мм	Количество, %
1-3	10
<1	90

Из табл. 1 видно, что образцы опилок лиственницы имеют смесь фракций от 1 до 3 мм и менее 1 мм.

Для осуществления процесса прессования опилок лиственницы использовали пресс-форму, представленную на рис. 1, и универсальную испытательную установку фирмы «Инстрон-1121». Пресс-форма представляет собой стальной цилиндр, в котором есть сквозное отверстие (канал прессования) и пуансон. Для испытаний использовали навески образцов массой m = 2±0,1 г.

Рис. 1. Пресс-форма для прессования опилок

Исследования проводили следующим образом: канал для прессования заполняли опилками лиственницы, сверху устанавливали пуансон. Пресс-форму с образцом помещали на нижнее основание универсальной испытательной установки «Инстрон-1121». Деформирование (сжатие) древесной массы в пресс-форме проводили при помощи пуансона и испытательной установки при выбранной скорости деформирования до максимальной нагрузки P = 4500 Н и выдерживали в режиме релаксации напряжений до полного эластического восстановления образца. Время восстановления брикета определялось экспериментально из кривой релаксации. Затем образец разгружали, вынимали из пресс-формы и определяли его параметры.

Исследование процесса прессования образцов опилок лиственницы проводили в режиме одноосного сжатия образца при скорости деформирования V = 100 мм/мин и 500 мм/мин до нагрузки P = 4500 Н при температурах T = 20, 75, 85 °С и влажности от 8,5 % до 19 %.

Измеряли и анализировали:

- влагосодержание образцов опилок лиственницы – на влагомере MX-50 Moisture Analyzer (0,01 % Moisture),

- диаграммы нагрузка–удлинение образцов опилок лиственницы в режиме одноосного сжатия и релаксации напряжений при P=4500Н образцов из опилок лиственницы – на универсальной установке фирмы «Инстрон-1121», Англия,

- коэффициент сжатия рассчитывали, как отношение начального объема образца к его объему после прессования.

Технология получения древесных брикетов на установке ООО «Лесная технологическая компания» основана на направленном изменении релаксационного состояния полимерных компонентов древесины на основных стадиях производства [1-3].

Для приближения лабораторных условий формования образца брикета к условиям получения брикетов на установке ООО «Лесная технологическая компания» предварительно образцы опилок лиственницы подвергались обработке горячим паром с помощью увлажнителя и затем определяли их влагосодержание (табл. 2).

Обработку горячим паром проводили в течение заданного времени от 15 до 45 с.

В табл. 2 представлены данные по влиянию времени обработки горячим паром на величину их влагосодержания и плотность брикета при температуре прессования T = 20 °С и нагрузке P = 4500 Н. Из табл. 2 видно, что оптимальной влажностью для формирования брикета является влажность 11,5 %, что соответствует наибольшей плотности образца.

Таблица 2. Влияние времени обработки горячим паром на влагосодержание опилок лиственницы и плотность брикета (T = 20 °С, P = 4500 Н, V = 100 мм/мин)

Время обработки горячим паром t, с	Влагосодержание W, %	Плотность ρ, г/см^3
15	8,5	0,75
30	11,5	0,85
45	19,0	0,83

На рис. 2 представлены диаграммы сжатия образцов опилок лиственницы при разных температурах. Из рис. 2 видно, что температура влияет на процесс формования брикетов из опилок лиственницы. С увеличением температуры прессования процесс формирования происходит при большей деформации, что, вероятно, связано с увеличением пластичности древесной массы.

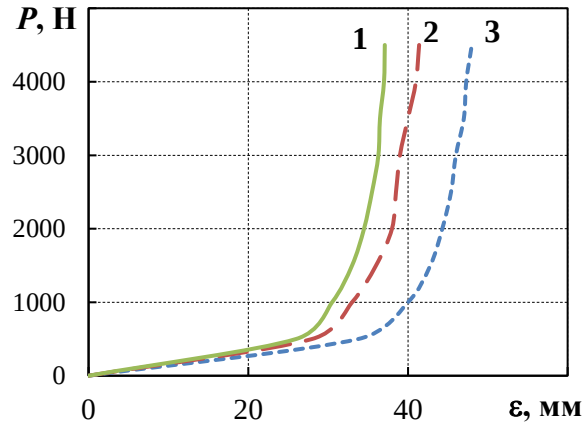


Рис. 2. Диаграммы нагрузка – удлинение в режиме одноосного сжатия образцов опилок лиственницы при температуре T: 1 − 20, 2 − 75, 3 – 85 °С

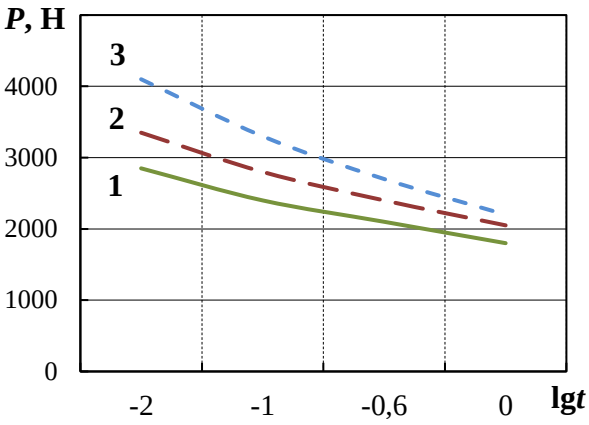


Рис. 3. Релаксация напряжений образцов опилок лиственницы при разной температуре T: 1 − 20, 2 − 75, 3 – 85 °С

На рис. 3 представлены зависимости релаксации напряжения от времени у образцов опилок лиственницы в логарифмической системе координат при разных температурах. Наибольшая скорость релаксационного процесса наблюдается при температуре T = 75 °С, что, вероятно, связано с со структурными перестройками в образце в результате изменения релаксационного состояния полимерных компонентов древесины – лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз при данной температуре.

В табл. 3 представлены значения плотности и коэффициента сжатия брикетов из опилок лиственницы при разных температурах прессования. Из табл. 3 видно, с увеличением температуры прессования плотность и коэффициент сжатия брикета из опилок лиственницы резко возрастают. Это, вероятно, свидетельствует о том, что совместное действие пропарки, температуры прессования T = 85 °С, нагрузки P = 4500 Н и скорости деформирования при V = 100 мм/мин позволяет перевести полимерные компоненты опилок лиственницы из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При данных параметрах формируется брикет из опилок лиственницы плотностью 1,1 г/см^3.

Таблица 3. Влияние температуры прессования на плотность и коэффициент сжатия брикетов из опилок лиственницы (P = 4500 Н, V = 100 мм/мин, W = 11,5 %)

Температура пресс-формы $T_ц$, °С	Плотность ρ, г/см^3	Коэффициент сжатия $К_{сж}$
20±2	0,85	2,82
75±2	0,95	3,38
85±2	1,1	3,66

В табл. 4 представлены значения плотности и коэффициента сжатия брикета из опилок лиственницы при разных скоростях деформирования.

Таблица 4. Влияние скорости деформирования на плотность и коэффициент сжатия брикета в режиме: P = 4500 Н, W = 11,5 %, T = 85 °С

Скорость деформирования V, мм/мин	Плотность ρ, г/см^3	Коэффициент сжатия $К_{сж}$
100	1,1	3,66
500	1,14	3,82

Из табл. 4 видно, что увеличение скорости деформирования от 100 до 500 мм/мин благоприятно влияет на процесс формирования брикета: значения плотности и коэффициента сжатия брикета из опилок лиственницы возрастают.

Выводы

1. Разработана методика прессования образцов опилок лиственницы при помощи пресс-формы и универсальной испытательной установки фирмы «Инстрон-1121».

2. Исследовано влияние параметров прессования образцов опилок лиственницы: влажности, температуры, скорости деформирования на величину плотности и коэффициент сжатия брикета.

3. Установлена взаимосвязь между условиями формования брикета из опилок лиственницы и его физико-механическими свойствами.

4. Наилучшими характеристиками обладают брикеты, плотность которых составляет 1,14 г/см^3, коэффициент сжатия K = 3,82, при давлении 29,35 МПа, влагосодержании W = 11,5 %, скорости деформировании V = 500 мм/мин, температуре T = 85 °С.

Работа выполнена в рамках Программы «Приоритет2030».

Список литературы

1. Пекарец А.А. Ерохина О.А., Новожилов В.В., Мандре Ю.Г., Аким Э.Л. Роль упруго-релаксационных свойств при получении древесных и древесно-угольных брикетов // Известия вузов. Лесной журнал. 2020. №1: С. 200–209.

2. Аким Э.Л., Мандре Ю. Г., Пекарец А.А. Изменение релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при проведении ее высокотемпературного биорефайнинга // Химические волокна. 2019. № 3. С. 14–18.

3. Патент RU2596683; Патент RU2628602; Патент RU2653513; Патент RU2678089; Патент RU27855349 (2022).

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СОСТАВЕ БИОПЛАСТИКОВ

Е.А. Топтунов, Ю.В. Севастьянова
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

В работе представлены результаты исследования по получению биопластика на основе крахмала и оценка возможности использования в его составе добавки микрокристаллической целлюлозы. Отмечено, что добавка микрокристаллической целлюлозы оказывает положительный эффект на укрепление структуры биопластика и его устойчивость к воздействию температуры и воды.

POSSIBILITIES OF USING MICROCELLULOSE IN THE COMPOSITION OF BIOPLASTICS

E.A. Toptunov, Yu. V. Sevastyanova
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The paper presents the results of a study on the production of starch-based bioplastic and an assessment of the possibility of using microcrystalline cellulose additives in its composition. It is noted that the addition of microcrystalline cellulose has a positive effect on strengthening the structure of bioplastic and its resistance to temperature and water.

В настоящее время активно развиваются направления промышленности, связанные с разработкой новых материалов. На этом фоне актуальным становится вопрос получения и использования микро- и наноцеллюлозы.

Микро- и наноцеллюлоза являются продуктами деструкции целлюлозы и обладают уникальными свойствами: отсутствие вкуса, запаха и окраски, высокие значения объемной и насыпной плотности, большая удельная поверхность, а также высокими водоудержанием и сорбционной способностью, способностью к гелеобразованию [1-4]. Поскольку целлюлоза представляет собой одно из самых распространенных органических веществ в природе, сырьевая база для получения микро- и наноцеллюлозы становится практически неограниченной.

В рамках исследования различных способов получения микро- и наноцеллюлозы активно оценивалась возможность их использования в качестве упрочняющих добавок в композиции бумаги/картона. Однако применение микро- и наноцеллюлозы в целлюлозно-бумажной промышленности связано с рядом ограничений: получение наноцеллюлозы может быть дорогостоящим процессом ввиду комплексности переработки, эффект, достигающийся добавками микро- и наноцеллюлозы, может быть недостаточен для

промышленного использования, требуются особенные условия использования добавок ввиду способности наноцеллюлозы к коагулированию [5, 6].

Таким образом актуальным становится оценка возможности использования микро- и наноцеллюлозы в других отраслях промышленности. Одной из наиболее перспективных становится 3D-печать. Поскольку микро- и наноцеллюлоза обладают способностью к гелеобразованию данные материалы могут быть использованы либо в композиции, либо (как в случае с наноцеллюлозой) в качестве самостоятельного материала чернил для 3D-печати.

Поскольку существует мировая тенденция по замене пластика более экологичными продуктами, в настоящее время активно развивается направление производства биопластиков. Термин “биопластики” подразумевает под собой материал, который получен из биологически возобновляемых источников сырья. Следует отметить, что биопластики нередко воспринимаются как материалы с низкими прочностными характеристиками или ограничениями в условиях эксплуатации. Так, например, материалы на основе крахмала или хитина могут использоваться только в узком интервале температур и механических напряжений [7].

Крахмал является одним из самых распространенных видов сырья для получения биопластиков, это связано с его доступностью и дешевизной. Характеристики биопластика можно изменять путем добавления различных усилителей и пластификаторов (глицерин, сорбитол), целлюлозных волокон или полимеров, а также путем химической модификации.

Для получения биопластика на основе крахмала необходимо развести навеску крахмала водой и подвергнуть суспензию нагреву до загустения [8].

Для получения биопластика использовали катионный крахмал из тапиоки. Навеску крахмала (10 г) дезинтрегировали в воде в течение 20 минут, после чего суспензию нагревали на водяной бане при 70 °С до загустевания массы. Полученную густую массу равномерно распределяли в заранее подготовленной емкости и высушивали при 105°С в течение нескольких часов. В качестве добавки в биопластик использовалась микрокристаллическая целлюлоза, полученная из хвойной сульфатной беленой целлюлозы по ранее разработанной технологии [9]. В таком случае навеска крахмала дезинтегрировалась в 40 мл воды, а навеска микрокристаллической целлюлозы (1 г) в 60 мл. Суспензии смешивались и подвергались аналогичному нагреву и сушке. На рис. 1 приведены изображения, полученных образцов биопластиков.

а *б*

Рис. 1. Демонстрационные образцы биопластиков с добавлением крахмала:
а – без добавления МКЦ, *б* – с добавлением МКЦ

Для полученных биопластиков определялся ряд качественных характеристик: масса пластика после высушивания, толщина, изменение массы при температурном воздействии, зольность. Результаты испытаний приведены в табл. 1, 2. Также оценивалось поведение полученных биопластиков в воде (рис. 2).

Таблица 1. Результаты испытаний качественных характеристик биопластиков

Наименование образца	Масса пластика, г	$К_{сух}$	Средняя толщина*, мм	Зольность, %
Без добавки МКЦ	6,42	0,9064	0,15	0,60
С добавкой МКЦ	8,39	0,9145	0,2	0,40

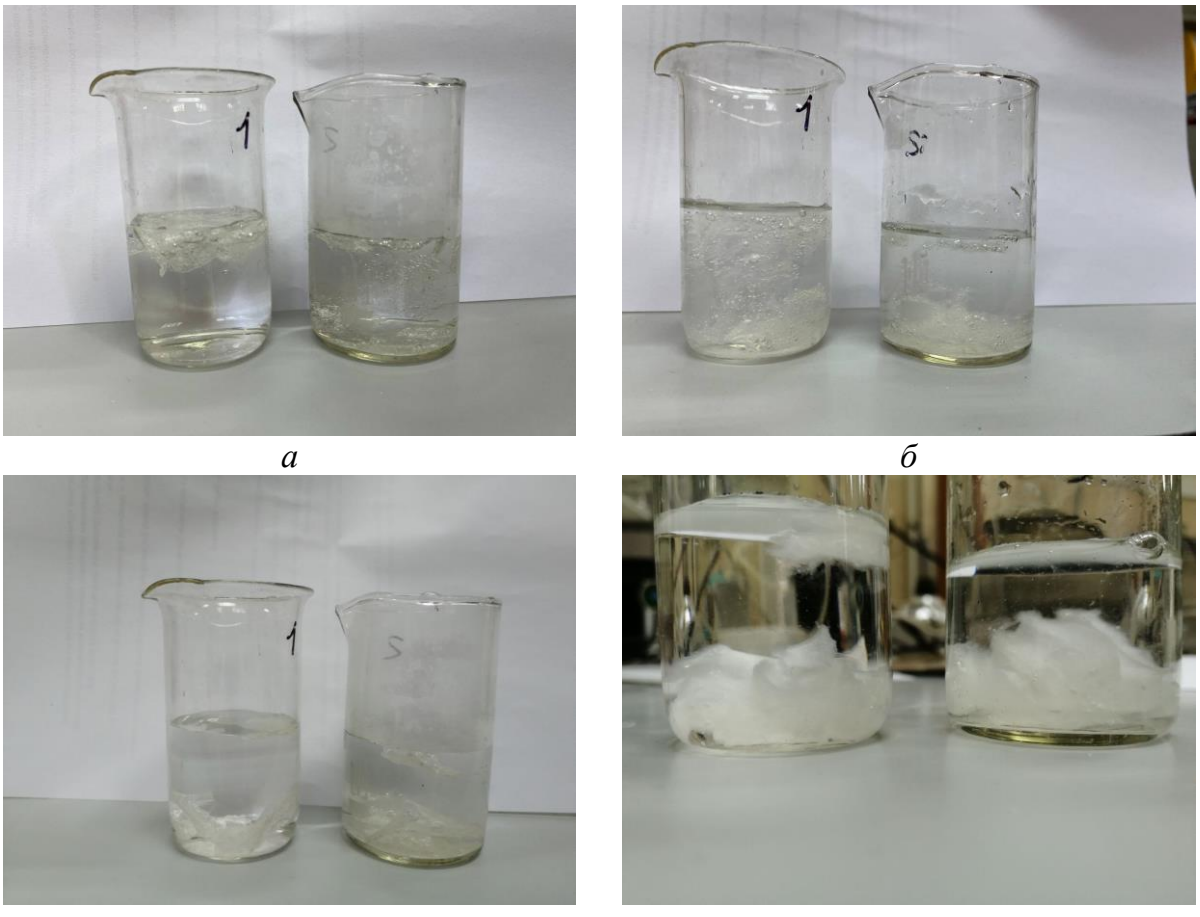
*Ввиду неравномерной структуры пластика и повышенной грубости, определение толщины выполнялось с помощью штангенциркуля

В ходе выполнения исследования были получены образцы пластиков на основе крахмала с использованием добавки микрокристаллической целлюлозы. Полученные пластики отличаются невысоким значением толщины

и зольности. Ввиду неравномерной структуры пластика невозможно определение прочностных характеристик с использованием специализированного оборудования. Однако в дальнейшем планируется модернизировать метод отлива биопластика с получением тонких и ровных листов.

Таблица 2. Изменение массы пластика при температурном воздействии

Наименование образца	Исходная масса пластика, г в.с.	Температура, °С			
		50	100	150	200
Без добавки МКЦ	1,0266	0,9688	0,9278	0,9011	0,8970
С добавкой МКЦ	1,0318	1,0055	0,9682	0,9366	0,9191



а *б*

в *г*

Рис. 2. Растворение образцов биопластиков в холодной (слева) и горячей воде (справа): *а* – без добавления МКЦ, *б* – без добавления МКЦ после часа выдержки; *в* – с добавлением МКЦ, *г* – с добавлением МКЦ после часа выдержки

При температурном воздействии в течении двух часов не наблюдается значительного снижения массы пластика при 150 °С (на 12,2 % для биопластика из чистого крахмала; на 9,2 % для биопластика с добавкой МКЦ). При

увеличении температуры до 200 °С пластик продолжает сохранять свою структуру и не растекается, однако происходит его обугливание (пластик приобретает коричневый цвет).

Биопластик из крахмала без добавления МКЦ практически мгновенно теряет структуру в воде (как в холодной, так и в горячей) и становится желеобразным. Биопластик с добавкой МКЦ не растворяется в воде и сохраняет свою структуру, однако при длительном воздействии также наблюдается частичное растворение.

Таким образом, отмечена возможность использования добавки микрокристаллической целлюлозы в составе биопластиков на основе крахмала. Такая добавка позволяет укрепить структуру и устойчивость биопластика, а также не приводит к увеличению зольности.

Список литературы

1. Miller J. Nanocellulose: Producers, Products and Applications – A Guide for End Users // TAPPI, 2017. Updated Biobased Markets, sept. 2018. 170 pp.

2. Просвирников Д.Б., Ахметшин И.Р., Гайнуллина Д.Ш., Просвирникова Т.Д. Способы получения и области применения порошковой целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета, 2014 г., Т.17, №. 17, с.109–112.

3. Мелех Н.В., Алешина Л.А. Структура порошковой целлюлозы II // Химия растительного сырья. 2010. № 3. С. 191–192.

4. Azubuike C.P. Okhamafe A. O. Physicochemical, spectroscopic and thermal properties of microcrystalline cellulose derived from corn cobs // International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture 2012, N9. DOI:10.1186/2251-7715-1-9.

5. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Ситникова А.Е., Бычин Н.В., Гладышева Е.К., Шавыркина Н.А., Миронова Г.Ф., Севастьянова Ю.В. Композиционная бумага из бактериальной наноцеллюлозы и хвойной целлюлозы // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11, № 3. С. 460–471.

6. Топтунов Е.А. Севастьянова Ю.В., Вашукова К.С. Поверхностная обработка картона суспензиями наноцеллюлозы растительного и бактериального происхождения // Изв. вузов. Лесной журнал. 2023. № 3. С.162–172.

7. Фридман О.А., Сорокина А.В. Перспективные направления синтеза и химической модификации ацетатов целлюлозы // Химия растительного сырья. 2014. №1. С. 37–52.

8. Anugrahwati M., Nasution M.D.P., Fajarwati F.I. Characteristic comparison of cornstarch-based bioplastics using kaolin, microcrystalline cellulose and chitosan as fillers. Jurnal Pijar Mipa, 2022. V.17(1), P.73–78. https://doi.org/10.29303/jpm.v17i1.3304.

9. Топтунов Е.А. Сравнительный анализ препаратов микрокристаллической целлюлозы различного происхождения // В сб. «Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых учёных – 2022»: матер. конфер.: [Электронный ресурс] / Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Электронные текстовые данные, Архангельск: ИД САФУ, 2022, Т.2, 657 с.

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНОЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

С.А. Шмелькова[1,2], В.П. Седов[1], Д.Н. Орлова[1], М.В. Суясова[1,3]
[1]Курчатовский институт – ПИЯФ, Гатчина, Россия
[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
[3]Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России, Санкт-Петербург, Россия

Модификация целлюлозы проводилась методом загрузки просвета целлюлозного волокна магнитными частицами, а именно ферритом кобальта и эндометаллофуллереном железа. Полученные образцы были идентифицированы методом ИК- и КР-спектроскопии.

MODIFICATION OF CELLULOSE WITH COBALT FERRITE AND IRON ENDOMETALLOFULLERENES TO IMPART MAGNETIC PROPERTIES

S.A. Shmelkova[1,2], V.P. Sedov[1], D.N. Orlova[1], M.V. Suyasova[1,3]
[1]Kurchatov Institute – Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P.Konstantinov, Gatchina, Russia
[2]St. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia
[3]Saint-Petersburg university of state fire service of emercom of Russia, St. Petersburg, Russia

The cellulose modification was carried out by loading the cellulose fiber lumen with magnetic particles, namely cobalt ferrite and iron endometallofullerene. The obtained samples were identified by IR and KR spectroscopy.

Целлюлоза – удивительный материал, доступный в природе; она выпускается как в виде волокон технической целлюлозы, так и в виде регенерированных волокон. Много усилий было направлено на придание целлюлозе свойств для возможности ее использования в материалах, требующих быстрой реакции на стимулирующие воздействия.

В композитных материалах целлюлоза часто используется в качестве подложки или материала-носителя, что обуславливает ее использование в роли носителя магнитных свойств. Многие устройства работают на электрических или магнитных сигналах – свойствах, которые не присущи целлюлозе. Поэтому для использования ее в подобном направлении, можно модифицировать ее ферромагнитными частицами.

Перспективными областями применения такой целлюлозы могут стать такие материалы, в который полимер будет использоваться в качестве

дополнительной защиты ценных бумаг, магнитного материала для 3D-печати, контрастного средства для МРТ, для очистки вод от фармацевтических примесей, для оптических устройств и многого другого.

Модифицирование целлюлозы в данной работе происходило путем добавления разных веществ, имеющих собственные магнитные моменты. Метод загрузки просвета представляет собой размещение наполнителей непосредственно внутри полых пространств целлюлозных волокон.

Наполнители, которые находятся внутри просветов целлюлозных волокон, не препятствуют межволоконному когезионному взаимодействию и, следовательно, оказывают меньшее негативное влияние на механическую прочность.

Одним из наиболее изученных магнитных материалов является феррит кобальта ($CoFe_2O_4$), благодаря своей умеренной намагниченности насыщения, хорошей химической стабильности и механической твердости. Магнитная целлюлоза была получена методом загрузки просвета с использованием МКЦ и наночастиц феррита кобальта. Наночастицы $CoFe_2O_4$ были синтезированы методом химического соосаждения солей хлорида кобальта и хлорида железа избытком гидроксида натрия. Затем наночастицы феррита кобальта были включены в волокна целлюлозы с использованием полиэтиленгликоля (ПЭГ) в качестве удерживающего средства.

На ИК-спектре (рис. 1) можно увидеть полосы поглощения, характерные для целлюлозы, а также полосы, характеризующие присоединение металла к кислороду (табл. 1). Можно предположить, основываясь на литературные данные [1], что происходит взаимодействие между гидроксильной группой у 6-го атома углерода в молекуле целлюлозы и металлом, однако в некоторых статьях это взаимодействие считают адсорбционным.

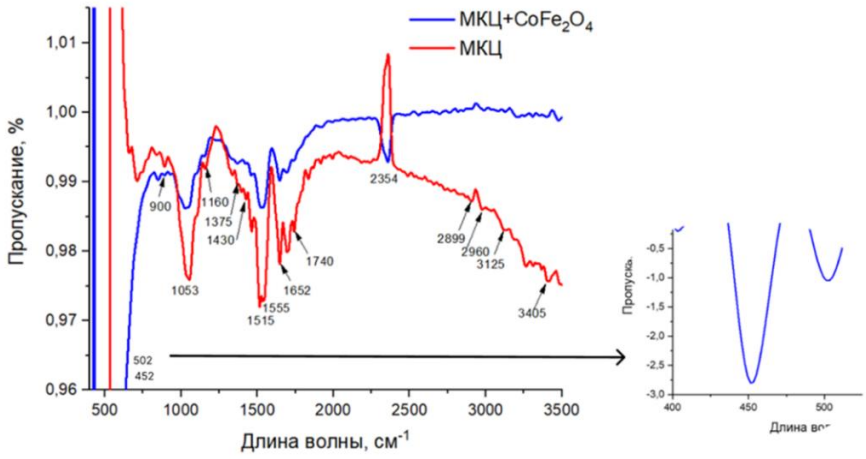


Рис. 1. Сравнение ИК-спектров чистой и модифицированной ферритом кобальта целлюлозы

Таблица 1. Соотнесение теоретических и экспериментальных полос в ИК-спектре целлюлозы

Положение полосы (теоретич), $см^{-1}$	Положение полосы (фактич), $см^{-1}$	Отнесение полос поглощения	Примечание
441 [1],454 [2]	452	Колебания связей металл-кислород (М-О)	Характеризует связь Co-O
524 [1],560 [2]	502		Характеризует связь Fe-O
1060,1100,1160 [3]	1053,1160	$\nu_{C–O}$	
1340 [3]	1375	δ (OH) в CH_2OH	
1450,1495 [3]	1515	$\nu_{C–C}$ в кольце	
1430 [3]	1430	δ (CH_2) + δ (CH)	
1654 [3]	1652	$\delta_{H–O–H}$ колебания кристаллизационной воды	Интенсивность связана с содержанием влаги
1740 [2]	1740	Колебания карбонильной группы	Свойственна для гемицеллюлоз
	2354	Колебания CO_2 в атмосфере	
2800-3000 [2]	2899,2960	$\nu_{C–H}$ в группах CH и CH_2	
3550-3100 [3]	3125,3405	$\nu_{O–H}$ участвующих в меж- и внутримолекулярных Н-связях	Широкая полоса характеризует Н-связи и степень однородности

Следующий магнитный агент в своем составе содержит фуллерен. Фуллерены – это необычный класс соединений, представляющий собой аллотропную модификацию углерода. Они являются шарообразными молекулами с замкнутой поверхностью, которая образована чередующимися пяти- и шестиугольниками (по своей структуре напоминает футбольный мяч). В данной работе использовались эндометаллофуллерены железа, такие фуллерены в каркас которых заключена частица железа. Методика их изготовления состоит в испарении графитовых электродов в электродуговом генераторе (получаем фуллеренсодержащую сажу), и выделение ЭМФЖ из сажи экстракцией.

В случае с ЭМФЖ металл заключен внутрь углеродного каркаса, поэтому он не реагирует с целлюлозой напрямую, на спектре (рис. 2) не будет

связи, аналогичной предыдущему примеру, поэтому, по литературным данным [4], о взаимодействии можно судить по изменению числа полос или по смещению пиков на ИК-спектрах исходных веществ и продукта их взаимодействия.

Полоса поглощения продукта лежит в диапазоне полос поглощения чистой ПЦ и ЭМФЖ, а именно – 1384 $см^{-1}$ у продукта между 1360 $см^{-1}$ на кривой ПЦ и 1389 $см^{-1}$ на кривой ЭМФЖ. Эти полосы характеризуют изгиб гидроксильной группы у 6-го атома углерода. В литературе говорится, что взаимодействие происходит между гидроксильной группой целлюлозы и двойной связью фуллерена, но в ряде статей указывается [4], что взаимодействие только адсорбционное.

Сопоставив полученные спектры модифицированной целлюлозы с эндометаллофуллереном железа, на КР-спектре (рис. 3) можно увидеть полосы поглощения, невидимые на ИК-спектре, а именно колебания связей CH_2, алифатических и ароматических связей С-С целлюлозы и непредельные связи С-С фуллерена.

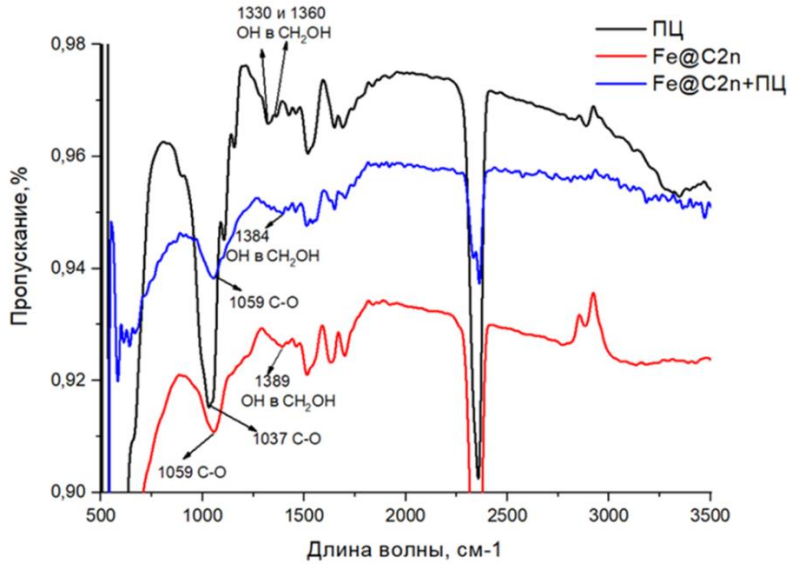


Рис. 2. Сравнение ИК-спектров чистой порошковой целлюлозы, чистого эндометаллофуллерена железа и продукта их взаимодействия

В результате проведенных исследований была модифицирована целлюлоза ферритом кобальта и эндометаллофуллереном железа методом загрузки просвета. Образцы обладают магнитными свойствами и по результатам анализа ИК- и КР- спектров, можно предположить, что скорее всего образование связи Co–O и Fe–O говорит о химическом взаимодействии,

а о виде взаимодействия целлюлозы с эндометаллофуллереном железа вопрос можно считать открытым.

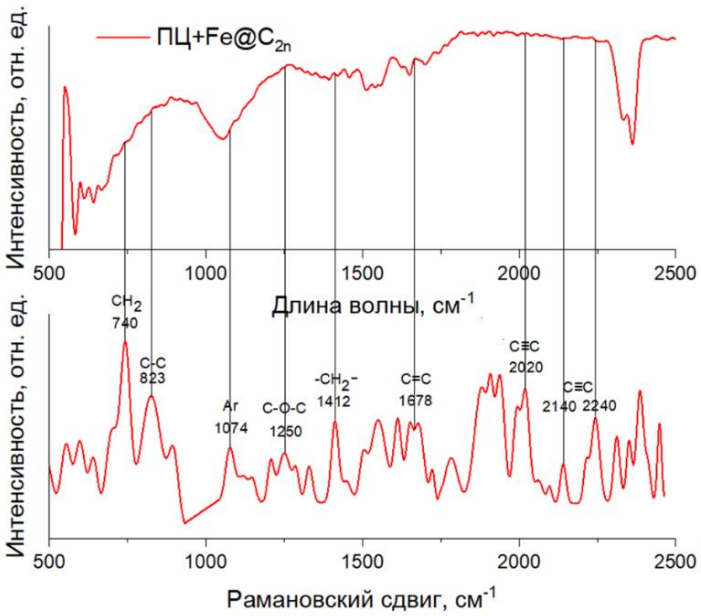


Рис. 3. Сравнение ИК- и КР-спектров модифицированной эндометаллофуллереном железа целлюлозы

В дальнейшей работе будет продолжено изучение магнитной целлюлозы с использованием наноцеллюлозы и других магнитных агентов, а также будет оцениваться степень намагниченности.

Список литературы

1. Pineda X. Quintana G.C., Herrera A.P., Sánchez J.H. Preparation And Characterization Of Magnetic Cellulose Fibers Modified With Cobalt Ferrite Nanoparticles, Materials Chemistry and Physics // Materials Chemistry and Physics. 2020. N 259(3):122778. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.122778

2. Annie V.P., Ansel M.L., Emima J.J., Raja K., Queen S.D., Alison C.F., Krishnan S., Jerome Das S. Investigations of optical, electrical and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles by naive co-precipitation technique // Optik - International Journal for Light and Electron Optics. 2016, July N127(20). DOI:10.1016/j.ijleo.2016.07.063

3. Модификация структуры и свойств целлюлозы: монография / В.А. Петров [и др.]; Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. 172 с.

4. Awan F. Enhanced radical scavenging activity of polyhydroxylated C_{60} functionalized cellulose nanocrystals // Cellulose. 2016. № 23. С. 3589–3599.

ПРИМЕНЕНИЕ РАСТРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАСТИКОВ БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

А.В. Артёмов, А.С. Ершова, В.Г. Бурындин
Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

Предложен способ определения цветовой окраски лицевой поверхности пластиков без связующих (ПБС) с применением компьютерных программ для обработки растровых изображений. Исследованы ПБС на основе древесного наполнителя. В качестве колерующего агента был принят порошкообразный гидролизный лигнин, дополняемый к древесной муке в различных соотношениях. Предварительная оценка цветовых моделей осуществлялась по микрофотографиям, полученным на лабораторном микроскопе при увеличении 1х400, и сканографиям, полученным на планшетном сканере при разрешении 300 dpi. Установлено, что для предварительной оценки цветовых характеристик ПБС достаточно использования сканографий при анализе точек размеров 16 px.

THE USE OF RASTER IMAGES TO DETERMINE THE COLOR CHARACTERISTICS OF PLASTICS WITHOUT RESINS BASED ON LIGNOCELLULOSE-CONTAINING RAW MATERIALS

A.V. Artyomov, A.S. Ershova, V.G. Bryndin
Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia

A method for determining the coloration of the surface of plastics without resins (PWR) using computer programs for raster image processing is proposed. The study focused on PWR based on wood filler. Powdered hydrolysis lignin was used as a coloring agent, combined with wood flour in various proportions. Preliminary assessment of color models was performed using microphotographs taken with a laboratory microscope at 400x magnification, as well as scanned images obtained with a flatbed scanner at a resolution of 300 dpi. It was found that for the preliminary evaluation of the color characteristics of PWR, it is sufficient to use scanned images when analyzing points with a size of 16 pixels.

В качестве наполнителя для получения древесных композиционных материалов используют различное лигноцеллюлозное сырье (древесина в виде опилок и муки, растения в виде плодовых оболочек, волокна или костра, отходы текстиля и макулатуры), которое при различных способах и условиях их переработки может влиять на конечную цветовую окраску получаемого изделия [1-3].

Наиболее перспективным является использование гидролизного лигнина в качестве цветового пигмента для улучшения декоративных характе-

ристик. Гидролизный лигнин широко применяется при получении композиционных материалов, в т.ч. пластиков без связующих (ПБС) [4-6].

Для оценки декоративных характеристик (цветовых оттенков) получаемых материалов на основе ПБС необходим метод, позволяющий за короткое время выполнять данную оценку.

Целью данной работы являлось изучение возможности экспертной оценки изменения цветовых моделей ПБС на основе древесного наполнителя и гидролизного лигнина для прогнозирования цветовых композиций с использованием полученных растровых изображений лицевой поверхности материалов на основе ПБС.

В качестве исходного сырья использовалось пресс-сырье на основе древесной муки марки ДМ-180 (ДМ) и гидролизного лигнина (ГЛ).

Для выполнения исследования и возможности оценки влияния добавки гидролизного лигнина на свойства ПБС, были получены образцы ПБС из составленного ряда композиций с различным соотношением «древесная мука – гидролизный лигнин».

Рецептура пресс-композиций, технологические режимы и условия получения образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Рецептура и режимы получения образцов ПБС

№ композиции	Содержание, масс., %		Влажность, %	Давление прессования, МПа	Температура прессования, °С	Продолжительность, мин	
	ДМ	ГЛ				прессования	охлаждения под давлением
1	100	0	12	40	180	10	10
2	80	20	12	40	180	10	10
3	60	40	12	40	180	10	10
4	40	60	12	40	180	10	10
5	20	80	12	40	180	10	10
6	0	100	12	40	180	10	10

На основании принятых композиций и режимов изготовления, методом горячего компрессионного прессования были получены образцы ПБС в виде дисков диаметром 90 мм и толщиной 2,5 мм.

Изучение изменения цветовой окраски лицевой поверхности полученных образцов ПБС осуществлялось с помощью полученных микрофотографий и сканографий. Микрофотографии были получены с помощью микроскопа при увеличении 1×400, сканографии были получены с помощью планшетного сканера при разрешении 300 dpi.

Анализ цветовых моделей полученных изображений осуществлялся с помощью программ для обработки растровых изображений (пакет графического редактора «CorelDRAW») и онлайн сервисов для обработки растровых изображений с целью побора красок и колеров (www.whatcolor.ru). Для выполнения анализа, произвольно выбиралось не менее 5-ти точек (размер точки анализа принимался от минимального размера 16 px, до максимального – 50 px), для которых выполнялось определение:

- цветовой модели (RGB, SMYK);
- шестнадцатеричного кода цвета;
- шаблонный цвет установленной цветовой модели и кода цвета.

Результаты анализа цветовых характеристик полученных изображений представлено в табл. 2, 3.

Таблица 2. Цветовая характеристика ПБС при анализе точек размером 16 px

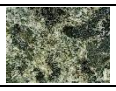
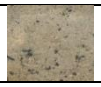
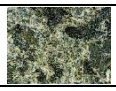
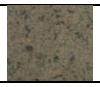
Изучаемая характеристика	№ композиции					
	1	2	3	4	5	6
Микрофотография						
RGB	176,176, 128	192,192, 176	144,144, 112	80,96,80	128,144, 128	144,160, 160
SMYK	0,0,27, 31	0,0,8, 25	0,0,22, 44	17,0,17, 62	11,0,11, 44	10,0,0, 37
Шаблон цвета						
Шестнадцатеричный код цвета	#b0b080	#c0c0b0	#909070	#506050	#809080	#90a0a0
Сканография						
RGB	160,144, 112	128,112, 96	112,96,80	96,96, 80	80,80,64	48,48,48
SMYK	0,10,30, 37	0,13,25, 50	0,14,29, 56	0,0,17, 62	0,0,20, 69	0,0,0, 81
Шаблон цвета						
Шестнадцатеричный код цвета	#a09070	#807060	#706050	#606050	#505040	#303030

Таблица 3. Цветовая характеристика ПБС при анализе точек размером 50 px

Изучаемая характеристика	№ композиции					
	1	2	3	4	5	6
Микрофотография						
RGB	200,200, 150	150,150 ,100	192,192, 176	50,50, 50	100,100, 100	100,100, 100
SMYK	0,0,25, 22	0,0,33, 41	0,0,8, 25	0,0,0, 80	0,0,0, 61	0,0,0, 61
Шаблон цвета						
Шестнадцатеричный код цвета	#c8c896	#969664	#969696	#323232	#646464	#646464
Сканография						
RGB	150,150, 100	150,150 ,100	100,100, 100	100,100, 100	100,100, 100	50,50, 50
SMYK	0,0,33, 41	0,0,33, 41	0,0,0, 61	0,0,0, 61	0,0,0, 61	0,0,0, 80
Шаблон цвета						
Шестнадцатеричный код цвета	#969664	#969664	#646464	#646464	#646464	#323232

Так как исходные компоненты представлены мелкодисперсными порошками, то распределение их частиц в пресс-материале будет обуславливать цветовую окраску с преобладанием конкретного наполнителя в зависимости от его содержания. В связи с этим выполнено определение доли преобладающего (доминирующего) цвета для материалов каждой композиции (табл.4).

Таблица 4. Доля преобладающего (доминирующего) цвета в изучаемом материале

Объект изучения	Размер точки анализа, px	Доля доминантного цвета, %					
		пресс-композиция					
		1	2	3	4	5	6
Микрофотография	16	41	26	13	22	25	62
	50	69	51	34	32	41	37
Сканография	16	56	40	49	52	51	95
	50	81	93	97	89	88	99

Таким образом, для предварительной оценки цветовых моделей лицевой поверхности ПБС:

- при использовании микрофотографий, полученных при увеличении 1×400, не удается установить однозначную цветовую картину полученного растрового изображения из-за глубины резкости микроскопа;

- достаточно использования сканографий при анализе точек размеров 16 px.

Список литературы

1. Юрченко В.В., Хлебородова В.А. Анализ модифицирующих добавок, применяемых в композиционных материалах с наполнителем из отходов древесины и термопластичных полимеров // Сборник научных трудов Донецкого института железнодорожного транспорта. 2018. № 48. С. 39–45.

2. Сабирова Г.А., Сафин Р.Р. Влияние предварительной термической обработки древесного наполнителя на цветовые характеристики наполненного полимера // В сб.: «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России»: Матер. XVII Всерос. (национальной) научно-технич. конфер., Екатеринбург, 05–17 апреля 2021 года. Екатеринбург: ФГБОУВО «Уральский государственный лесотехнический университет». 2021. С. 410–412.

3. Галяветдинов Н.Р., Талипова Г.А., Сафин Р.Р., Мухаметзянов Ш.Р. Разработка древесно-наполненного композитного состава для 3D принтеров // Деревообрабатывающая промышленность. 2019. № 1. С. 33–39.

4. Артёмов А.В., Бурындин В.Г., Савиновских А.В. Влияние гидролизного лигнина на экспозиционные свойства пластиков без связующего // В сб.: «Древесные плиты и фанера: теория и практика»: матер. XXIV Всеросс. научно-практич. конфер., Санкт-Петербург, 17–18 марта 2021 года / Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова. Санкт-Петербург: Политех-пресс, 2021. С. 86–91.

5. Артёмов А.В., Ершова А.С., Бурындин В.Г., Якимова А.Б. Исследование влияния гидролизного лигнина на биостойкость пластиков без связующих веществ на основе древесины березы // Системы. Методы. Технологии. 2023. № 2(58). С. 165–171. DOI 10.18324/2077-5415-2023-2-165-171.

6. Артёмов А.В, Бурындин В.Г., Ершова А.С., Ладыгина А.Н. Гидрофобизация пластиков без связующих веществ гидролизным лигнином // Деревообрабатывающая промышленность. 2023. № 1. С. 116–124.

НЕТКАНЫЕ ПОЛОТНА НА ОСНОВЕ ЛУБЯНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ ВОЛОКОН

И.С. Макаров, М.И. Виноградов, А.Г. Смыслов, Д.Н. Черненко, В.Г. Куличихин
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

Разработан способ получения нетканого материала на основе целлюлозных конопляных и льняных волокон. Для обеспечения целостности формируемого материала в матрицу целлюлозных волокон из льна или конопли вводили вискозные волокна длиной не менее 60 мм, которые играли роль армирующей фазы. Показано, что оптимальное содержание вискозных волокон составляет не менее 10 %.

NON-WOVEN FABRICS BASED ON BAST AND ARTIFICIAL FIBERS

I.S. Makarov, M.I. Vinogradov, A.G. Smyslov, D.N. Chernenko, V.G. Kulichihin
A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow, Russia

A method for producing non-woven material based on cellulose hemp and flax fibers has been developed. To ensure the integrity of the formed material, viscose fibers with a length of at least 60 mm were introduced into the matrix of cellulose fibers from flax or hemp, which played the role of a reinforcing phase. It has been shown that the optimal content of viscose fibers is at least 10%.

Среди широкого спектра текстильных изделий нетканые материалы занимают особое место. Их постоянно растущая востребованность связана с низкой стоимостью, простотой получения, широким спектром функциональных свойств и т.д. Объем производства нетканых материалов за последние годы вырос на десятки процентов, и такая тенденция прогнозируется на ближайшее десятилетие. Из нетканых материалов получают средства гигиены, фильтры для жидких и газовых сред, медицинские изделия и конструкционные материалы. Для формирования войлока используют короткие (штапельные) и длинные (непрерывные) волокна. Их скрепление между собой обеспечивается без применения методов ткачества, химической или физической обработки. Считается, что у таких изделий нет какой–либо организованной геометрической структуры. Отсюда, механические и функциональные свойства будут зависеть от плотности локальных физических зацеплений между моноволокнами. Нетканые полотна, формируются иглопробивным, вязально-пробивным, высокотемпературным или клеевым способами.

По свойствам, нетканые материалы разделяют на технические, медицинского назначения и бытовые. Формируются нетканые материалы из синтетических или натуральных волокон. На долю синтетических волокон приходится до 80 % от всех производимых нетканых материалов, а оставшуюся

часть изготавливают из хлопка, льняных, конопляных и других волокон. Развитие технологий и экологических требований стимулирует поиск новых направлений использования нетканых материалов. В частности, такие материалы могут быть использованы и для получения специальных изделий, например, теплоизоляционных материалов.

Целлюлозные волокна обладают отличными сорбционными свойствами, механической прочностью, что находит свое отражение в нетканых материалах для персонального использования. В отличие от синтетических волокон, целлюлозные могут без урона окружающей среде утилизироваться.

Задачей данного исследования стало получение прекурсоров углеродного войлока на базе целлюлозных волокон лубяных культур (льна и конопли). Для этого был разработан способ получения нетканого материала на основе целлюлозных конопляных и льняных волокон. К сожалению, использование коротких волокон лубяных культур не позволило добиться целостности формируемого материала по причине недостаточной плотности сетки физических зацеплений. Для решения данной проблемы в матрицу целлюлозных волокон из льна или конопли вводили вискозные волокна длиной не менее 60 мм, которые играли роль армирующей фазы. Было показано, что оптимальное содержание вискозных волокон составляет не менее 10 %.

Для используемых целлюлозных льняных, конопляных и вискозных волокон были оценены химический состав и структурные особенности. Показано, что используемые вискозные волокна кардинально отличается по своим свойствам от целлюлозных волокон из льна и конопли. Натуральные волокна отличаются от вискозных своим химическим составом. Для них характерно присутствие большего количества железа и ряда других металлов.

Для полученных нетканых материалов изучено их термическое поведение. Показано, что величина углеродного остатка зависит в большей степени от соотношения компонентов нежели от типа используемых волокон. Наибольшие значения углеродного остатка при температуре 1000 °С наблюдали для составов с содержанием вискозы менее 30 % (12,5 %). Построена концентрационная зависимость углеродного остатка, которую использовали для определения оптимальных композиций для выработки прекурсоров углеродных полотен.

Работа выполнена в рамках гранта 4409ГС1/72609 от 28.12.2021 и в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПАН КАК ПРЕКУРСОРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

М.И. Виноградов, И.С. Макаров, Л.К. Голова, Г.Н. Бондаренко, В.Г. Куличихин
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева (ИНХС РАН)

Разработан способ получения смесевых растворов целлюлозы и ПАН в N-метилморфолин-N-оксиде. Исследование смесевых растворов показало, что они являются двухфазными системами во всем диапазоне концентраций. Определены условия стабильного формования волокон и построена концентрационная зависимость оптимальной температуры формования волокон. Получены композиционные волокна на основе целлюлозы и ПАН в широком диапазоне соотношений компонентов.

COMPOSITE FIBERS BASED ON CELLULOSE AND PAN AS CARBON FIBER PRECURSORS

M.I. Vinogradov, I.S. Makarov, L.K. Golova, G.N. Bondarenko, V.G. Kulichihin
A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow, Russia

A method for preparing mixed solutions of cellulose and PAN in N-methylmorpholine-N-oxide has been developed. The study of mixed solutions showed that they are two-phase systems over the entire range of concentrations. The conditions for stable spinning of fibers are determined, and the concentration dependence of the optimal fiber spinning temperature is plotted. Composite fibers based on cellulose and PAN have been obtained in a wide range of component ratios.

Прекурсоры углеродных волокон (УВ) получают на базе ПАН, пеков и целлюлозных волокон. В зависимости от природы прекурсора УВ могут обладать высокой прочностью и жесткостью, низкой теплопроводностью, небольшими значениями коэффициента термического расширения и др. Высокомодульные УВ получают при высокотемпературной обработке ПАН и пековых прекурсоров. Для получения УВ с высокими теплозащитными свойствами обычно используют гидратцеллюлозные прекурсоры. Нашими исследованиями показано, что высокополярный растворитель N-метилморфолин-N-оксид обладает способностью растворения не только гидрофильной целлюлозы, но и ряда гидрофобных полимеров, в том числе, сополимеров ПАН. Использование общего растворителя для целлюлозы и ПАН открывает новые возможности для получения композиционных прекурсоров УВ. Разработан способ получения смесевых растворов целлюлозы и ПАН в N-метилморфолин-N-оксиде. Исследование смесевых растворов показало, что они являются двухфазными системами во всем диапазоне концентраций. Морфология эмульсий зависит от предыстории и фазового состава,

трансформируясь при деформировании в фибриллярную. Характер морфологических превращений, фазовый состав и межмакромолекулярные взаимодействия определяют реологическое поведение эмульсий во всем интервале концентраций в непрерывном и динамическом режимах деформирования при температурах 110-130°С. Определены условия стабильного формования волокон и построена концентрационная зависимость оптимальной температуры формования волокон. Получены композиционные волокна на основе целлюлозы и ПАН в широком диапазоне соотношений компонентов. Исследования термических свойств полученных волокон, проведенное с помощью ДСК и метода высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения in situ, позволили установить, что возникшие в эмульсиях специфические взаимодействия между полимерами, в процессе термообработки волокна трансформируются в межмакромолекулярные ковалентные связи, изменяя механизм циклизации нитрильных групп и замедляя процессы высокотемпературных структурно-химических превращений целлюлозы. Образование в результате гидролиза прекурсора в условиях пиролиза ПАН сложноэфирных групп может быть важным, позитивным фактором при получении композиционных УВ. Об этом свидетельствует их каталитическая роль при отщеплении неуглеродных атомов как в ПАН, так и в целлюлозе в ходе дальнейшей карбонизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №17-79-30108).

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВЕТОК ДЕРЕВЬЕВ СИРИИ

Ф. Албаррам, Я.В. Казаков
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Белая бумага была получена из целлюлозы, полученной из черенков и веток сосны и эвкалипта, а также из смеси сосны и эвкалипта, выращенных в Сирии. Цель исследования состояла в том, чтобы найти альтернативное сырье взамен древесных хлыстов и балансов для бумажной промышленности из-за нехватки лесных площадей в Сирии и извлечь выгоду из вторичных лесных продуктов.

MECHANICAL PROPERTIES OF PULP PRODUCED FROM THE BRANCHES OF SYRIAN TREES

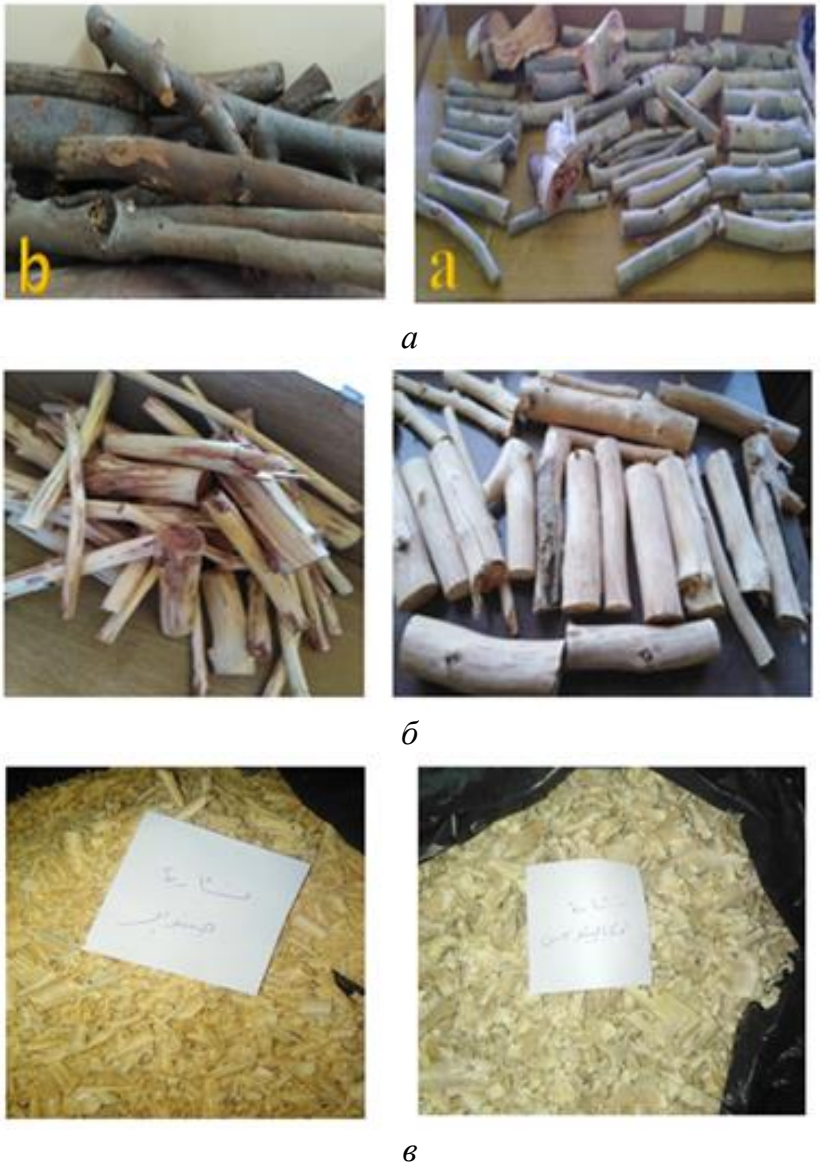
F. Albarram, Y.V. Kazakov
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

White paper was obtained from cuttings and branches of pine and eucalyptus grown in Syria, in addition to paper obtained from a mixture of pine and eucalyptus, The aim of the study was to find an alternative raw material for large logs for the paper industry due to the lack of forest area in Syria and benefit from recycled forest products.

В настоящее время потребность в изделиях из бумаги и картона возрастает. Бумага является основным материалом для письма, и именно она обеспечила сохранение интеллектуального производства и его передачу из поколения в поколение на протяжении веков человеческой жизни. Несомненно, бумажная промышленность стала большим скачком в истории человечества, облегчив создание, копирование, сохранение и распространение интеллектуальных продуктов способом, которого раньше не было ни в одном другом письменном материале [1].

Одним из направлений комплексного использования древесного сырья, является максимальное вовлечение в переработку некондиционной древесины, в том числе использование отходов лесозаготовок, деревообработки и переработки. Это является важным с точки зрения ресурсосбережения и рационального природопользования. Перспективным является расширение сырьевой базы целлюлозно-бумажной промышленности за счет использования древесины молодняка от рубок ухода, а также из компонентов дерева, которые в настоящее время не используются: верхушки, ветви и т.п. [2].

В исследовательских целях использовались ветки сосны и эвкалипта, а место их произрастания – Сирийская Арабская Республика. С ветвей снимали кору, рис.1, а затем рубили на щепу.



а

б

в

Рис. 1. Древесное сырье, использованное в эксперименте: *а* – ветви, эвкалипта, и сосны, полученные в результате обрезки; *б* – одревесневшие ветки после удаления коры; *в* – щепа из сосны и эвкалипта

Перед использование древесину замачивали в воде на неделю. Целлюлозу получали химическим методом – щелочной варкой. Варочный раствор – смесь гидроксида натрия NaOH и сульфата натрия $NaSO_4$. Варку проводили в автоклавах при температуре 150-160 °С в течение 3 часов, при давлении 0,7...0,8 МПа, расход щелочи – 26 % в единицах NaOH. Для проведения процесса брали 1 кг щепы в пересчете на абсолютно сухую древесину.

Полученную целлюлозу промывали водой в несколько приемов. У полученной целлюлозы определяли выход и число Каппа. В отработанном щелоке определяли плотность и концентрацию сухих веществ, рис.2.

а

б

в

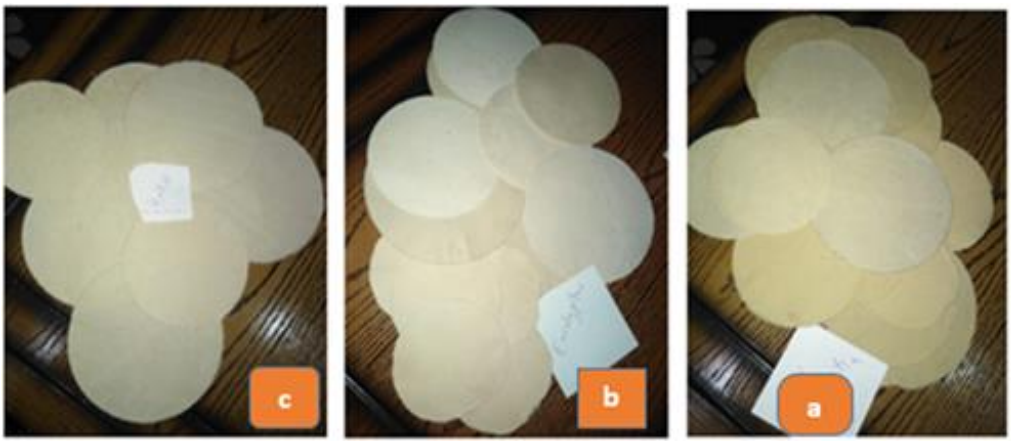
Рис. 2. Анализ черного щелока и целлюлозы: *а* – определение концентрации сухих веществ в черном щелоке; *б* – определение числа каппа в начале, середине и в конце титрования; *в* – полученная целлюлоза: эвкалиптовая, сосновая, и из смеси сосны и эвкалипта

В результате варки из 1 кг древесины было получено: 391,2 г сосновой целлюлозы и 415,2 г эвкалиптовой целлюлозы в пересчете на полностью сухую целлюлозу. Это соответствует выходу сосны 39,1 % и эвкалипта 41,5 %, а из смеси сосны и эвкалипта из 1 кг смеси щепы сосны и эвкалипта

(50:50) получено 284 г а.с. целлюлозы, что т. е. выход составил 28,4 %. Это можно считать очень хорошим результатом. Число каппа сосновой целлюлозы составляет 5,7, что соответствует содержанию лигнина 0,74 %. Эвкалиптовая целлюлоза имеет число Каппа менее 3,6 и содержание лигнина 0,47 %. Что касается смеси, то она имеет число Каппа 4,6, что соответствует содержанию лигнина 0,59 %. Таким образом, удаление лигнина было очень важно, и почти весь лигнин перешел в раствор. Концентрация сухих веществ в отработанном черном щелоке (тест TDS) составила 512 г/л для сосны и 493 г/л для эвкалипта, а в смеси 316,0 г/л, что соответствует среднему количеству растворенных твердых веществ.

После ручного отлива на сетке из разбавленной суспензии, сушка лабораторных отливок бумаги из этой целлюлозы производилась в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течение 20 минут. Размол целлюлозы не проводили. Получены образцы, массой 60 г/м^2, рис.3.

а



б

Рис. 2. Изготовление бумаги в лабораторных условиях: *а* – процесс формования бумаги; *б* – полученная бумага: эвкалиптовая, сосновая, и из смеси сосны и эвкалипта

В табл. 1 представлены результаты испытаний бумаги, полученной из целлюлозы из веток сосны и эвкалипта и из смеси их.

Таблица 1. Физико-механические свойства бумаги из веток сосны и эвкалипта

Параметр	сосна	эвкалипт	смесь
Масса 1 м^2, г	57,4	57,8	60,5
Влажность бумаги, %	13,7	12,5	13,7
Сопротивление разрыву, Н	15,7	15,6	16,4
Сопротивление продавливанию, кПа	79,4	80,6	82,9

Выводы.

1) Использование ветвей как побочных продуктов деревообработки перспективно с точки зрения экономии ресурсов, так как позволяет заменить часть деловой древесины в производстве бумаги и повысить степень комплексного использования древесного сырья.

2) Из-за меньшего содержания лигнина в ветках дерева, удаление лигнина при варке происходит легче и происходит более полное удаление лигнина, число Каппа для целлюлозы из сосны равно 5,7, для эвкалипта 3,6, что соответствует лигнину содержанием менее 1 %.

3) Полученные полуфабрикаты имеют низкую прочность, которую можно повысить за счет применения размола и введения химических вспомогательных веществ

4) Предлагаемая технология соответствует современным тенденциям по рациональному природопользованию и охране природы, и выражается в комплексном использовании древесного сырья, т.е. получение полезных продуктов из остатков обрезки деревьев.

5) Использование смеси сосновой и эвкалиптовой древесины из молодых веток при получении бумаги показало хороший результат, так как смесь содержала коротковолокнистую лиственную и длинноволокнистую хвойную.

6) Остались вопросы, которые еще требуют решения, например, по сточным водам, образующейся в процессе производства бумаги, и регенерации химикатов.

Список литературы

1. Omar, Ashraf and Makled and Heba. 2016, Paper: History and development. Egypt, Alexandria University, Faculty of Arts. 485 p.

2. Хакимова Ф.Х., Синяев К.А., Хакимов Р.Р., Носкова О.А. Молодая тонкомерная древесина от рубок ухода за лесом – резерв сырья для производства целлюлозы и бумаги // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2020. Т. 24. № 2. С. 88–97. DOI: 10.18698/2542-1468-2020-2-88-97.

РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ

М.С. Пеньков
Саморегулируемая организация «Ассоциация «Лига переработчиков макулатуры», Москва, Россия

В докладе рассматривается важность проблемы расчета материального баланса в российской ЦБП и необходимые условия для его внедрения в практику управления отраслью.

CALCULATION OF MATERIAL BALANCE IN RUSSIAN PULP AND PAPER INDUSTRY

M.S. Penkov
Self-Regulated Organization "Wastepaper Processors' League"

The report discusses the importance of the problem of the material balance calculating in the Russian pulp and paper industry and the necessary conditions for its implementation in the industry management practice.

Структура производства и потребления бумаги и картона в России изменяется в соответствии с трендами, действующими во всем мире.

Популярность «зеленой повестки» вызвала заметные сдвиги в поведении потребителей. Прежде всего, широкие слои населения проявляют интерес к вопросам снижения воздействия на окружающую среду; этот интерес выражается в предпочтении утилизируемой упаковки товаров. Рост популярности раздельного сбора отходов домашними хозяйствами, в свою очередь, предоставляет в распоряжение производителей бумаги и картона крупные объемы вторичного бумажного сырья.

С другой стороны, развитие информационных технологий и микроэлектроники, распространение мобильных устройств и мобильного доступа к интернету снижают роль бумаги как носителя информации. Потребление газетной бумаги неуклонно снижается на протяжении, как минимум, двадцати лет; внедрение систем электронного документооборота сокращает спрос на бумагу для изготовления управленческих документов.

Таким образом, в структуре производства бумаги и бумажных изделий снижается доля бумажных носителей информации и в то же время растет доля бумаги для производства упаковки. Так, более 50 % объема произ-

водства бумаги и картона в России составляют тарные картоны, соответственно, наиболее часто используемой бумажной упаковкой является упаковка из гофрированного картона.

Своим быстрым развитием российское производство упаковки из гофрированного картона во многом обязано кризису 1998 года. Резкая девальвация рубля сделало привлекательным внутреннее производство потребительских товаров, что обусловило резкий рост спроса на упаковку. С другой стороны, на российский рынок начали поступать предложения оборудования для производства гофрированного картона и упаковки из него со стороны китайских и турецких производителей. Данные предложения характеризовались достаточно низкой ценой, особенно по сравнению с ведущими европейскими компаниями. Сочетание высокого спроса на упаковку с дешевым предложением оборудования обеспечило быстрое увеличение числа производителей гофрированного картона и упаковки из него.

В свою очередь, рост объемов выпуска упаковки из гофрированного картона создал спрос на тарные картоны, а увеличение объемов потребления упаковки из гофрокартона предоставил в распоряжение производителей тарных картонов ресурс макулатуры. Сочетание указанных факторов обеспечило опережающий рост производства макулатурных тарных картонов и количества предприятий, выпускающих макулатурные тарные картоны.

На протяжении последних более чем двадцати лет рынок упаковки из гофрированного картона и смежный с ним рынок тарных картонов демонстрировали устойчивую тенденцию к росту. Однако наряду с положительными эффектами роста сегментов упаковки из гофрированного картона и тарных картонов длительный рост привел к выраженному избытку предложения мощностей в обоих рассматриваемых сегментах.

Главной причиной нарушения баланса спроса и предложения в сегментах упаковки из гофрокартона и тарных картонов является несовершенство статистического наблюдения на уровне отрасли. Если рассмотреть жизненный цикл упаковки из гофрированного картона, от заготовки древесины до переработки макулатуры, то можно заметить следующее.

В части от заготовки балансов до производства готовой упаковки всем видам продукции, от древесных балансов до ящиков из гофрированного картона, присвоены коды Общероссийского классификатора продукции по видам экономической деятельности ОКПД 2, соответственно, осуществляется регулярное статистическое наблюдение. Однако после образования из упаковки отходов происходит разрыв наблюдения. Хотя классификатор ОКПД 2 содержит кодировку 38.32.32 «Отходы бумаги и картона», какие-

либо данные по указанной кодировке в материалах Росстата отсутствуют (рис. 1).

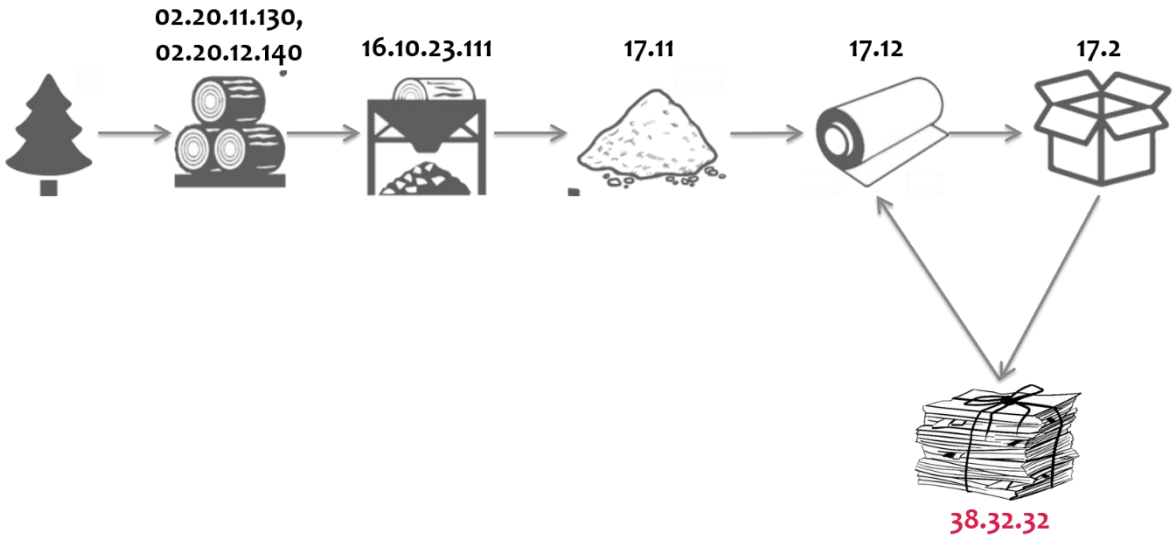


Рис. 1. Схема статистического наблюдения по стадиям жизненного цикла упаковки из гофрированного картона

Кроме того, даже если бы накопление информации по указанной кодировке ОКПД 2 осуществлялось, извлечь из нее какую-либо практическую пользу было бы весьма затруднительно, поскольку разделения по маркам макулатуры, соответствующим ГОСТ 10700–97, данная кодировка ОКПД 2 не предусматривает. При этом каждая из тринадцати указанных в ГОСТ марок макулатуры имеет свои особенности применения, а марка МС-11В – специфичную технологию переработки.

Отсутствие данных об объемах заготовки и реализации отходов бумаги и картона обусловлено структурой образования и сбора отходов бумаги и картона (рис. 2).

Производители упаковки из гофрированного картона и представители крупной сетевой розницы самостоятельно поставляют макулатуру марки МС-5Б переработчикам макулатуры, однако в статистическую отчетность указанных субъектов объемы реализации макулатуры не попадают: обе указанные категории источников макулатуры марки МС-5Б подают отчетность исключительно по своим видам деятельности и по основным производимым продуктам (услугам).

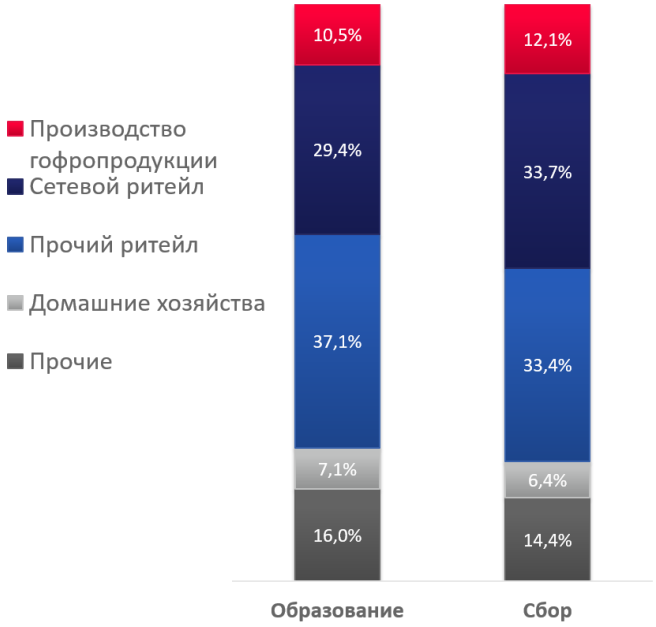


Рис. 2. Структура образования и сбора отходов бумаги и картона по источникам (на примере макулатуры марки МС-5Б)

Отходы бумаги и картона, образующиеся у средней и мелкой розницы, в домашних хозяйствах и прочих источниках, попадают на переработку через производственно-заготовительные предприятия (ПЗП) и иных мелких сборщиков макулатуры. Последние осуществляют вид деятельности 38.32.52 в соответствии с ОКВЭД 2, но в силу используемых налоговых режимов (упрощенная, патентная системы налогообложения) и организационно-правовых форм (индивидуальные предприниматели, самозанятые граждане) имеют право не подавать большинство видов отчетности.

Таким образом, официальный статистический учет оборота макулатуры в настоящее время отсутствует. В свою очередь, отсутствие регулярной статистики привело к выраженным дисбалансам спроса и предложения в сегментах упаковки из гофрированного картона, тарных картонов и макулатуры марки МС-5Б.

Отсутствие регулярного статистического наблюдения блокирует сколько-нибудь эффективную реализацию целого ряда государственных мероприятий в областях, связанных с управлением вторичными материальными ресурсами, обращением с отходами, трансформации экономики к модели замкнутого цикла. Для решения проблемы статистического наблюдения в области оборота отходов Заместитель Председателя Правительства РФ Абрамченко В.В. в рамках Дорожной карты реализации концепции совершенствования механизма расширенной ответственности производителей и импортеров товаров и упаковки (распоряжение от 31.03.2021 г.

№ 2915п-П11) выпустила поручение подготовить проект изменений в общероссийский классификатор ОКВЭД 2 для обеспечения учета индивидуальных предпринимателей и юридических лиц, осуществляющих деятельность по раздельному накоплению, сбору, обработке и утилизации отходов от использования товаров, в том числе детализации сведений о произведенной продукции с использованием вторичного сырья. 18 мая текущего года было выпущено поручение о подготовке изменений в классификатор ОКПД 2 для детализации учета вторичных материальных ресурсов и вторичного сырья.

Лига переработчиков макулатуры в порядке содействия исполнению поручений Заместителя Председателя Правительства РФ подготовила предложения по изменению перечисленных классификаторов. Предложения Лиги ПМ нашли поддержку со стороны Министерства промышленности и торговли РФ. Однако только детализации учета отходов, в нашем случае – бумаги и картона, для получения сведений, необходимых для полноценного построения отраслевого материального баланса, будет недостаточно; требуется изменение подхода к сбору данных об обороте вторичного бумажного сырья. Лига ПМ предлагает передать ответственность за формирование статистических данных в сфере оборота вторичного бумажного сырья непосредственно переработчикам макулатуры. Последние в наибольшей степени заинтересованы в адекватной информации о материальных потоках в масштабах отрасли.

СРАВНЕНИЕ СПОСОБНОСТИ К РАЗМОЛУ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ СТАНДАРТИЗИРОВАННЫХ УСЛОВИЯХ

М.А. Холмова, Я.В. Казаков
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Представлены результаты сравнения способности к размолу волокнистых полуфабрикатов в условиях стандартизированного лабораторного размола на мельнице Йокро. Показано влияние морфологии целлюлозных волокон на кривую размола хвойных и лиственных полуфабрикатов производственного и лабораторного изготовления.

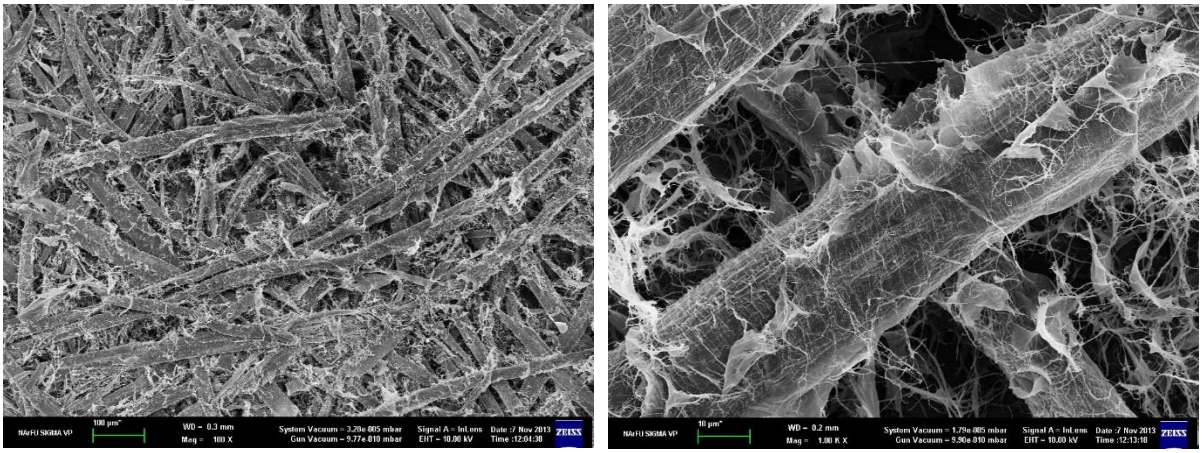
COMPARISON OF THE PULPS REFINING ABILITY UNDER STANDARDIZED LABORATORY CONDITIONS

M.A. Holmova, Y.V. Kazakov,
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The results of comparing the refining ability of a number of pulps under the conditions of standardized laboratory refining at the Yokro mill are presented. The influence of the morphology of cellulose fibers on the refining curve of softwood and hardwood pulps of industrial and laboratory production is shown.

Для изготовления бумаги с требуемой величиной потребительских характеристик, необходимо изменение начального состояния волокна, т.е. его природных структурно-морфологических свойств, для чего применяется размол. Именно размол волокнистых полуфабрикатов является необходимым, самым важным процессом не только массоподготовки, но и всего производства бумаги [1,2]. В результате размола происходит изменение состояния поверхности и сплошности стенки волокон, главными результатами которого являются укорочение волокон и их внешнее и внутреннее фибриллирование [3]. При механической обработке волокон в водной среде высвобождается большое количество гидроксильных групп, способных к образованию водородных связей, которые определяют процесс формирования структуры бумажного полотна, и, как следствие, физические, деформационные и прочностные свойства волокнистых полуфабрикатов [4]. Процесс размола контролируется по способности волокнистой суспензии к водоотдаче и количественно характеризуется степенью помола. На рис.1 приведены электронные фотографии, демонстрирующие изменение состояния поверхности растительных волокон при размоле [3]. На них четко видны все особенности состояния поверхности волокон, описанные в литературе, что

стало возможно за счет использования криофиксации и лиофильной сушки влажных образцов целлюлозных отливок.



а *б*

Рис.1. Микрофотографии образцов сульфатной небеленой целлюлозы (получены на электронном микроскопе Zeiss SIGMA VP), высушенных лиофильно

Закономерности формирования физико-механических свойств различных волокнистых полуфабрикатов при размоле, в принципе, известны [2]. Способность технической целлюлозы к размолу является ее важнейшим свойством и характеризует скорость изменения прочностных характеристик стандартных отливок в зависимости от продолжительности размола, или, количества затраченной на размол энергии [1]. Классическим выражением этого является кривая размола, которая включается в сертификаты качества товарных волокнистых полуфабрикатов.

При проектировании новых видов продукции, новых производств одним из важных этапов является выбор полуфабрикатов, поскольку свойства готового продукта зависят в большей степени от качества исходного сырья. В промышленности существует большое разнообразие полуфабрикатов, обладающих различными свойствами. Однако, сведения о свойствах различных полуфабрикатов не систематизированы, что затрудняет возможность их сравнения [1-5].

В данной работе представлены результаты сравнительной оценки способности различных видов целлюлозы к размолу, т.е. изменение степени помола волокнистой суспензии при размоле на стандартном лабораторном размалывающем аппарате (мельнице Йокро при концентрации массы 6 %) в течение времени.

Волокнистые полуфабрикаты были получены для исследований в воздушно-сухом состоянии в виде листов товарной целлюлозы, или высушенных в лабораторных условиях без применения температурных воздействий.

После роспуска в гидроразбивателе и сгущения до концентрации 6 % выполнялся размол, отбор образцов целлюлозной массы и измерение степени помола производился через различные промежутки времени, не превышающие 10 мин (в зависимости от скорости роста степени помола полуфабриката), до достижения итоговой степени помола 60 °ШР. Всего получены кривые размола для 20 целлюлоз. Выборка включает образцы целлюлозы, полученный сульфитным (СФИ) и сульфатным (СФА) способом, небеленые и беленые, хвойные и лиственные, а также из недревесного сырья (хлопок и бамбук). Результаты представлены на рис.2…6.

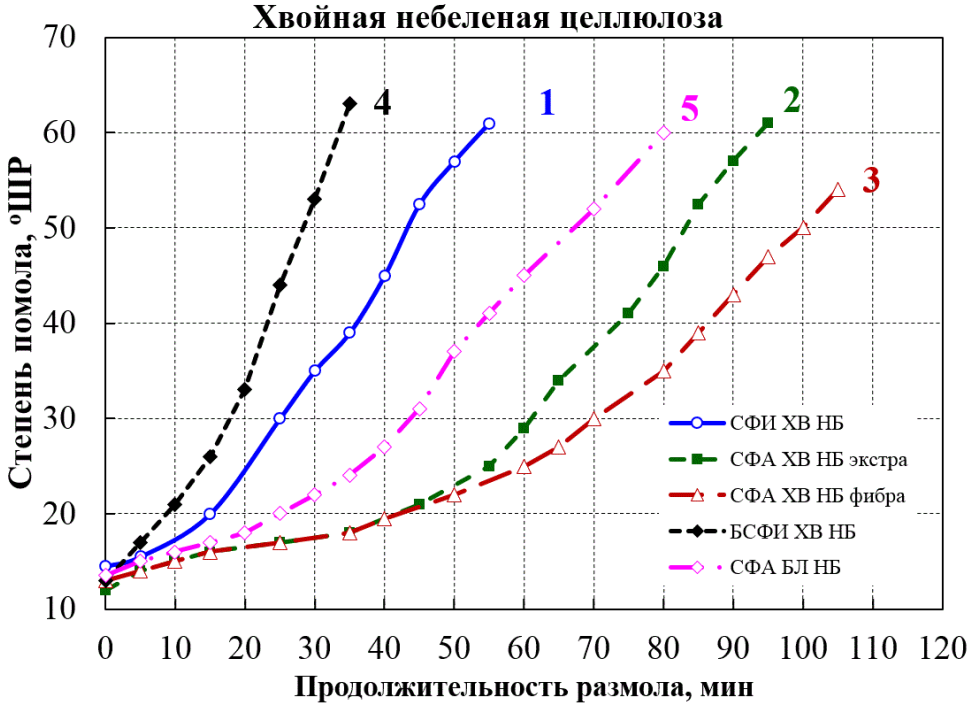


Рис.2. Кривые размола хвойной небеленой целлюлозы: 1 – сульфитная хвойная небеленая (Кондопога); 2 – сульфатная хвойная небеленая марки «Экстра» (Коряжма); 3 – сульфатная хвойная небеленая марки «Фибра» (Коряжма); 4 – бисульфитная хвойная небеленая (Красноярский ЦБЗ); 5 – сульфатная небеленая из смеси лиственницы и березы (Усть-Илимск)

Анализ полученных кривых размола показывает, что для большинства полуфабрикатов характерно постепенное нарастание скорости роста степени помола.

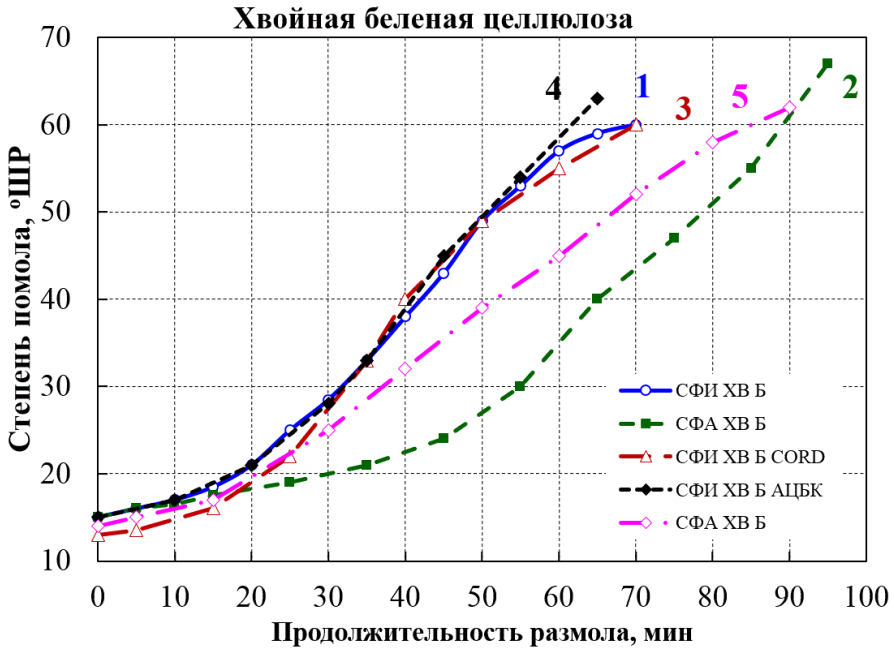


Рис.3. Кривые размола хвойной беленой целлюлозы: 1 – сульфитная (Na-основание) хвойная беленая, 100 % ель (Сокольский ЦБК); 2 – сульфатная хвойная беленая (Архангельский ЦБК); 3 – сульфитная хвойная беленая марки «CORD» (Финляндия); 4 – сульфитная хвойная беленая (Архангельский ЦБК, 1988 г.); 5 – сульфатная хвойная беленая (Усть-Илимск)

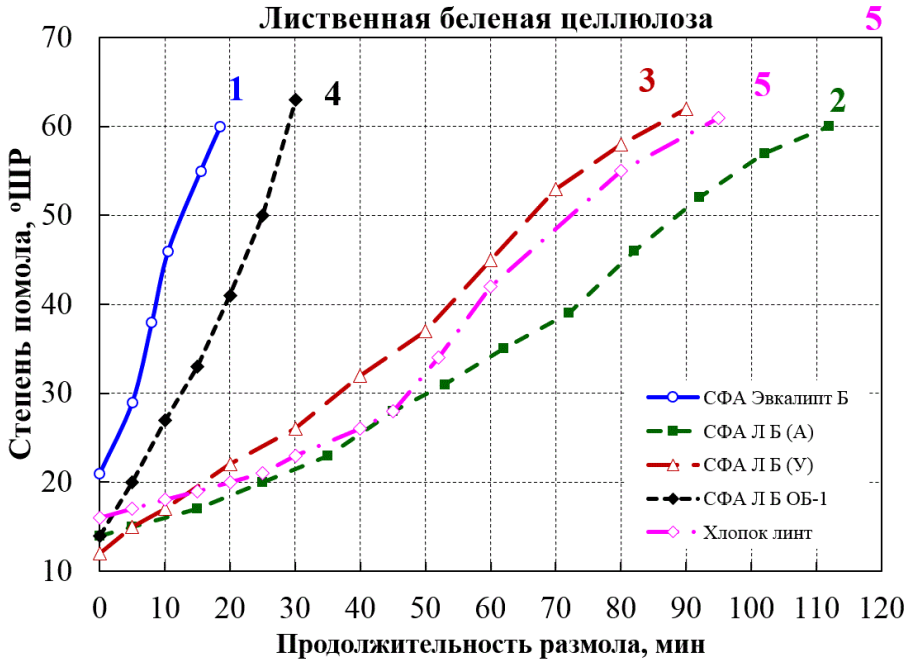


Рис.4. Кривые размола лиственной беленой целлюлозы: 1 – сульфатная эвкалиптовая (Бразилия); 2 – сульфатная лиственная беленая (Архангельский ЦБК); 3 – сульфатная лиственная беленая (Усть-Илимск); 4 – сульфатная лиственная беленая из осины марки ОБ-1; 5 – хлопковый линт

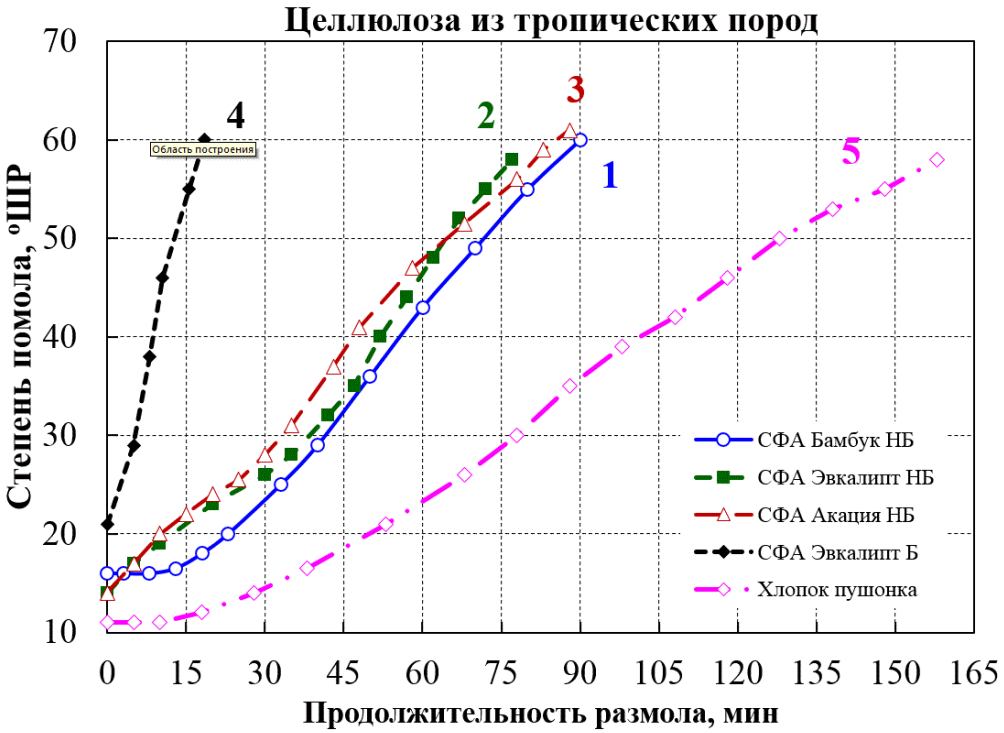


Рис.5. Кривые размола целлюлозы из тропического сырья: 1 – сульфатная небеленая целлюлоза из бамбука (лабораторная); 2 – сульфатная небеленая эвкалиптовая (лабораторная); 3 – сульфатная небеленая из акации (лабораторная); 4 – сульфатная беленая эвкалиптовая товарная (Бразилия); 5 – хлопок пушонка

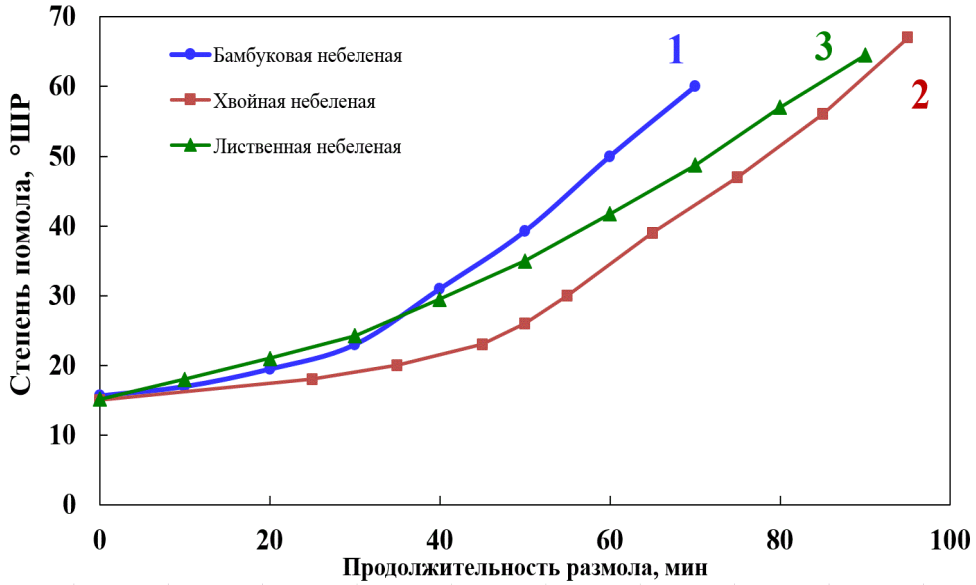


Рис. 6. Кривые размола небеленой сульфатной целлюлозы:
1 – бамбуковая; 2 – хвойная; 3 – лиственная

Скорость размола также зависит от наличия нецеллюлозных компонентов – остаточного лигнина и гемицеллюлоз. При наличии в волокне большого количества гемицеллюлоз, обладающих высокой гидрофильностью, скорость роста водоудерживающей способности поверхностью волокон также увеличивается. На последующих этапах размола, когда начинает нарушаться сплошность клеточной стенки, скорость роста степень помола у большинства целлюлоз увеличивается, что свидетельствует о меньшей прочности поверхности волокон и более быстрых процессах фибрилляции.

Лиственные полуфабрикаты размалываются быстрее, особенно беленая из эвкалипта. Наличие лигнина замедляет размол, поскольку выше прочность клеточной стенки.

Полученные данные будет некорректным принимать за абсолютные константы, поскольку породный состав, технология варки, промывки и отбелки на предприятиях может варьироваться. Но, тем не менее, ориентироваться на такие зависимости можно.

Таким образом, полученные сравнение способности к размолу волокнистых полуфабрикатов, дает полезную информацию для подбора и оптимизации работы массоподготовительных отделов бумажных фабрик.

Список литературы

1. Ушаков А.В., Алашкевич Ю.Д., Кожухов В.А., Ковалев В.И. Современное состояние и перспективы совершенствования процесса размола волокнистых полуфабрикатов высокой концентрации (обзор) // Химия растительного сырья. 2020. №4. С.315–329. DOI 10.14258/jcprm.2020048251.

2. Казаков Я.В. Характеристика геометрических параметров волокон целлюлозных полуфабрикатов с использованием вероятностных методов // Химия растительного сырья. 2014. №1. С. 269–275.

3. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Лебедев И.В. Визуальный анализ развития поверхности целлюлозных волокон при размоле полуфабрикатов. / В сб. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»: матер. VI Всерос. конфер. 22-24 апреля 2014 г. Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2014. С. 27–29.

4. Гурьев А.В., Дернов А.И., Дьякова Е.В. Оценка свойств волокон в структурированном и неструктурированном состояниях. Часть I. полуфабрикаты для тарного картона // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2013. № 1. С. 67–70.

5. Кхоа Х.М., Казаков Я.В., Окулова Е.О. Формирование деформационных и прочностных свойств целлюлозы из бамбука в процессе размола // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2023. Вып. 242. С. 247–257. DOI: 10.21266/2079-4304.2023.242.247-257

«ПРОДОЛЬНЫЙ ГОФРОКАРТОН», КАК СПОСОБ УВЕЛИЧИТЬ BCT ГОФРОТАРЫ

А.А. Быстрова,[1] Д.Д. Барков[2], И.А. Распопов[3]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*АО «Илим Гофра», пос. Коммунар, Россия*
[3]*«ИП Распопов Иван Александрович», Санкт-Петербург, Россия*

В докладе рассмотрены результаты производства гофрокартона при условии ориентации волокон целлюлозы в продольном направлении относительно направления движения бумаги для гофрирования и картона для плоского слоя по гофроагрегату (разворот коробки на 90 градусов при производстве на гофроагрегате, относительно принятого в настоящее время).

"LONGITUDINAL CORRUGATED" AS A WAY TO INCREASE THE BCT OF CORRUGATED PACKAGING

A.A. Bystrova,[1] D.D. Barkov[2], I.A. Raspopov[3]
[1]*St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design, St. Petersburg, Russia*
[2]*JSC "Ilim Gofra", Leningrad region, Kommunar settlement, Russia*
[3]*"SP Raspopov", St. Petersburg, Russia*

The report discusses the results of corrugated board production under the condition that cellulose fibers are oriented in the longitudinal direction relative to the direction of movement of corrugating paper and cardboard for a flat layer along the corrugator (rotation of the box by 90 degrees during production at the corrugator, relative to the current one).

Известно, что бумага для гофрирования и картон для плоского слоя, выпускаемые на плоскосеточных бумаго- и картоноделательных машинах имеют анизотропию свойств (т.н. отношение MD/CD): в продольном направлении, как правило, прочностные свойства выше из-за эффекта ориентации волокон целлюлозы в гидродинамическом потоке параллельно движению сетки, при этом максимальная нагрузка на гофроящик при штабелировании прикладывается таким образом, что основную роль играют свойства бумаги для гофрирования и картона для плоского слоя в поперечном направлении [1]. Производство гофрокартона с альтернативным (развернутым на 90 градусов относительно стандартного) направлением волокон только лайнеров или лайнеров и флютинга описаны в литературе [2]. Проведенные исследования свидетельствуют, что при ориентации волокон целлюлозы в поперечном направлении в лайнерах и флютинге, прочность гоф-

рокартона возрастает, а гофрокороб, изготовленный из картона таким образом, чтобы направление MD на БДМ/КДМ совпадало с направлением штабелирования гофроящика, получает прирост по показателю *BCT* до +33 %, рис.1. Показатель «время хранения на влажном складе в штабеле до сминания в условиях цикличного изменения влажности при нагрузке *BCT* 22,5 % от номинала» возрастает до +100 % (плюс две недели хранения на влажном складе), при той же степени проклейки и композиции по слоям.

а *б*

Рис. 1. Образцы гофрокартона, полученные с использованием различной ориентации волокон: *а* – классическая общепринятая ориентация волокон, используемая в настоящее время; *б* – альтернативная ориентация волокон

В ходе исследования была проведена работа:

1) определены отношения *MD/CD* бумаги различных производителей бумаги и картона (табл. 1);

2) измерены показатели *SCT* в продольном и поперечном направлении (табл. 2);

3) из отечественного сырья изготовлен гофрокартон с измененной ориентацией волокон. Проведены измерения прочности (рис. 3).

Как видно из табл. 1, для флютинга, производимого в Российской Федерации, абсолютные значения отношения CCT_{MD}/CCT_{CD} варьируются от 110 до 251 %.

Оценим возможное изменения увеличения параметра *BCT* коробки посредством увеличения показателя *SCT* за счет изменения ориентации волокон.

$$ECT = 0{,}71\cdot(SCT(L_1) + k\cdot SCT(FL) + SCT(L_2)) \quad (1)$$

$$ECT = 0{,}97\cdot(CCT(L_1) + k\cdot CCT(FL) + CCT(L_2)), \quad (2)$$

Таблица 1. Среднее (усреднение по 10-ти измерениям) значение отношения CCT_{CD}/CCT_{MD}, % для различных видов бумаги и картона в РФ

Вид и масса флютинга	*CCT*, кН/м		CCT_{MD}/CCT_{CD}, %	Производитель
	CD	*MD*	*MD/CD*	
Целлюлозные сорта (Котласский ЦБК)				
Б112	1,990	2,790	140	КЦБК
Б125	2,188	2,980	136	КЦБК
Б140	2,375	3,510	148	КЦБК
Б175	3,114	4,582	147	КЦБК
Макулатурные сорта				
Алексинская БКФ				
Б110	1,665	1,832	110	АКБФ
Б120	1,918	2,186	114	АБКФ
Сухонский КБК				
Б100	1,575	1,772	113	СКБК
Б110	1,639	2,028	124	СКБК
Каменская БКФ				
Б100	1,488	1,982	133	КБКФ
Б110	1,587	2,103	133	КБКФ
Б135	2,036	2,395	118	КБКФ
Окуловская БФ				
Б100	1,180	1,644	139	ОкБФ
Б112	1,448	1,995	138	ОкБФ
Древмасса, ТММ, БХТММ, смешанные сорта (Балахнинский бумкомбинат)				
Б112	1,737	2,956	170	ББК
Б125	1,789	3,115	174	ББК
Б140	2,150	3,496	163	ББК
Б160	2,264	4,203	186	ББК
Б175	2,807	4,577	163	ББК
Б190	3,490	5,132	147	ББК
Б200	3,355	4,945	147	ББК
Б70 с коричневым красителем	0,925	2,18	236	ББК
Б80 с коричневым красителем	1,171	2,847	243	ББК
Б90 с коричневым красителем	1,261	2,931	232	ББК
Б100 с коричневым красителем	1,485	3,424	231	ББК
Б80 с коричневым красителем, с проклейкой	0,98	2,458	251	ББК
Б90 с коричневым красителем, с проклейкой	1,268	2,937	232	ББК
Б100 с коричневым красителем, с проклейкой	1,393	3,207	230	ББК

где $SCT(L_1)$ – сжатие на коротком расстоянии образца лайнера 1 (кН/м);
$SCT(FL)$ – сжатие на коротком расстоянии образца бумаги для гофрирования (кН/м);
$SCT(L_2)$ – сжатие на коротком расстоянии образца лайнера 2 (кН/м);
k – коэффициент гофрирования;
$CCT(L_1)$ – сопротивление торцевому сжатию гофрированного образца лайнера 1 (кН/м);
$CCT(FL)$ – сопротивление торцевому сжатию гофрированного образца бумаги для гофрирования (кН/м);
$CCT(L_2)$ – сопротивление торцевому сжатию гофрированного образца лайнера 2 (кН/м);

Как видно из (2) сопротивление гофроящика сжатию прямо пропорционально сопротивлению гофрокартона торцевому сжатию.

$$BCT = 5{,}87 \cdot \mathrm{ECT} \cdot (h \cdot Z)^{0,5}, \quad (3)$$

где BCT – сопротивление короба сжатию; ECT – сопротивление гофрокартона торцевому сжатию, кН/м; h – толщина гофрокартона, м; Z – периметр обечайки гофрокороба, м;

Для оценки прироста прочности гофрокороба по показателю BCT необходимо установить отношение показателей ECT гофрокартона изготовленного из компонентов с машинной ориентации волокон к гофрокартону из компонентов с поперечной ориентацией волокон для трехслойного г/к с коэффициентом гофрирования 1,42:

$$BCT_{MD}/BCT_{CD} \sim ECT_{MD}/ECT_{CD} \quad (4)$$

Таким образом, можно утверждать, что при изменении ориентации волокон на 90 градусов лайнера и флютинга, гофроящики, изготовленный из российского сырья имеют потенциал увеличения прочности по параметру BCT.

Для того, чтобы проверить данное предположение были изготовлены образцы гофрокартона из сырья Котласского ЦБК.

Композиционный состав: гофрокартон (ГК) Илим, Котласский ЦБК, картон 110 г/м^2, бумага 112 г/м^2, картон 110 г/м^2, коэффициент гофрирования 1,42 (профиль С).

Результаты измерений по сырью приведены в табл. 2.

Из вышеописанных слоев был изготовлен трехслойный гофрокартон с различным расположением слоев. Был измерен параметры ECT полученных образцов.

Таблица 2. Соотношение ECT_{MD}/ECT_{CD}, для сырья Котласского ЦБК, бумага 112 г/м^2, картон 110 г/м^2.

№ измерения	Гофрокартон К110-Б112-К110		Флютинг Б112	
	ECT_{MD}, кН/м	ECT_{CD}, кН/м	CCT_{MD}, кН/м	CCT_{CD}, кН/м
1	3,79	2,11	2,17	1,85
2	3,41	2,26	2,55	1,85
3	3,61	2,17	2,41	1,83
4	4,04	2,17	2,77	1,83
5	3,56	2,01	2,58	1,84
6	3,38	2,08	2,88	1,92
7	3,90	2,49	2,49	1,60
8	3,96	2,46	2,96	1,65
9	3,43	–	2,66	1,81
10	3,57	–	2,39	–
Среднее *MD/CD*, кН/м:	**3,67**	**2,22**	**2,59**	**1,80**
Среднее, MD/CD, %:	165	100	144	100
Стандартное отклонение, кН/м	0,24	0,17	0,24	0,10
Стандартное отклонение, %	7	8	9	6

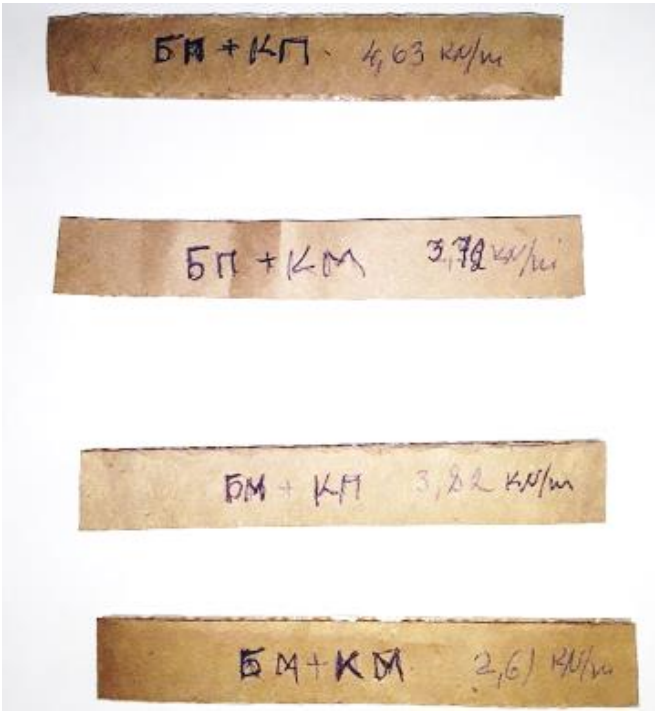


Рис. 2. Образцы гофрокартона, полученные с использованием различной ориентации волокон

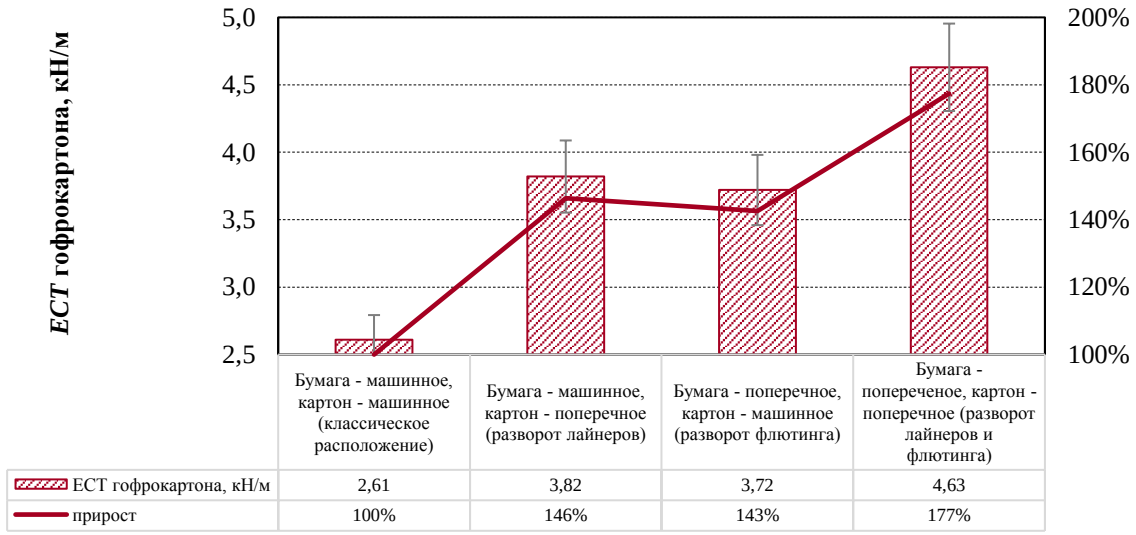


Рис. 3. Сравнение образцов гофрокартона, изготовленных из одного и того же сырья, ориентированного в различных комбинациях

Как следует из данных, отображенных на рис.3, прочность гофрокартона по показателю *ECT*, изготовленного с поворотом всех слоев на 90 градусов на 77,4 % выше, чем прочность гофрокартона из того же сырья, изготовленного со стандартной ориентацией слоёв.

Список литературы

1. Смолин А.С., Комаров В.И., Дубовый В.К., Белоглазов В.И. Технология гофрокартона Ч.I: учеб. пособие. СПб., СПбГТУРП. 2014. 146 с.

2. Popil R.E., Schaepe M., Hojjatie B. Effect of Component Properties and Orientation on Corrugated Container Endurance // Packaging Technology and Science June 2010. Vol. 23(4). P.189–202.

3. Смолин А.С., Мурашов Я.С. Влияние физико-механических характеристик материала на показатель сопротивления сжатию на коротком расстоянии // Известия Вузов. Лесн. журнал. 2011. № 3, С. 96–102.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАКУЛАТУРНЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА С УЛУЧШЕННОЙ ПРОЧНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ ПЕПТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Н.В. Черная[1], Н.И. Богданович[2]
[1]*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*
[2]*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

Смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции позволяет уменьшить расход электролита в 4–5 раз и исключить упрочняющее вещество (0,8 % от а. с. в). Эффект ресурсосбережения усиливается за счет повышения удержания в структуре бумаги и картона волокон от 94,3 до 98,5 % и проклеивающих комплексов от 70,0 до 95,3–98,4 %.

RESOURCE-SAVING METHOD FOR OBTAINING WASTE TYPES OF PAPER AND CARDBOARD WITH IMPROVED STRENGTH BASED ON HETEROADAGULATION OF PEPTIZED PARTICLES IN THE PRESENCE OF CATIONIC POLYELECTROLYTES

N.V. Chornaya[1], N.I. Bogdanovich[2]
[1]*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*
[2] *Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

The shift of the sizing process from the traditional mode of homocoagulation to the more efficient mode of hetero-adagulation makes it possible to reduce the electrolyte consumption by 4–5 times and eliminate the hardening agent (0.8% of a.d.w.). The resource-saving effect is enhanced by increasing the retention of fibers in the structure of paper and cardboard from 94.3 to 98.5% and sizing complexes from 70.0 to 95.3–98.4%.

Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности характеризуется, во-первых, постоянным наращиванием объемов производства неклееных и клееных видов бумаги и картона, отличающихся свойствами и областью применения, и, во-вторых, использованием недорогих и доступных вторичных волокнистых полуфабрикатов (макулатуры различных марок) вместо дорогих и дефицитных первичных (целлюлозы разных видов). Однако прочность макулатурных видов продукции уступают целлюлозосодержащим. При этом технология их получения сопровождается достаточно высоким содержанием в оборотных и сточных водах волокнистой мелочи и химических веществ (функциональных и процессных), что свидетельствует об их безвозвратных потерях.

Известные способы повышения прочности бумаги и картона, проклеенных в традиционном режиме гомокоагуляции, и снижения потерь волокнистого сырья (в основном в виде волокнистой мелочи) и проклеивающих комплексов основаны на дополнительном использовании различных соединений [1], оказывающих на бумажные массы упрочняющее и флокулирующее действие. Особое значение имеют катионные полиэлектролиты (слабоосновные и сильноосновные).

Одним из перспективных способов получения макулатурных видов бумаги и картона с улучшенной прочностью при одновременном сокращении потерь компонентов бумажных масс (волокнистой мелочи и проклеивающих комплексов) является, по нашему мнению, способ, основанный на смещении процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц в присутствии катионных полиэлектролитов.

Отсутствие в научной и технической литературе информации об особенностях применения катионных полиэлектролитов (слабоосновных и сильноосновных) в технологии макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных гидродисперсиями модифицированной канифоли в режимах гомокоагуляции и гетероадагуляции, обусловливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – разработать ресурсосберегающий способ применения в технологии макулатурных видов бумаги и картона химических веществ (гидродисперсий модифицированной канифоли, электролитов и катионных полиэлектролитов).

Для исследования выбраны: 1) макулатура марки МС-2А (ГОСТ 10700-97); 2) гидродисперсия модифицированной канифоли (ГМК), полученная путем смешивания с водой пастообразного высокосмоляного канифольного продукта (ТУ РБ 00280198-029-97); 3) электролит (сульфат алюминия (ГОСТ 12966-85)); раствор электролита содержал $Al(H_2O)_6^{3+}$ (85 %), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (10 %) и $Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}$ (5 %); 4) катионные полиэлектролиты (КП): а) полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола (далее – ППЭС) (ТУ РБ 300041455.021-2001); б) полидиметилдиаллиламмоний хлорид (далее – ПДМДААХ) (ТУ 2227-184-00203312-98); в) сополимер акриламида с метиленхлоридом диметиламминопропилакриламида (далее – СА МХ ДМАПА) (ТУ 2216-001-40910172-98). Слабоосновным КП являлась ППЭС, а сильноосновными – ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА. В отобранные пробы макулатурных суспензии (40 °ШР, 220 см^3) последовательно вводили исследуемые химические вещества по следующим способам:

• последовательность 1: ГМК – электролит – КП;
• последовательность 2: ГМК – КП – электролит;
• последовательность 3: КП – ГМК – электролит.

Полученные бумажные массы представляли собой дисперсные системы, содержащие макулатурные волокна (включая волокнистую мелочь) и проклеивающие комплексы. Образованию последних способствовали коллоидно-химические взаимодействия [1], протекающие между отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы ГМК (имели средний диаметр 200 нм и электрокинетических потенциал –25 мВ) и положительно заряженными формами гидроксосоединений алюминия.

Исследуемые дисперсные системы содержали постоянное количество ГМК и электролита, которое составляло 1,0 и 0,8 % от абсолютно сухого волокна (а. с. в.) соответственно. Они отличались, во-первых, содержанием слабоосновного (ППЭС) и сильноосновных (ПДМДААХ и СА МХ ДМ) КП (*R*), которое увеличивали от 0 до 0,05 % от а. с. в., и, во-вторых, способами получения за счет изменения последовательности введения в волокнистые суспензии функциональных (ГМК) и процессных (электролита и КП) веществ. Полученные дисперсные системы использовали для изготовления на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» образцов бумаги (80 г/м^2) и элементарных слоев картона (80 г/м^2); их прочность и характеризовали разрывной длиной.

Образцами сравнения являлись дисперсные системы и полученные из них образцы бумаги (80 г/м^2) и элементарные слои картона (80 г/м^2), полученные по существующей технологии путем введения в макулатурные суспензии химических веществ в количестве R_i, % от а. с. в., в следующей последовательности: ГМК (R_1 = 1,0) – электролит (R_2 = 4,5) – упрочняющее вещество (R_3 = 0,8) – КП (R_4 = 0,3).

Отличие разработанных дисперсных систем от традиционных состоит в осуществлении процесса проклейки в двух противоположных режимах: гетероадагуляции в присутствии КП (предлагаемая технология) и гомокоагуляции (существующая технология). При этом исследуемые КП оказывали не только флоккулирующее действие на бумажные массы, но и пептизирующее действие на проклеивающие комплексы, образовавшиеся в обнаруженной нами первой области электролитной коагуляции ГМК.

Установлено (рис. 1–4), что способы получения дисперсных систем с использованием КП влияют на содержание сухих веществ в подсеточной воде С, мг/л, (рис. 1). Это можно объяснить повышением степени удержания в структуре образцов бумаги волокон (преимущественно волокнистой мелочи) $СУ_в$, %, (рис. 2, *а*–4, *а*) и проклеивающих комплексов $СУ_{пк}$, %, (рис. 2, *б*–4, *б*).

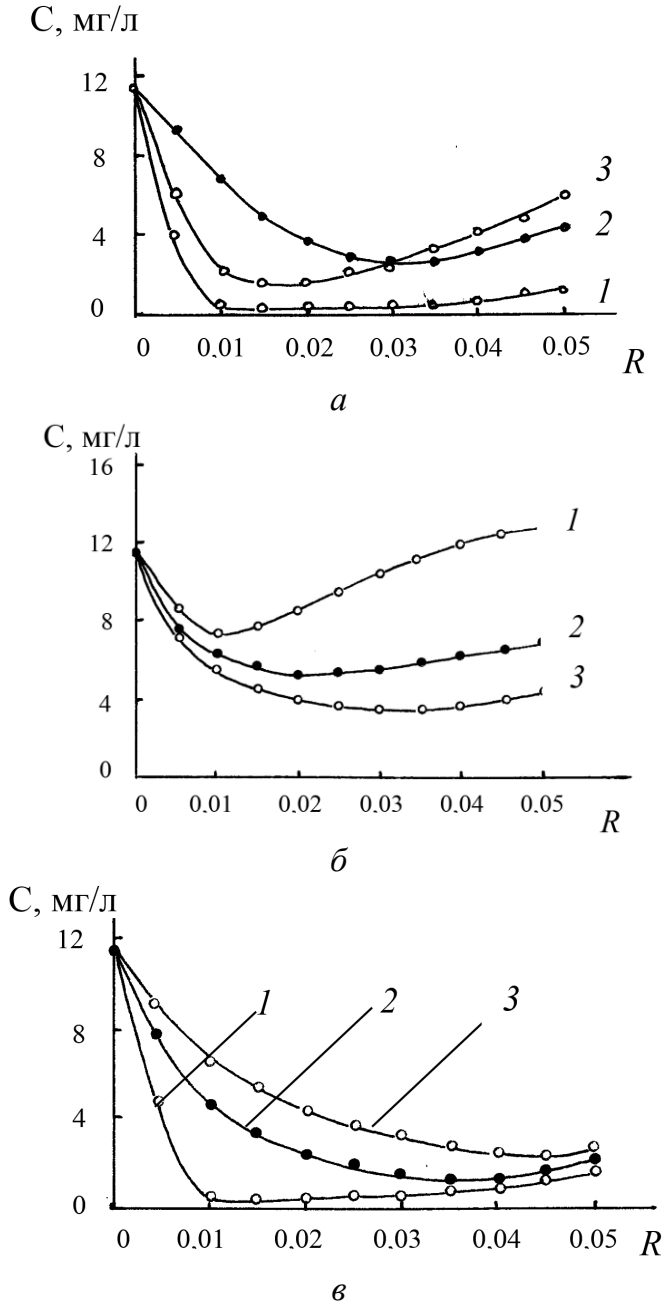


Рис. 1. Зависимости С = *f* (*R*) при изменении содержания ППЭС (*а*), ПДМДААХ (*б*) и СА МХ МДАПА (*в*) в дисперсных системах и способов их получения: *а, б* и *в* – последовательности 1, 2 и 3 соответственно

Разработанная технология (последовательность 1) в отличие от существующей позволяет уменьшить соотношение ГМК : электролит от 1,0 : 4,5 до 1,0 : 0,8, а также сократить расход КП от 0,30 до 0,01–0,04 % от а. с. в. и исключить упрочняющее вещество ($R_З$ = 0,8 % от а. с. в). Эффект ресурсосбережения усиливается за счет замены сильноосновных КП на слабоосновные и повышения удержание не только волокон $СУ_в$ от 94,3 до 98,5 %, но и проклеивающих комплексов $СУ_{пк}$ от 70,0 до 95,3–98,4 %.

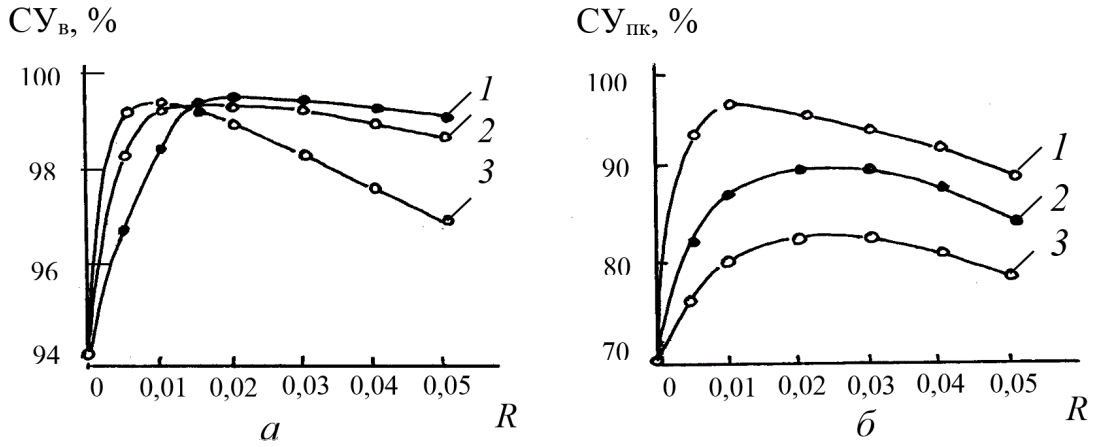


Рис. 2. Зависимости СУв = *f* (*R*) (*а*) и СУпк = *f* (*R*) (*б*) при изменении содержания ППЭС в дисперсных системах и способов их получения: 1, 2 и 3 – последовательности 1, 2 и 3 соответственно

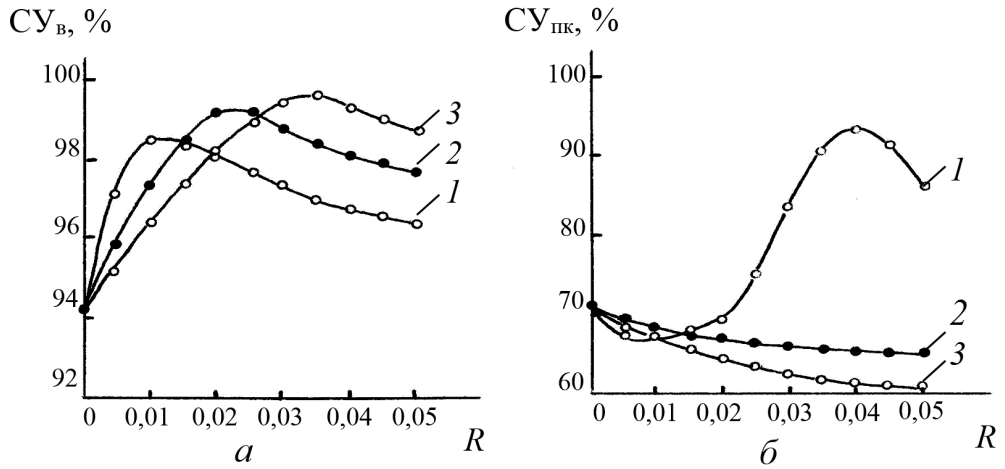


Рис. 3. Зависимости СУв = *f* (*R*) (*а*) и СУпк = *f* (*R*) (*б*) при изменении содержания ПДМДААХ в дисперсных системах и способов их получения: 1, 2 и 3 – последовательности 1, 2 и 3 соответственно

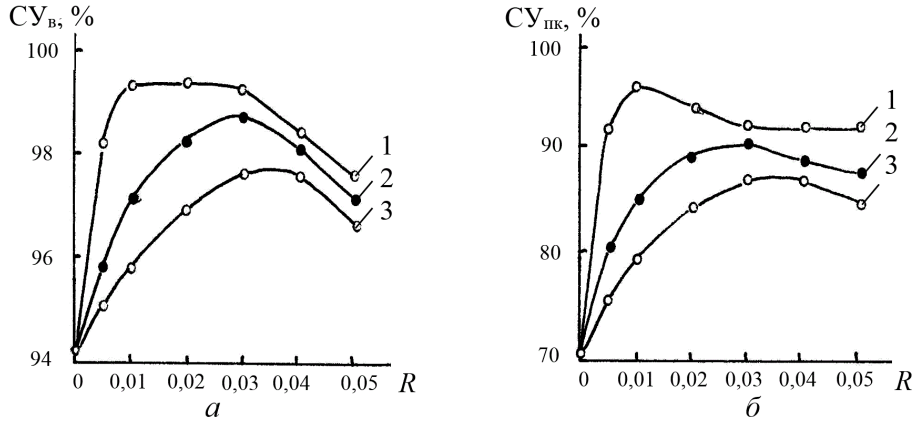


Рис. 4. Зависимости СУв = *f* (*R*) (*а*) и СУпк = *f* (*R*) (*б*) при изменении содержания СА МХ ДМАПА в дисперсных системах и способов их получения: 1, 2 и 3 – последовательности 1, 2 и 3 соответственно

Повышение (на 10–15 %) прочности бумаги и картона, полученных по разработанной технологии, достигается за счет максимального «сближения» волокон и уменьшения расстояния между ними.

Достижению положительных ресурсосберегающих эффектов способствуют изменения, происходящие в дисперсных системах. В особенности это относится к проклеивающим комплексам, для которых обеспечиваются следующие изменения: 1) снижение размеров от 4500–6000 нм (существующая технология, когда образуются коагуляты во второй области электролитной коагуляции ГМК) до 200–220 нм (разработанная технология, когда роль проклеивающих комплексов выполняют пептизированные частицы, полученные дезагрегированием коагулятов, образовавшихся в обнаруженной нами первой области электролитной коагуляции ГМК); 2) повышение электрокинетического потенциала от электронейтральных значений до +50 мВ; 3) обеспечение равномерности распределения монослоем на поверхности волокон и значительное снижение толщины гидрофобной пленки. Пептизирующиеся проклеивающие комплексы (разработанная технология) имеют размер 2000–3000 нм, когда соотношение ГМК : электролит изменяется от 1,0 : 0,6 до 1,0 : 0,8; при этом КП обеспечивает пептизацию таких комплексов и повышение электрокинетического потенциала образовавшихся пептизированных частиц от +35 до +50 мВ.

Таким образом, разработанный ресурсосберегающий способ получения макулатурных видов бумаги и картона основан на смещении процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц в присутствии катионных полиэлектролитов (КП). Это позволяет уменьшить соотношение ГМК : электролит от 1,0 : 4,5 до 1,0 : 0,8, а также снизить содержание в дисперсной системе КП от 0,30 до 0,01–0,04 % от а. с. в. и исключить из бумажной массы упрочняющее вещество (0,8 % от а. с. в). Эффект ресурсосбережения усиливается при замене сильноосновных КП на слабоосновные. Эффект ресурсосбережения усиливают повышение удержания в структуре бумаги и картона не только волокон от 94,3 до 98,5 %, но и проклеивающих комплексов от 70,0 до 95,3–98,4 %.

Список литературы

1. Черная Н.В., Шашок Ж.С., Усс Е.П., Дашкевич С.А., Мисюров О.А. Повышение эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной и слабощелочной средах (Обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 36–64.

БЕЗНОЖЕВОЙ РАЗМОЛ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕЛКОДИСПЕРСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич, Е.В. Каплёв, В.А. Патраков, В.С. Овчинников
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева. г. Красноярск, Россия

В работе показана технология переработки поврежденного леса. Приведен анализ зависимости степени полимеризации мелкодисперсной целлюлозы гидролитической деструкции от степени помола волокнистой массы биоповрежденной древесины в сравнении с волокнистой массой, выделенной из деловой древесины лиственной и хвойной пород.

KNIFE-FREE GRINDING OF PLANT POLYMERS IN THE PRODUCTION OF FINE CELLULOSE

L.V. Yurtayeva, Yu.D. Alashkevich, E.V. Kaplyov, V.A. Patrakov, V.S. Ovchinnikov
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

The paper shows the technology of processing damaged forest. The analysis of the dependence of the degree of polymerization of fine cellulose of hydrolytic destruction on the degree of grinding of the fibrous mass of bio-damaged wood in comparison with the fibrous mass isolated from business hardwood and coniferous species is given.

Мелкодисперсная целлюлоза гидролитической деструкции – это продукт модификации целлюлозы. В большинстве случаев она позволяет получать материалы с улучшенными или заданными свойствами, что и определяется направлением трансформации. Традиционно модифицированную целлюлозу получают с помощью обработки целлюлозы концентрированными кислотами [1]. В качестве сырья используют деловую древесину. При этом происходит деструкция волокнистой структуры, и образуется целлюлозный порошок.

В Сибирском государственном университете имени академика М.Ф. Решетнева, в лаборатории кафедры машин и аппаратов промышленных технологий ведутся исследования возможности получения мелкодисперсной целлюлозы гидролитической деструкции с предварительным размолом волокнистых полуфабрикатов на экспериментальной безножевой установке типа «струя преграда» (рис. 1). [2] из древесины с биологическими повреждениями (биоповрежденной).

Древесина как любой другой ресурс, может быть с различными пороками или дефектами. Даже в нормальном развитии дерева происходят отклонения, влекущие за собой болезненные явления – отмирание отдельных

частей или всего дерева в целом. Все эти разнообразные отклонения и повреждения носят название фаутов, и влекут за собой понижение технических ее качеств. Фауты – это отклонения в качестве ствола, кроны, корней растущего или усохшего дерева, сказывающиеся на ухудшении качества древесины и являющиеся следствием [3]:

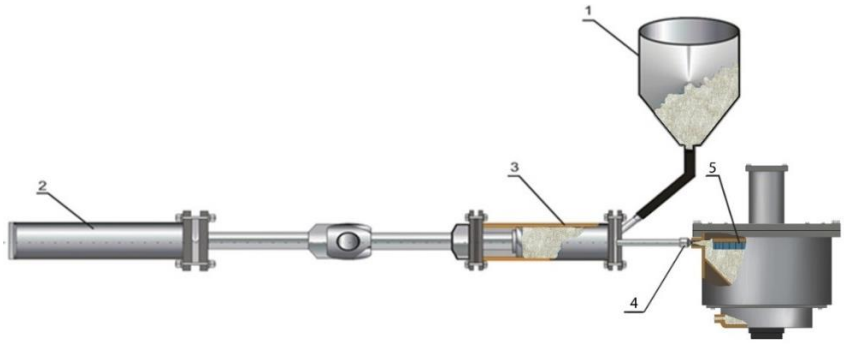


Рис. 1. Безножевая размольная установка типа «струя-преграда»: 1 – емкость, 2 – приводной цилиндр, 3 – рабочий цилиндр, 4 – насадка, 5 – подвижная преграда

- перенесённых болезней биотического (поражение древесины гетеротрофными организмами (грибами, бактериями, вирусами), разрушение насекомыми и др.) и абиотического порядка (сучки, механические повреждения, кривизна, закомелистость и другие, не связанные с продолжающимся разрушением с участием патологических факторов). В настоящее время количество поврежденной древесины очень высоко, к примеру, на территории Сибири объем древесины с гнилью составляет около 20 %;

- затруднённых условий роста из-за неблагоприятных климатических и почвенных условий. Например, сосна, выросшая на богатых почвах, образует более рыхлую древесину, а древесина сосны, выросшея в бедных условиях, более плотная;

- повреждений животными и растительными паразитами. К самым распространённым относятся такие виды как: сибирский шелкопряд, уссурийский полиграф, пипельщик, побеговьюн, хероес. Например, на сегодняшний день общая площадь установленных карантинных фитосанитарных зон по уссурийскому полиграфу составляет 606,71 тыс. га (это 44 зоны на территории 14 районов Красноярского края, РФ), площадь очагов составляет 164,08 тыс. га.;

- непродуманной деятельности человека в лесу. С увеличением населения и развитием земледелия в хозяйственный оборот вовлекаются новые, уже заросшие лесной растительностью площади. Насаждения выжигают, выкорчевывают, а освободившиеся земли используют под сельскохозяйственные угодья;

- лесных пожаров.

В целях снижения негативных последствий от воздействия данных факторов, а также улучшения санитарного и лесопатологического состояния лесов на пораженных лесных участках проводятся санитарные рубки погибшей и поврежденной древесины. В результате остро встает проблема утилизации поврежденной древесины [4], которую при перечетах на лесосеках главного пользования в зависимости от степени повреждений древесины фаутного дерева относят к полуделовым или даже дровяным деревьям.

Анализ литературных источников показал, что исследования по использованию биоповрежденной древесины в качестве сырья при получении продуктов целлюлозно-бумажной продукции (бумаги и мелкодисперсной целлюлозы гидролитической деструкции) практически отсутствуют.

Объектом исследования выступала древесина хвойной породы, поврежденная уссурийским полиграфом, степень повреждения 22 %.

Цели работы – исследование возможности:

- получения мелкодисперсной целлюлозы гидролитической деструкции из биоповрежденной древесины, с количественными характеристиками близкими к значениям, получаемым из деловой древесины;

- снижения концентрации неорганической кислоты при гидролитической деструкции целлюлозы.

Выделение целлюлозы из биоповрежденной древесины осуществлялось варочным раствором, основными компонентами которого являлись гидроксид и сульфид натрия (NaOH и Na_2S). Варка проводилась в лабораторном автоклаве при температуре 170-171 °С, в течение 5 часов. Выход целлюлозы после варки составил 43 %, содержание α целлюлозы – 84,5%.

Гидромеханический способ обработки полученной целлюлозы включал в себя размол волокнистой суспензии концентрацией 2 % на экспериментальной безножевой размольной установке типа «струя-преграда» (рис. 1) с 15 °ШР до 78 °ШР при параметрах, выбранных, на основании ранее проведенных исследований: рабочее давление 13 МПа, расстояние от насадки до преграды 0,2 м, угол конусности насадки 45°.

После размола волокнистую массу подвергали гидролизу с целью усиления разрушения структуры целлюлозы и получения из нее мелкодисперсной целлюлозы гидролитической деструкции. Гидролиз (химическая обработка) образцов целлюлозы после размола проводился с использованием 1,25-2,0 N соляной кислоты HCl с целью деструкции волокнистой структуры целлюлозы. Концентрация кислоты бралась в зависимости от степени

помола. После процесса гидролиза полуфабрикат подвергался промывке, сушке и диспергированию до мелкодисперсного состояния.

Мелкодисперсную целлюлозу гидролитической деструкции получали после размола при степени помола 15 °ШР, 30 °ШР, 50 °ШР, 75 °ШР. Показатели мелкодисперсной целлюлозы гидролитической деструкции: выход 95%; ситовой анализ по ГОСТ 3584-73 [5] показал, что частиц размером менее 100 мкм – 92,4 %; индекс кристалличности по данным ренгенофазового анализа – 0,72; белизна – 86,3 %; насыпная плотность – 308 кг/м^3.

На рис. 2 показана зависимость степени полимеризации мелкодисперсной целлюлозы гидролитической деструкции от степени помола волокнистой массы биоповрежденной древесины в сравнении с волокнистой массой, выделенной из деловой древесины лиственной и хвойной пород.

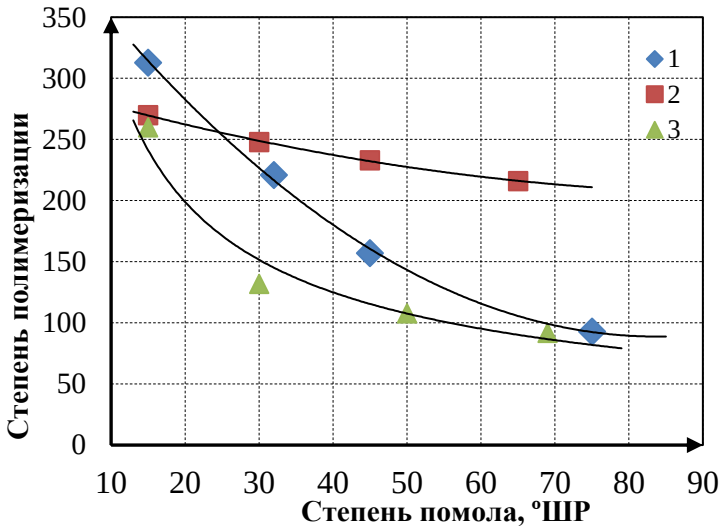


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации мелкодисперсной целлюлозы от степени помола волокнистой массы: 1 – целлюлоза, выделенная из биоповрежденной древесины; 2 – целлюлоза, выделенная из древесины лиственной породы; 3 – целлюлоза, выделенная из древесины хвойной породы

Как видно из графика, не зависимо от вида целлюлозы, с повышением степени помола волокнистой массы степень полимеризации мелкодисперсного продукта гидролитической деструкции целлюлозы снижается. Причем, не смотря на то, что при степени помола 15 °ШР у целлюлозы хвойных пород количественные значения СП отличаются у деловой древесины – 260, у биоповрежденной – 320, то при степени помола 70 °ШР количественные значения СП практически не отличаются. Это обстоятельство позволяет использовать биоповрежденную древесину в качестве полноценного сырья для получения мелкодисперсной целлюлозы гидролитической деструкции, а снижение СП увеличивает ее реакционную способность и расширяет спектр применения.

Что касается количественных значений СП мелкодисперсной целлюлозы полученной из лиственной древесины при степени помола 70 °ШР, то, как видно из графика они значительно больше значений хвойных пород. Это объясняется различием в строении волокон хвойной и лиственной древесины.

Таким образом, в результате проведенного исследования:

– показано, что получение мелкодисперсной целлюлозы гидролитической деструкции из биоповрежденной древесины позволяет частично сбалансировать потребление деловой древесины и утилизировать биоповрежденную древесину;

– выявлено, что мелкодисперсную целлюлозу гидролитической деструкции возможно получить из биоповрежденной древесины с характеристиками близкими к деловой древесине;

– с увеличением степени помола по Шоппер-Риглеру, степень полимеризации мелкодисперсной целлюлозы гидролитической деструкции целлюлозы снижается;

– использование волокнистой суспензии, предварительно обработанной на безножевой размалывающей установке типа «струя-преграда» позволяет сократить расходы (концентрацию кислоты, время обработки и температуру проведения гидролиза) на проведение в дальнейшем химической обработки в процессе получения мелкодисперсной целлюлозы гидролитической деструкции.

Список литературы

1. Патент 3146168 (США) Orlando A. Battista; опубл. 25.08.1964 г.

2. Кутовая Л.В. Комплексный параметр процесса переработки волокнистых суспензий безножевым способом в установке типа «струя-преграда». Дис. …. канд. техн. наук, // Кутовая Лариса Владимировна. Красноярск, 1998. 178 с.

3. Юртаева Л.В.; Алашкевич Ю.Д. Способ получения микрокристаллической целлюлозы на основе биоповрежденной древесины // Хвойные бореальные 2022. №2. С.158–164.

4. Каплев Е.В., Юртаева Л.В., Алашкевич Ю.Д., Таразеев Д.С. Исследование механических прочностных свойств целлюлозы, полученной из биоповрежденной древесины / В сб. «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» : матер. III Всеросс. научн.-практич. конфер. с участием молодых ученых. (Санкт-Петербург, 07–08 апреля 2022 г.). СПб.: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2022. С. 25–28.

5. ГОСТ 3584–73. Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками контрольные и высокой точности. Технические условия. М: Изд-во стандартов, 1975. 8 с.

ВЛИЯНИЕ НОЖЕВОГО СПОСОБА РАЗМОЛА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ

Л.В Юртаева, Ю.Д. Алашкевич, Е.А.Слизикова, Е.Р. Колосова, Р.В. Бандура
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф.Решетнева, Красноярск, Россия

В статье обоснована возможность замены деловой древесины сырьем из однолетних растений. Исследовано влияния ножевого способа размола волокнистой суспензии на процесс получения мелкодисперсной целлюлозы из костры технической конопли. Показано, что с повышением степени помола степень полимеризации мелкодисперсной целлюлозы расходы на проведение химической обработки снижаются.

THE EFFECT OF THE KNIFE GRINDING METHOD ON THE PROCESS OF OBTAINING FINE PULP FROM ANNUAL PLANTS

L.V. Yurtayeva, Y.D. Alashkevich, E.R. Kolosova, E.A.Slizikova, R.V. Bandura
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

The article substantiates the possibility of replacing business wood with raw materials from annual plants. The influence of the knife method of grinding fibrous suspension on the process of obtaining finely dispersed cellulose from the bonfire of technical hemp is investigated. It is shown that with an increase in the degree of grinding, the degree of polymerization of fine cellulose the costs of chemical processing decrease.

Технологический процесс целлюлозно-бумажного производства направлен на получение целлюлозы, бумаги, картона и других сопутствующих продуктов конечного или промежуточного передела. Это связано с тем, что целлюлоза существует в различных формах, различающихся физическими и химическими свойствами. В связи с этим она используется не только в целлюлозно-бумажной отрасли, но и в других отраслях промышленности, таких как химическая, лёгкая, пищевая, текстильная, парфюмерная, электротехническая и радиоэлектронная, а, так же в медицине, автомобиле- и авиастроении, военно-промышленном комплексе, строительстве, сельском хозяйстве.

Несмотря на разнообразие видов сырья для получения целлюлозы, промышленное значение имеют лишь некоторые виды растений [1]. Так, например, чаще всего используются из:

– хвойных пород древесины: ель, сосна, пихта, лиственница;
– лиственных пород древесины: тополь, осина, берёза, бук, эвкалипт;
– соломы культурных злаков: ржаная, пшеничная, рисовая, кукурузная;

– не древесных растений: хлопок, лён, техническая конопля, джут, бамбук, тростник и багасса.

Помимо использования целлюлозы для производства картонно-бумажной продукции, в последнее десятилетие можно наблюдать увеличивающийся интерес к продуктам ее модификации. В частности, микрокристаллическая целлюлозы в большинстве случаев позволяет получать материалы с улучшенными или заданными свойствами, что и определяется направлением трансформации. Она является промышленным продуктом и широко используется, например, в производстве лекарственных форм многих препаратов, а также в качестве диетологической добавки и самостоятельного средства при лечении некоторых желудочно-кишечных заболеваний, что обусловлено ее высокими сорбционными свойствами. Так же микрокристаллическая целлюлоза нашла широкое применение в пищевой, строительной и химической промышленности. В настоящее время способы ее применения активно исследуются и модернизируются. Однако при получении микрокристаллической целлюлозы есть ряд экологических и экономических проблем:

– в качестве исходного сырья используют в большинстве случаев деловую древесину. Так как проблема вырубки лесов приводит к исчезновению не только диких животных и редких растений, но также негативно сказывается на круговороте CO_2, тепла и воды в атмосфере;

– в процессе получения микрокристаллической целлюлозы используются концентрированные кислоты, которые потом трудно утилизировать.

На наш взгляд, одним из методов решения данных проблем при производстве микрокристаллической целлюлозы служит замена деловой древесины альтернативными источниками сырья, например, одним из видов однолетних растений – технической коноплей.

Конопля – стратегическое растение, являющееся одним из самых реальных возобновляемых природных ресурсов. Стебель конопли представляет собой неоднородное сырье (пенька – 20% и древесная часть (костра) – 80 %), при этом каждая часть содержит разную длину волокна (у пеньки она до 150 мм, у костры – 20 мм) и процентное содержание целлюлозы. Поэтому измельчать его и варить в неразделенном виде нецелесообразно. На основе пеньки (волокнистая часть стебля конопли) получают шнуры, делают морские канаты, верёвки, высококачественную бумагу, ткань парусину и безопасные утеплители. Костра содержит небольшую длину волокна и слабо фибриллируется, поэтому она практически не применяется ни в одном из промышленных производств. В основном при переработке стеблей конопли

древесная ее часть является отходами промышленной переработки, которую, как правило, утилизируют, или используют как топливо.

В связи с выше изложенным, в Сибирском государственном университете науки и технологии имени академика М.Ф. Решетнева, в лаборатории кафедры машин и аппаратов промышленных технологий ведутся исследования влияния ножевого способа размола волокнистой суспензии, выделенной из костры технической конопли, на процесс получения бумаги и микрокристаллической целлюлозы [2].

Микрокристаллическая целлюлоза – это мелкодисперсный продукт гидролитической деструкции. Традиционно микрокристаллическую целлюлозу получают с помощью обработки целлюлозы концентрированными кислотами. При этом происходит деструкция волокнистой структуры, и образуется целлюлозный порошок.

Актуальность выполненного авторами исследования заключается в рассмотрении альтернативного деловой древесине источника сырья для производства микрокристаллической целлюлозы.

Объект исследования – процесс получения микрокристаллической целлюлозы из костры технической конопли.

Цель работы – исследование влияния размола волокнистой суспензии на процесс получения микрокристаллической целлюлозы из костры технической конопли.

На данном этапе в задачи исследования входило:

– получение небеленой целлюлозы из костры технической конопли;

– размол волокнистой суспензии в дисковой мельнице;

– сравнительный анализ физико-механических характеристик целлюлозы, полученной из костры технической конопли и деловой древесины;

– обработка волокнистой массы химическим способом;

– сравнительный анализ степени полимеризации макромолекул целлюлозы при разной степени помола по Шоппер-Риглеру из костры технической конопли и деловой древесины.

Выделение целлюлозы из костры технической конопли осуществлялось варочным раствором, основными компонентами которого являлись гидроксид и сульфид натрия (NaOH и Na_2S). Варка проводилась в лабораторном автоклаве при температуре 165-170 °С, в течение 3 часов. Выход целлюлозы составил 38 %. Для придания ей белизны и удаления остаточного лигнина ее подвергали отбелке гипохлоритом натрия. В результате варки и отбелки целлюлоза из костры технической конопли перед размолом

в дисковой мельнице имела следующие показатели: массовая доля α-целлюлозы – 91,5 %, массовая доля лигнина – 2,14 %, СП – 580, белизна – 87,1 %.

Далее волокнистая суспензия концентрацией 1 % подвергалась размолу в полупромышленной дисковой мельнице с 15 °ШР до 83 °ШР. Частота вращения ротора 2000 об/мин и межножевой зазор 0,1 мм были выбраны как наиболее эффективные с точки зрения продолжительности размола и степени разработки волокна, на основании ранее проведенных на кафедре МАПТ исследований.

Таблица 1. Технические характеристики установки ножевого размола

Габаритные размеры дисковой мельницы (длина × ширина × высота), м	0,95×0,6×0,8
Межножевой зазор, мм	0 ÷ 6
Число оборотов вала ротора, об/мин	0 ÷ 2000
Материал ножевой гарнитуры	Сталь 40ХН
Номинальная мощность двигателя, кВт	22
Число оборотов выходного вала двигателя, об/мин	750

Размол волокнистой суспензии проводился с использованием традиционной восьмисекторной гарнитуры с прямолинейной формой ножей и углом наклона к радиусу 22,5°, т.к. подавляющее большинство ножевых гарнитур сконструированы с учетом этих условий. Она обеспечивает оптимальное соотношение фибриллирующего и режущего эффектов при снижении энергоёмкости процесса размола [3], что в дальнейшем, приведет к снижению:

– концентрации используемой кислоты при проведении гидролиза;

– времени проведения процесса гидролитической деструкции целлюлозы;

– количественных показателей степени полимеризации макромолекул целлюлозы во время процесса гидролиза.

Так как главными особенностями микрокристаллической целлюлозы, характеризующими ее применение, являются физическая инертность, морфология, микропористость частиц и высокоразвитая активная поверхность, которые определяются степенью полимеризации, после размола волокнистую массу подвергали гидролизу с целью усиления разрушения структуры целлюлозы. Регулируемыми параметрами процесса гидролиза являются степень помола по Шоппер-Риглеру, время, температура и концентрация кислоты. Так как концентрация кислоты зависит от температуры реакции и степени помола, то чем выше температура нагрева и степень помола, тем менее

концентрированный раствор кислоты следует использовать. В связи с этим было изучено влияние на результаты процесса гидролиза целлюлозы следующих факторов: степени помола (интервал варьирования 15 – 83 °ШР), температуры гидролиза (интервал варьирования 60 – 120 °С), его продолжительности (интервал варьирования 50 – 150 мин) и концентрации соляной кислоты (интервал варьирования 1,5 – 2,0 N). Гидромодуль оставался постоянным (15:1). После процесса гидролиза проводилась промывка, сушка и диспергирование полученного полуфабриката.

Для определения степени полимеризации микрокристаллической целлюлозы применяли комплексное соединение гексанатрий тристартрат железа, или так называемый железовиннонатриевый комплекс (ЖВНК).

Анализ полученных результатов после проведения гидролитической деструкции целлюлозы из костры технической конопли, предварительно размолотой в дисковой мельнице показал, что с повышением степени помола волокнистой массы с 15 °ШР до 83 °ШР степень полимеризации микрокристаллической целлюлозы снижается, с 272 до 55, концентрация соляной кислоты на с 2 до 1,5 N, время проведения процесса гидролиза со 150 до 50 мин. Снижение степени полимеризации микрокристаллической целлюлозы с повышением степени помола волокнистой массы объясняется тем, что при размоле волокнистой суспензии, происходит не только увеличение наружной поверхности волокон и количества свободных гидроксильных групп на их поверхности, но и разрушение межмолекулярных связей внутри клеточной стенки волокна с образованием микротрещин. Все это приводит к увеличению скорости протекания реакции кислоты с волокнистой суспензией и значительному снижению степени полимеризации микрокристаллической целлюлозы [4].

Показатели микрокристаллической целлюлозы: выход 95%; ситовой анализ по ГОСТ 3584-73 [5] показал, что частиц размером менее 100 мкм – 93,6 %; индекс кристалличности по данным ренгенофазового анализа – 0,71; белизна – 81,2 %; насыпная плотность – 198 кг/м^3.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано:

– растительные полимеры из однолетних растений (костра технической конопли) являются полноценным сырьем для получения микрокристаллической целлюлозы;

– с увеличением степени помола волокнистой массы, выделенной из костры технической конопли, степень полимеризации полученной микрокристаллической целлюлозы снижается;

– использование волокнистой суспензии, выделенной из костры технической конопли, предварительно обработанной на ножевой размалывающей установке позволяет сократить расходы (концентрацию кислоты, время обработки и температуру проведения гидролиза) на проведение в дальнейшем химической обработки в процессе получения микрокристаллической целлюлозы.

Список литературы

1. Иванов Ю.С., Никандров А.Б., Кузнецов А.Г. Производство сульфатной целлюлозы: учеб. пособие. Ч.1 /ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017. 77 с.

2. Кутовая Л.В. Комплексный параметр процесса переработки волокнистых суспензий безножевым способом в установке типа «струя-преграда». Дис. …. канд. техн. наук, // Кутовая Лариса Владимировна. Красноярск, 1998. 178 с.

3. Ковалев В.И. Размол волокнистых полуфабрикатов при различном характере построения рисунка ножевой гарнитуры : дис. … канд. техн. наук : 05.21.03 / Ковалев Валерий Иванович. Красноярск, 2007. 176 с.

4. Алашкевич Ю.Д., Юртаева Л.В., Васильева Д.Ю., Решетова Н.С., Каретникова Н.В. Процесс размола волокнистых полуфабрикатов в получении порошковой целлюлозы // В сб. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» : матер. VIII Всеросс. конфер. (Барнаул, 5–9 октября 2020 г). Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2020. С.278–280.

5. ГОСТ 3584–73. Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками контрольные и высокой точности. Технические условия. М: Изд-во стандартов, 1975. 8 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА МАКУЛАТУРЫ МАРКИ МС-5Б МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

А.В. Синчук[1], Е.Ю. Демьянцева[1], О.Ю. Деркачева[1], М.А. Анисимова[1], М.А. Пахомкова[1], В.В. Козлов[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Показана возможность получения порошковой целлюлозы из макулатуры при гидролизе азотной и серной кислотами. Получено подтверждение упрочняющих свойств раствора аморфной составляющей целлюлозы при его использовании в процессе изготовления отливок бумаги и сухом прессовании корунда.

STUDY OF HYDROLYSIS PRODUCTS OF WASTE PAPER GRADE MS-5B WITH MINERAL ACIDS

A.V. Sinchyk[1], E.Yu. Demyantseva[1], O.Yu. Derkacheva[1], M.A. Anisimova[1], M.A. Pahomkova[1], V.V. Kozlov[2]

[1]St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia
[2]St. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

The possibility of obtaining MCC from waste paper by hydrolysis with nitric and sulfuric acids is shown. Confirmation of the strengthening properties of the solution of the amorphous component of cellulose was obtained in laboratory processes of paper production and dry pressing of corundum.

Микрокристаллическая целлюлоза, далее МКЦ, настоящее время в РФ не производится и закупается по импорту

Согласно формулировки предложенной Американским исследователем Орландо Баттиста МКЦ – это продукт гидролиза целлюлозы минеральными кислотами до предельной степени полимеризации. Аморфная составляющая целлюлозы растворяется с образованием смеси различных продуктов гидролиза со СП от 7 до 60, а кристаллическая распадается на отдельные кристаллиты [1].

Интенсивно гидролиз целлюлозы происходит в серной и соляной кислотах. Наибольшей каталитической активностью обладают азотная и соляная кислоты [2]. Также МКЦ может быть получена в процессе гидролиза целлюлозосодержащих материалов [2].

В процессе анализа литературы найдена единственная работа, посвященная оценке возможности получения порошковой целлюлозы, далее ПЦ, из макулатуры марок МС-8В/2 и МС-13В. Коллеги показали возможность использования полученной ПЦ в качестве эффективных адсорбентов [3].

В работе [4] было определено, что добавки ПЦ положительно влияют на прочностные показатели бумаги, что позволило сделать предположение об использовании полученного гидролизата в качестве упрочняющего агента при производстве бумаги, а также о возможности его применения в качестве связки в огнеупорном и керамическом производстве.

Задачей исследовательской работы было получение порошковой целлюлозы из макулатуры с оценкой ее физико-химических характеристика, а также оценить возможность использование всей полученной в процессе гидролиза суспензии.

В качестве целлюлозосодержащего материала использовали макулатуру марки МС-5Б (ГОСТ 10700-97). Гидролитические агенты – азотная и серная кислоты.

Макулатуру распускали в лабораторном дезинтеграторе, обезвоживали и помещали в колбы с разбавленными кислотами. Гидролиз выполняли в термостате при температуре 90-95 °С.

Полученную суспензии водным раствором аммиака доводили до pH 7 и разделяли с помощью воронки Бюхнера на волокнистую фракцию и фильтрат. Затем волокно высушивали при температуре 100 °С и измельчали.

Образцы проанализировали, результаты приведены в таблице 1.

ИК-спектры поглощения образцов регистрировались на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 в диапазоне частот 4000-400 $см^{-1}$ с разрешением сканирования 2 $см^{-1}$ и количеством усреднений – 16 (рис.1).

Образцы для измерения ИК-спектров готовились в виде таблеток, полученных в результате прессования образца (около 1 мг), и порошка KBr (около 200-300 мг) в пресс-форме. Спектры нормировались на полосу валентных колебаний СН-связей в области частот 3010-2750 $см^{-1}$.

Содержание лигнина оценивалось по ИК спектрам поглощения исследованных образцов в области частот 1490-800 $см^{-1}$. По спектральным данным были рассчитаны интегральные интенсивности полосы поглощения лигнина на частоте 1510 $см^{-1}$[5].

ИК-спектры поглощения образцов были использованы для оценки надмолекулярной структуры целлюлозы – спектральной кристалличности целлюлозы с использованием ПО, разработанного в нашем Университете.

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов

Показатели	Единицы измерения	Образец			
		Макулатура	МКЦ товарная	«HNO_3»[1]	«H_2SO_4»[2]
Целлюлоза по Кюршнеру	%	64	82	86	80
Кристаллическая часть ИК-спектр		27,5	46	42,8	41,3
Зольность		3,7	5,7	2,4	2
Лигнин по Комарову		16,4	7,5	9	10
Лигнин ИК-спектр	отн. ед.	3,1	0	0,25	0
ССП[3]	-	700	200	130	140
Длина волокна	мм	1,19	0,312	0,394	0,501
Ширина волокна	мкм	27,2	34,4	34,8	31,3

Примечания:
[1]HNO_3 – волокно после гидролиза азотной кислотой;
[2]H_2SO_4 – волокно после гидролиза серной кислотой;
[3]ССП – средняя степень полимеризации.

В качестве образца-сравнения была принята товарная МКЦ производства КНР. Судя по физико-химическим характеристикам, товарная МКЦ была изготовлена из хлопковой целлюлозы.

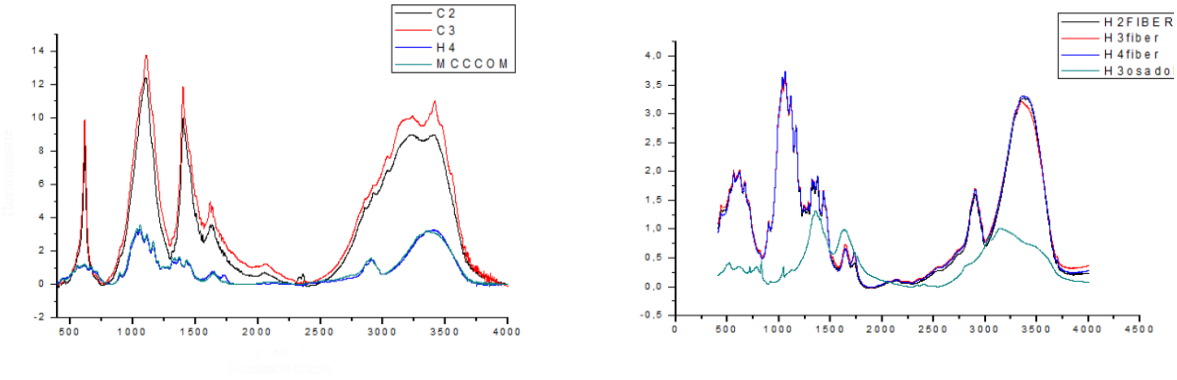


Рис. 1. ИК спектры различных образцов

Сравнение результатов анализов показало, что полученные при гидролизе образцы по своим характеристикам коррелируют с образцом товарной МКЦ.

Для оценки влияния гидролизата на прочностные свойства бумаги было выполнено три серии экспериментов. Приготовленную бумажную массу из макулатуры МС-5Б разделили на три части, в первую часть добавили фильтрат образца «HNO_3», во вторую – фильтрат образца «H_2SO_4», а третью, без каких-либо добавок, использовали для изготовления образца

для сравнения (далее – образец Сравнение»). Затем на листоотливном аппарате (ЛОА) было приготовлено три вида отливок: 1-ая с добавкой фильтрата «HNO_3», 2-ая с – фильтрата «H_2SO_4» и 3-ая для сравнения результатов из массы без добавок. Всего было изготовлено по 20 отливок каждого вида.

Был проведен сравнительный анализ полученных показателей сопротивления при разрыве и удлинения при разрушении с результатами образца «Сравнение». Среднее значение показателей представлено в таблице 2.

Добавка фильтрата «HNO_3» на 16 % увеличила сопротивление разрыву и на 19 % удлинение при разрушении. Добавка фильтрата «H_2SO_4» привела к снижению сопротивления при разрыве, но на 28 % увеличила удлинение при разрушении.

Таблица 2. Средние значения показателей механической прочности

Образцы отливок		Сопротивление разрыву		Удлинение при разрушении	
		кН/м	% от показателя образца №3	%	% от показателя образца №3
1	«HNO_3»	55,4	116	12,0	119
2	«H_2SO_4»	44,2	93	12,9	128
3	«Сравнение»	47,6	100	10,1	100

Кроме оценки упрочняющих свойств фильтратов при производстве бумаги были исследованы адгезионные свойства фильтратов при формовании огнеупоров перед обжигом. Методом полусухого прессования были приготовлены 3 корундовых образца с применением фильтратов: образцы Н-2, А-2 и А-2 МА.

В качестве пресс-порошка использован реактивный глинозём марки СТС20 (содержащий α-Al_2O_3 не менее 99 %), масса каждого образца 15 г, влажность массы для полусухого прессования 7 %, использовалась пресс-форма диаметром 25 мм, давление прессования 50 МПа. Режим сушки образцов – 2 суток в естественных условиях, затем 8 часов при температуре 110 °С (до стабилизации массы).

Фотография полученных образцов представлена на рис. 2.

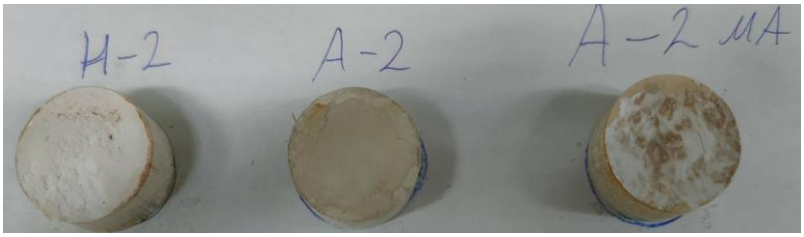


Рис. 2. Корундовые образцы, отпрессованные с применением связок Н-2, А-2 и А-2 МА

После сушки полученные образцы обладают достаточной механической прочностью – выдерживают падение на твёрдую поверхность с высоты 10 см, отсутствие осыпания углов, что соответствует требованиям технологического регламента.

Выводы

1) Выполненная работа подтвердила возможность получения порошковой целлюлозы из макулатуры. Содержание кристаллитов, лигнина и целлюлозы в полученных образцах в целом коррелирует с товарной МКЦ;

2) Добавка в бумажную массу фильтрата, полученного при гидролизе макулатуры азотной кислотой, способствует заметному повышению разрывного усилия и удлинению бумаги перед разрывом;

3) Добавка в бумажную массу фильтрата, полученного при гидролизе макулатуры серной кислоты, не показала роста разрывного усилия, но показала рост удлинения образца бумаги перед разрывом

4) Оба фильтрата обеспечили достаточную прочность образцов-огнеупоров в процессе полусухого формования

Таким образом, в работе получены предварительные результаты получения порошковой целлюлозы из макулатуры и возможности использования фильтрата для улучшения прочностных характеристик бумаги и в качестве технологической связки огнеупоров.

Данные исследования будут продолжены и направлены на доработку методик гидролиза в том числе серной кислотой, как наиболее дешевой и доступной, а также определению причин показанного влияния гидролизата на свойства бумаги и оценки результатов по использованию гидролизатов в огнеупорном производстве.

Список литературы

1. Баттиста О. Микрокристаллическая целлюлоза// Целлюлоза и ее производные в 2-х томах. Перевод с англ./ под редакцией З.А. Роговина. М. Мир. Т. 2. С. 412–423.

2. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М. Химия. 1972. 518 с.

3. Михаилиди А.М., Маркин В.И., Котельникова Н.Е. Можно ли получить функциональные целлюлозные материалы из бумажной макулатуры. // Евразийский союз ученных. №3 (60). С. 52–58.

4. Виноградова Л.И., Мельчакова Н.А., Шарков В.В., Шашилов А.В., Буров А.В. Влияние продуктов модификации целлюлозы на прочностные характеристики бумажного полотна// Межвузовский сборник научных трудов. Л.: 1983.

5. Fiskari J., Derkacheva O., Kulomaa T. Quick non-destructive analysis of condensed lignin by FTIR. Part 2. Pulp samples from acid sulfite cooking Cellulose Chemistry and Technology. 2021. Vol. 55. N. 3–4. P. 263–270.

НОВЫЙ ЦИКЛ ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ И ЗАДАЧИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕРНИЗАЦИИ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦБП РОССИИ

А.М. Кряжев
ООО «Техсервис», г. Новодвинск, Россия

Рассмотрены этапы развития некоторых ключевых технологий мировой ЦБП, которые значительно повысили экологическую безопасность и ресурсоэффективность производства, обеспечили рост производительности предприятий. Показано значение фундаментальных и поисковых исследований для технологического суверенитета Страны в наступающем новом технологическом укладе. Обсуждаются аспекты технологической культуры использования древесного сырья на отечественных заводах.

NEW CYCLE OF ECONOMIC DEVELOPMENT AND RESPONSIBILITIES OF RETOOLING OF RUSSIA PPI ENTERPRISES

A.M. Kryazhev
LLC «Techservice», Novodvinsk, Russia

The stages of development of some key technologies of the global pulp and paper industry, which have significantly increased environmental safety and resource efficiency of production, and ensured an increase in enterprise productivity, are considered. The importance of fundamental and exploratory research for the technological sovereignty of the Country in the upcoming new technological order is shown. Aspects of the technological culture of using wood raw materials in domestic factories are discussed.

В соответствие с современными представлениями [1] мировое промышленное производство проходит модернизацию в рамках действующего технологического уклада по определенным этапам: *научно-технический* → *технико-экономический* → экономическо-*социальный* → *социально-регуляторный этап* (рис.1). При этом каждый этап в цикле развития обусловливает фактор, дающий новый толчок совершенствованию технологий. Завершение цикла развития означает переход к новому технологическому укладу и цикл повторяется.

Представляет интерес оценить спираль развития общемирового промышленного производства применительно к целлюлозно-бумажной промышленности. В уходящем V цикле развития мировой промышленности (1970-2010 годы) для интегральной оценки итогов технологической модернизации ЦБП рассмотрим изменение ключевых показателей материальной и энергоэффективности производства, а также изменение производственной мощности потоков.

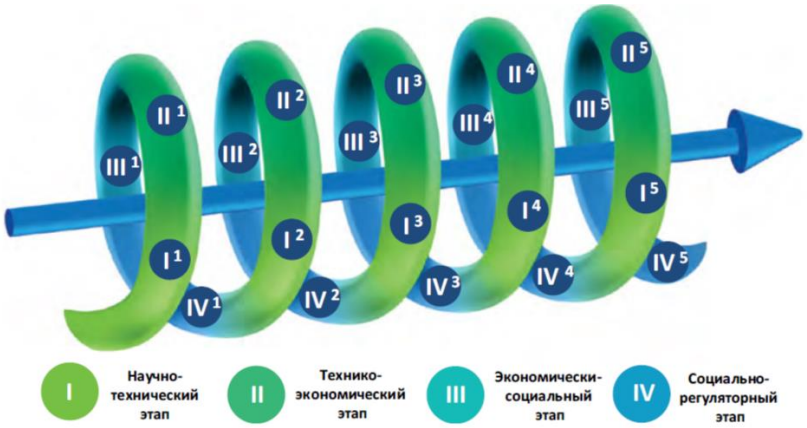


Рис. 1. Спираль развития технологий данного технологического уклада

На рис.2 [2] представлены ключевые показатели удельных расходов и сбросов по технологии производства беленой целлюлозы в 1970-х,1990-х и 2010-х годах. Можно отметить, что если потери годной древесины при подготовке щепы в 1970-е годы составляли 10 %, то к 2010 году они сократились в 3 раза, за этот период удельные потери волокна при отбелке целлюлозы сократились почти в 2 раза, потребление свежей воды более чем в 5 раз, удельный расход пара на 40 %, электрической энергии на 30 %, а сброс АОХ в 120 раз!

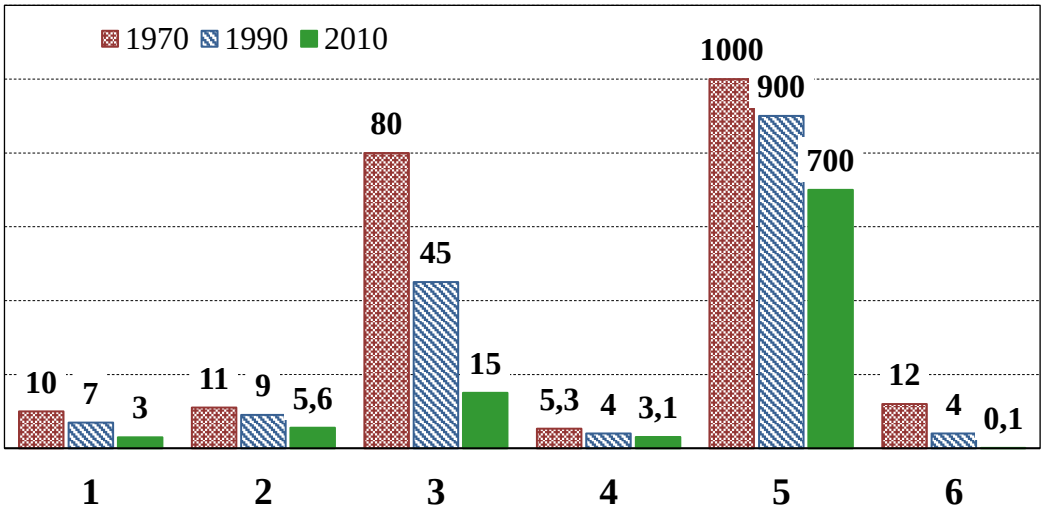


Рис. 2. Сравнение применяемых технологий по ключевым показателям в 1970-х, 1990-х и 2010-х годах: 1 – потери древесины при подготовке щепы, %; 2 – потери целлюлозы при отбелке, %; 3 – расход воды, $м^3$/т; 4 – расход пара, Гкал/т.; 5 – расход электроэнергии, кВт.ч/т ; 6 – сброс АОХ, кг/т

Научно-технический этап открывает пути для совершенствования технологий. Из множества выполненных исследований выберем только два научных открытия, результаты которых, на мой взгляд, дали значительный

толчок в развитие производственных процессов: псевдоожижение целлюлозной суспензии средней концентрации массы (10-12 %) и анализ механических свойств целлюлозы по внешнему виду волокон.

Нужно подчеркнуть, что в 1980-е годы от производства сульфатной беленой целлюлозы 80 % загрязнений поступало на очистные сооружения из отбельного цеха. Поэтому снижение расходов материальных ресурсов и сбросов загрязнений по ключевым показателям (2-6), представленные на рис.2, были получены в основном от внедрения новых технологий в отбельном цехе.

Таблица 1. Результаты открытий ученых и их роль в спирали развития технологий ЦБП (1970-2010 гг.)

Научно-технический этап	Технико-экономический этап	Экономически-социальный этап	Социально-регуляторный этап
1. Открытие эффекта псевдоожижения целлюлозной суспензии средней концентрации 10-12% и на его основе разработка конструкции перекачивающего и смесительного оборудования при средней концентрации взамен низкой концентрации 3-5 %.	Разработка оборудования для установок кислородно-щелочной делигнификации, окислительного щелочения, промывки целлюлозы при средней концентрации целлюлозной суспензии	Сокращение: удельного водопотребления в отбельном цехе в ~ 3 раза. Снижение удельного расхода отбеливающих реагентов на ~20 %. Сокращение на ~50 % количества сбрасываемых загрязнений на очистные сооружения. Сокращение сброса АОХ в водоемы в 3–4 раза и прекращение сброса хлороформа	Появление понятия наилучшие доступные технологии (НДТ). Отказ от неэкологичных технологий отбелки.
2. Использование прохождения одиночных волокон через узкий капилляр для наблюдения внешнего вида волокон и определения их количества в навеске.	Разработка оптического анализатора внешнего вида волокна и определения их количества в навеске с автоматическим отбором проб из основных точек массного потока	Оптический датчик позволяет: – предсказывать механические свойства целлюлозных волокон по их внешнему виду. – дозировать волокна в композиции, оптимизировать состав волокон в каждом грамме полотна, что обеспечивает его прочность во влажном состоянии.	Появление понятия «язык волокна», основанный на новых терминах (фактор формы, извитость, грубость волокна, число волокон на 1 г), описывающих качество волокон без механических испытаний.

Среди множества реализованных технических задач в отбельном цехе выделим те, которые основаны на открытии эффекта псевдоожижения массной суспензии средней концентрации 10-12 %, при котором на доли секунды разрывается сетка волокон и суспензия приобретает текучесть. Этот результат фундаментальных исследований послужил основой для разработки конструкции перекачивающего и смесительного оборудования, работающего при средней 10-12 % концентрации массы взамен низкой концентрации (3-5 %). В табл. 1, п.1 показана роль открытия эффекта псевдоожижения массы средней концентрации в спирали развития технологий ЦБП. Позднее эти технологии получили признание как наилучшие доступные технологии (НДТ) для делигнификации и отбелки целлюлозы ECF, показатели которой (2-6) отмечены на рис.2 зеленым цветом.

На рис.3 [2] представлен рост производительности потоков сульфатцеллюлозных предприятий одним технологическим потоком. Головокружительный рост производственной мощности целлюлозных и бумажных предприятий потребовал обеспечения надежности работы как оборудования, так и управления технологическими процессами (АСУТП), которому требуется непрерывный поток информации, в том числе, по качеству целлюлозы и бумажно-картонной продукции.

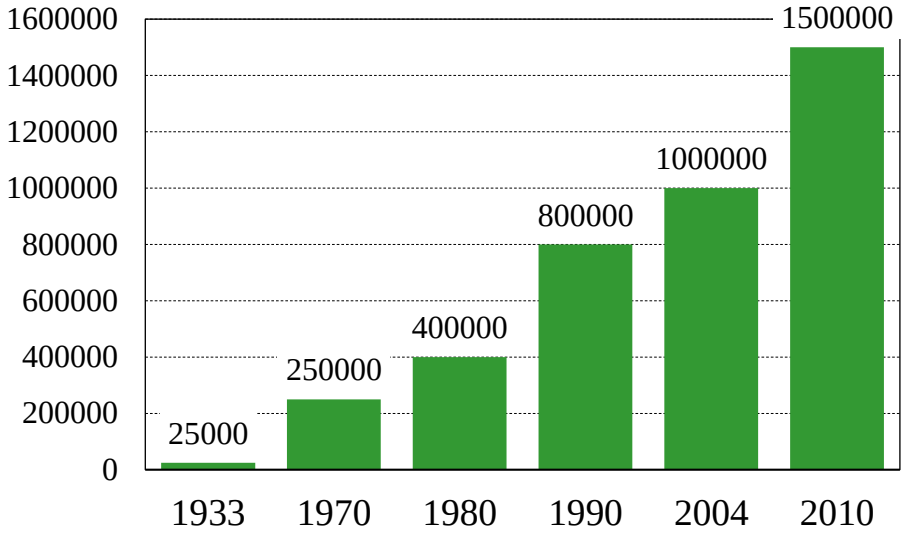


Рис. 3. Мощность по варке сульфатной целлюлозы одним технологическим потоком, т/год

В настоящее время в мировой ЦБП основные показатели качества вырабатываемой целлюлозы и бумаги определяются на основе измерений оптическими анализаторами внешнего вида волокон непосредственно в по-

токе, на основании которых прогнозируются механические свойства целлюлозы и влажного полотна. Это один из ключевых элементов управления высокоскоростными технологическими потоками (целлюлозными, бумажно-картонными).

Кто бы мог подумать в начале 1970-х годов, что наблюдаемое учеными прохождение ламинарного потока волокон через узкий капилляр с появлением в 1975 году электронной оптики и цифрового процессора позволит разработать первый анализатор костры для оптимизации работы участка сортирования. В 1980-е годы работа ученых позволила измерять среднюю величину волокна непосредственно в потоке, а в 2010-ые годы оптический анализатор уже неотъемлемая часть управления качеством продукции на производственных потоках. В композиции по волокну оптический анализатор позволяет сосчитать волокна каждого вида в навеске массы. Это создает возможность для равномерного распределения состава по волокну в структуре полотна и придания ему прочности во влажном состоянии, что является залогом безобрывной работы скоростного бумагоделательного оборудования. В табл. 1, п.2 показано как открытие зависимости механических свойств волокон от их внешнего вида повлияло на спираль развития технологий в ЦБП в соответствие с рис.1.

Рассматривая достижения мировой ЦБП (рис.2) необходимо отметить тот факт, что использование на отечественных предприятиях однотипного зарубежного оборудования, отвечающего НДТ, не приводит к таким же результатам по показателям материальной и энергоэффективности производства. Анализ работы наших предприятий показывает, что это связано, в первую очередь, с недостатком технологической культуры производства в использовании древесного сырья [3], которая должна неукоснительно соблюдаться. Пояснение сделаем на примере производства беленой сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины. Почему потери годной древесины при подготовке щепы из лиственных пород за рубежом составляют 3 %? За рубежом используют на окорку и рубку *однопородный* состав круглого леса, имеющий близкую плотность древесины и физические размеры брёвен в каждой пачке, чтобы минимизировать образование лома и отщепов в процессе окорки. На предприятиях РФ потери годной лиственной древесины составляют 6 % и более, поскольку на современном оборудовании ДПЦ используют совместную окорку березы и осины. Далее в процессе варки такой нерегулируемый состав древесной щепы с существенно различной базисной плотностью из-за большего количества непровара приводит к снижению выхода отсортированной целлюлозы по варке и из-за различной

степени делигнификации волокон снизит выход беленой целлюлозы. В итоге выход товарной беленой лиственной целлюлозы на отечественных предприятиях на 2 % и более ниже, чем на зарубежных предприятиях. Следовательно, для производства 500 000 т товарной целлюлозы на отечественном предприятии потребуется дополнительно сварить 10 000 т целлюлозы, на что потребуется заготовить еще 40000 пл.м^3 щепы и затратить другие материальные и энергетические ресурсы на варку и отбелку целлюлозы дополнительно, что и отражается в повышении их удельных расходов относительно зарубежных предприятий. При этом из-за смеси нерегулируемого содержания среднегрубого волокна (береза) и тонкого волокна (осина) снижаются механические свойства волокон. Так волокна с тонкой клеточной стенкой образуют бумажный лист с большей площадью межволоконных связей, и обеспечивают повышенную прочность листа на разрыв и продавливание. Тогда как волокна с толстой клеточной стенкой образуют пухлый лист с незначительной площадью контакта волокон, что снижает механические свойства листа [4], и соответственно, стоимость товарной целлюлозы из этой смеси волокон. Аналогичны результаты для смеси хвойных пород древесины. Поэтому помимо технической модернизации производства на НДТ отечественным предприятиям необходимо использовать каждую породу древесины отдельно.

Начиная с 2010-х годов мировое промышленное производство постепенно переходит от уклада «Микроэлектроника» к новому технологическому укладу «Нанотехнологии» (рис.4). Отмечается [1], что в настоящее время нанотехнологии пока находятся на стадии роста и становятся ключевым фактором нового мирового технологического уклада в экономике.

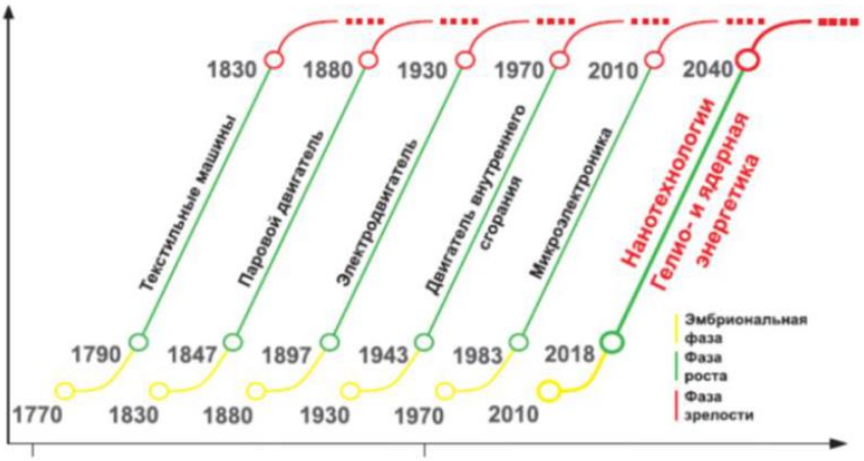


Рис. 4. Порядок смены технологических укладов в процессе мирового экономического развития с 1770 года по настоящее время [1]

В соответствие с данными представлениями для развития экономики РФ была предложена [5] структура производства нано-технологических продуктов и их использование в наступающем VI технологическом укладе. Представляет интерес рассмотреть развитие нано-технологий применительно к ЦБП.

Актуальность развития мировой ЦБП связана с ростом потребности в бумажно-картонной продукции, которая к 2030 г вырастет с 440 млн т в настоящее время до 570 млн т или на 30 % (данные RISI). Прогнозируется устойчивый рост в сегментах сангигиенических бумаг (+19,4 млн. тонн), и особенно тары и упаковки (+81 млн. тонн). Рост производства бумажно-картонной продукции для упаковки потребует создания защитных барьерных свойств без применения пластиков и синтетических пленок. Кроме того, потребуется улучшать печатные свойства бумаг при снижении их себестоимости.

Возможность применения микрофибриллированной целлюлозы (МФЦ) в производстве полиграфической и упаковочных бумаг известна с начала 1980-х годов [6]. Однако применение МФЦ в промышленности ограничивала ее высокая стоимость, связанная с высокими затратами энергии на размол и использование дорогостоящего оборудования. И только в последние годы с появлением композита на основе минеральный наполнитель/МФЦ, получаемого при совместном размоле целлюлозы и минерала, стал доступен по цене и получил широкое применение [7]. В частности, МФЦ увеличивает межволоконные связи и прочность бумаги, добавка МФЦ при прохождении мокрой части бумагоделательной машины позволяет производить бумагу с более высоким содержанием наполнителя. Как правило, добавление 2 % МФЦ позволяет увеличить содержание наполнителя примерно на 10 %, например, с 20 до 30 % [7], что снижает производственные затраты. Также МФЦ входит в состав меловальных паст и барьерных покрытий. Показано, что применение находят не только наноразмерные по величине частицы целлюлозы, а также волокна, с нанесенными на их поверхности наноразмерными повреждениями микрофибрилл.

Кроме уже вошедших в практику направлений использования порошковых видов целлюлозы в медицине, пищевой промышленности, производстве сухих строительных смесей, она может применяться для 3D-печати, в производстве гибкой и печатной электроники, в элементах питания и производстве целлюлозных порошков с магнитными свойствами и других направлениях. Поэтому в наступающем VI-ом технологическом укладе

«Нанотехнологии» применительно к ЦБП одну из задач научно-технического этапа можно сформулировать как «Открыть технические возможности для промышленного производства дешевых порошкообразных целлюлозных материалов с различными потребительскими свойствами».

Список литературы:

1. Нанотехнологии как ключевой фактор нового технологического уклада в экономике : монография / [С. Ю. Глазьев и др.] ; под ред. С.Ю. Глазьева, В.В. Харитонова. М.: Тровант, 2009. 304 с

2. Кряжев А.М., Голуб О.В., Санжаровский А.Ю. Энциклопедия технологий 2.0. Производство неметаллов. Раздел 4. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона / [гл. ред. Д.О.Скобелев]; ФГАУ «НИИ «ЦЭПП». М.: СПб.: «Реноме». 2033. С.319–460.

3. Кряжев А.М. Наилучшие доступные технологии – основа развития целлюлозно-бумажной промышленности и лесопромышленного комплекса России в XXI веке. // СПб.: 2020. 90 с.

4. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, Изд-во АГТУ. 2002-440с

5. О стратегии развития экономики России: Научный доклад. М.: Национальный институт развития, 2011; из кн. С.Ю Глазьева Управление развитием экономики: курс лекций /С.Ю.Глазьев, 2019. 759, с.156

6. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg, K.R. J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp. 37: 815(1983).

7. Svending, P., Phipps, J., and Skuse, D., “MicrofibriMated Cellulose, a new dimension in papermaking” Specialty Papers Europe Symp, TAPPI/Smithers Pira, Peachtree Corners, GA, USA/Leatherhead, UK, 2016.

Алфавитный указатель

Агеев М.А. 71
Албаррам Ф. 352
Аким Э.Л. 65, 186, 256, 296, 316, 322, 328
Алашкевич Ю.Д. 94, 98, 116,127, 162, 196, 380, 385
Анисимова М.А. 391
Антонова В.С. 147
Артёмов А.В. 343
Артемьева А.О. 83
Бабич Н.А. 192
Бандура Р.В. 385
Барков Д.Д. 368
Белкина Е.В. 111, 234, 262
Берлин А.А. 296
Бобкова Е.А. 186
Бобожонов Э.И. 302
Богданович Н.И. 207, 374
Боголицын К.Г. 306
Бойкова Т.Е. 207
Бондаренко Г.Н. 350
Боркина Я.В. 88
Боровских Д.В. 247
Бровко О.С. 306
Булычева В.Н. 222
Бурындин В.Г. 343
Быстрова А.А. 368
Виноградов М.И. 348, 350
Вититнев А.Ю. 94
Воронин И.А. 94, 98
Вураско А.В. 71, 310
Галиева А.Р. 104
Гематдинова В.М. 104
Голова Л.К. 350
Гораздова В.В. 83, 213, 243
Горшкова Н.А. 306
Губанов И.А. 71
Гурьев А.В. 23, 280
Демьянцева Е.Ю. 173, 391
Деркачева О.Ю. 391
Дернова Е.В. 44, 83, 213, 243
Дубовый В.К. 219, 222, 225, 231
Дулькин Д.А. 44, 83, 213, 243
Евтюхов С.А. 167
Ельяшевич Г.К. 316
Еремеев М.О. 49, 290
Ерохина О.А. 65, 316, 322, 328
Ершова А.С. 343
Жирнов Д.Н. 44
Зайцев А.В. 219
Зайцев В.В. 219
Зиатдинов А.И. 104
Иванчина Е.А. 111
Ивахнов А.Д. 306
Ивлева А.Г. 175
Идиатуллин А.М. 234
Иксанов Р.А. 104
Казаков Я.В. 31, 59, 192, 201, 273, 302, 352, 362
Канарский А.В. 104, 262
Канарская З.А. 104, 262
Каплёв Е.В. 380
Карелина А.А. 116
Каретникова Н.В. 94, 152
Касаткина Е.Ю. 234
Кашин А.Н. 273
Кашина М.О. 234
Кейзер П.М. 238
Клюшин Н.М. 157
Ковернинский И.Н. 219

Кожухов В.А. 94, 116, 162, 196
Козлов В.В. 391
Кокшаров А.В. 122, 124
Колосова М.В. 54, 385
Корельская Е.А. 31
Костогоров А.Е. 252
Кручина-Богданов И.В. 104, 262
Крушевская Н.А. 192
Кряжев А.М. 396
Крякунова Е.В. 104, 262
Куров В.С. 54
Куличихин В.Г. 348, 350
Курындин И.С. 316
Кутакова Н.А. 247
Кучеров В.В. 111, 234
Кхоа Х.М. 201
Лаврентьев И.В. 222,225,228,231
Ламбрианиди Е.Ю. 322
Лапин И.Р. 162
Литвинов М.А. 54
Литвинова М.М. 127
Луканин Д.П. 256
Луканин П.В. 296
Лукьянченко Р.Ю. 104
Лысаченкова М.М. 201
Любов В.К. 252
Лянг А.В. 181
Макаров И.С. 348, 350
Малютина Д.И. 133
Мамуров Н.Н. 302
Мандыбура С.С. 302
Маслакова Т.И. 310
Марченко Р.А. 49,77,127,152,290
Махотина Л.Г. 138, 175, 296
Мелехов В.И. 142, 157
Мидуков Н.П. 54
Мингазова Л.А. 104, 262
Мусихин Е.К. 310
Немцев И.Г. 228
Новиков А.О. 273
Овчинников В.С. 380
Окулова Е.О. 192
Орлова Д.Н. 338
Осипова А.В. 59
Осовская И.И. 147
Паламарчук И.А. 306
Патраков В.А. 380
Пахомкова М.А. 391
Пекарец А.А. 65, 256, 296, 316, 322, 328
Пен Р.З. 152
Пенкин А.А. 267, 273
Пеньков М.С. 357
Петрова А.А. 98
Попова А.В. 213
Поташев А.В. 280
Прохоров В.В. 142, 157
Распопов И.А. 368
Рогова Е.А. 162
Роговина С.З. 296
Розова Е.Ю. 316
Романов М.Е. 167
Ромашева М.М. 173
Рыбников О.В. 186, 296
Рыжиков В.А. 65
Самусик Д.А. 104
Севастьянова Ю.В. 333
Седов В.П. 338
Селезнёв В.Н. 175
Сергеева Е.В. 316
Симонова Е.И. 219, 238
Синчук А.В. 391

Скорнякова А.В. 23
Слизикова Е.А. 49, 290, 385
Слуцков В.А. 142, 157
Смирнова Е.Г. 133, 228
Смит Р.А. 173
Смыслов А.Г. 348
Содиков И.С. 286
Соловьев И.И. 157
Суясова М.В. 338
Талипова М.В. 181
Таразанов А.А. 186
Томилин А.Ю. 231
Топтунов Е.А. 333
Третьяков С.И. 302
Ушаков А.В. 196
Федорова О.В. 296
Флейшер В.Л. 38, 88
Холмова М.А. 362
Хохлов К.А. 116, 196
Хусаинов И.А. 104
Черненко Д.Н. 348
Черная Н.В. 38, 374
Шапиро И.Л. 152
Шевченко А.Р. 175
Шерстобитов А.Л. 71, 310
Шестопалов К.В. 77
Шипигусев А.А. 111
Шмелькова С.А. 338
Шумарина Н.Е. 77
Щербак Н.В. 181, 286
Юртаева Л.В. 380, 385
Юрьева Ю.Т. 186
Якимов С.А. 122, 124
Яровая В.И. 49, 77, 290
Яровой С.В. 49

Организаторы конференции

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Конференция проводится при поддержке

Генеральные спонсоры

АО «Архангельский ЦБК»

ООО «Центр Системных Решений»

Официальные спонсоры

ООО «Управляющая компания «Объединенные бумажные фабрики»

АО «Группа «Илим»

ООО «БКТ-Сервис»

Информационная поддержка

Журнал PULP&PAPER INDUSTRY

Научный журнал «Известия высших учебных заведений. Лесной журнал»

АЦБК ПО ИТОГАМ 2022 ГОДА

- Производство целлюлозы по варке - **958** тыс. тонн
- Выпуск товарной целлюлозы - **274** тыс. тонн
- Производство тарного картона – **606** тыс. тонн
- Производство бумаги – **18** тыс. тонн
- Выручка от продаж - **44,6** млрд. руб. (**630** млн. евро)
- Численность персонала – **3 838** человек.
- Среднемесячная заработная плата – **74,8** тыс. руб./чел.
- **4,7** млрд. рублей налоговых отчислений в бюджеты всех уровней.

Контактная информация:
Адрес: 164900, Россия,
Архангельская область,
г. Новодвинск, ул. Мельникова, 1
+7(81852) 6-35-00
info@appm.ru
www.appm.ru

Объединенные бумажные фабрики – группа производственных предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Компания образована в январе 2003 года.

Основной вид деятельности – производство тарного картона (сырья для производства гофротары) из вторичного сырья (макулатуры). Компания ОБФ входит в топ-5 крупнейших предприятий целлюлозно-бумажной промышленности РФ и занимает 4 место в рейтинге отечественных производителей тарного картона.

> Мы задаем стандарт высокотехнологичного тарного картона, совершенствующего потребительские свойства гофроупаковки.

Предприятия ОБФ также производят твердые древесноволокнистые плиты, переплетный и коробочный многослойный картон, бумажно-беловые изделия, пергамент, белые упаковочные виды бумаг с барьерными свойствами.

Выручка Компании в 2022 году составила 25,5 млрд рублей.

СКБК
Сухонский картонно-бумажный комбинат

ПЗБМ
Полотняно-Заводская бумажная мануфактура

БКФ
Балахнинская картонная фабрика

ФОРМАТ
Торговый дом

ТБФ
Троицкая бумажная фабрика

ОБФ ВТОРМА

ИЛИМ

Группа «Илим» – лидер целлюлозно-бумажной промышленности России по объемам производства и инвестиций, один из ведущих отраслевых игроков в мире. Общий годовой объем производства продукции составил 3,63 млн тонн. Производственные активы компании расположены в Архангельской, Иркутской, Ленинградской и Московской областях: три крупных целлюлозно-бумажных комбината и два гофрозавода.

Пуск нового ЦКК в Усть-Илимске в сентябре 2023 года усилит лидерство группы «Илим» на рынке крафтлайнера в России и мире. Общий ежегодный объем производства небеленных упаковочных материалов после разгона ЦКК достигнет 1,5 млн тонн (в том числе 600 тыс тонн на ЦКК).

Общая численность сотрудников – 17 тыс. человек, 7 регионов присутствия

В России на долю компании приходится ежегодный годовой объём производства:

77% товарной целлюлозы
(2,184 млн тонн в год)

25% белых бумаг
(303 тыс. тонн в год)

16% упаковочных материалов
(1,014 млн тонн в год)

3% гофроупаковки
(130 тыс. тонн в год)

Ключевые рынки компании – РФ и КНР. Группа «Илим» в мире:

- Входит в топ-10 по производству беленой хвойной целлюлозы, крафтлайнера и товарной небеленой крафт-целлюлозы
- Входит в топ-5 по площади арендованных лесов
- Является игроком №1 по чистоцеллюлозным гофроматериалам в КНР

Около половины продукции Группы «Илим» экспортируется в КНР, где у компании развитая дистрибуторская сеть и значительный пул потребителей (более 500 заводов в 20 регионах). В 2022 г. объем поставок составил рекордные 1,72 млн тонн. Приоритетная цель компании – к 2025 г. увеличить поставки на китайском направлении на 40% до 2,4 млн тонн в год.

Головной офис
191025, Россия, г. Санкт-Петербург,
ул. Марата, д. 17
+7 (812) 718-60-50
office@ilimgroup.ru

Филиал Группы «ИЛИМ»
165651, Россия, Архангельская область,
г. Коряжма, ул. Дыбцына, д. 42
+7 (8-18-50) 4-51-03
postoffice@krm.ilimgroup.ru

ЦЕНТР СИСТЕМНЫХ РЕШЕНИЙ

ЦСР – аналитическое агентство в сферах целлюлозно-бумажной промышленности и обращения с отходами

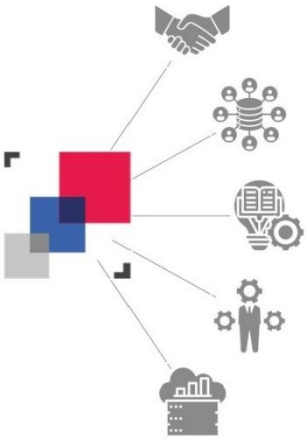
Аналитика

- Ценовые индексы на продукцию ЦБП
- Рыночные исследования
  - Тарный картон и гофропродукция
  - Санитарно-гигиенические изделия
  - Газетная бумага
  - Плотные картоны
  - Упаковочные бумаги
  - Формованное бумажное волокно
  - Обои
  - Прочие виды бумаги и картона
  - Макулатура
  - Лигносульфонаты
  - Кормовые дрожжи
  - Пеллеты
- Базы данных производителей

Консалтинг

- Разработка стратегии
- Маркетинг
- Оптимизация процессов
- Юридические консультации
- Сопровождение сделок
- Финансовые модели
- Бизнес-планы
- Технологический аудит

ЦСР обладает рядом преимуществ в разработке аналитических и стратегических продуктов



Связи с большинством крупных компаний в отрасли

Аналитика на основе самостоятельно собираемых и обрабатываемых данных (точнее данных из открытых источников)

Огромная накопленная база знаний и компетенций

Связи с ведущими отраслевыми экспертами различных профилей

Постоянно обновляемые базы данных основных игроков отрасли

Контакты

Центр системных решений/ Centre of system solutions

- e-mail: office@centr-sr.com
- тел.: +7 (495) 117-52-13

www.centr-sr.com

ФГАУ ВО «Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Инновационно-технологический центр «Современные технологии переработки биоресурсов Севера»

В состав Инновационно-технологического центра входят следующие лаборатории:

– моделирования и исследования композиции бумаги и картона;
– исследования макро- и микроструктуры целлюлозно-бумажных материалов;
– контроля и исследования свойств целлюлозы, бумаги и картона
– моделирования процессов получения волокнистых полуфабрикатов;
– мембранных и фильтровальных материалов;
– органического синтеза;
– окислительных методов делигнификации;
– микроскопического исследования волокнистых полуфабрикатов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ:

- гофротара
- гофрированный картон
- флютинг
- картон-лайнер
- бумага
- волокнистые полуфабрикаты

- **Комплексный анализ качества целлюлозы, бумаги и картона современными стандартными методами контроля**
- **Исследование структурно-морфологических параметров волокон полуфабрикатов и анализ их влияния на свойства бумаги и картона.**
- **Совершенствование технологий и оптимизация качества продукции.**
- **Повышение трещиностойкости тарного картона при переработке.**
- **Мобильный анализ электрокинетических и ретенционных параметров бумажной массы в технологических потоках.**
- **Оптимизация режимов получения целлюлозы и полуцеллюлозы из лиственных и хвойных пород древесины с целью снижения затрат и обеспечения заданного уровня показателей.**
- **Анализ, моделирование и оптимизация режимов отбелки целлюлозы с целью снижения расхода химикатов и поддержания стабильной белизны.**
- **Предотвращение смоляных затруднений при производстве беленой целлюлозы, оценка эффективности работы промывного оборудования, схем сортирования и очистки целлюлозных потоков.**
- **Разработка программ для расчетов материальных балансов воды, волокна для действующих, реконструируемых и проектируемых технологических потоков производства целлюлозы, БДМ и КДМ.**
- **Разработка технологии нетканых фильтровальных и сепарационных материалов на основе минеральных и растительных волокон.**

ИССЛЕДУЕМЫЕ СВОЙСТВА:

- оптические
- деформационные
- прочностные

ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера»

Наб. Северной Двины, д.17, Архангельск, 163002
Тел. 8-8182-65-0092; 8-8182-21-8995;
a.guriev@narfu.ru, j.sevastyanova@narfu.ru,
a.potashev@narfu.ru

ООО «САФУ-Инжиниринг»

ИНН 2901290041

Направления деятельности:

- Консалтинг в ЦБ отрасли
- Разработка и ревизия ТЭО
- Оценка имущественных объектов
- Сопровождение патентования

О компании:

Дочернее предприятие Северного Арктического федерального университета, создано в 2017 году.

После реструктуризации и получения дополнительных ОКВЭД в 2018 года предприятие вышло на рынок консалтинговых услуг ЦБП.

Группа специалистов компании начала работать на рынке оценки имущественных объектов.

Специалисты ООО «САФУ-Инжиниринг» активно участвуют в различных проектах с ведущими предприятиями ЦБ отрасли, благодаря чему предприятие заработало репутацию надежного бизнес-партнера в целлюлозно-бумажной и строительной отраслях.

Предприятие активно развивается.

Контакты:

E-mail: Safu-inginiring@yandex.ru
+79522511246

PULP & PAPER INDUSTRY
ЖУРНАЛ О ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

pulpandpaper.journal@gmail.com, info@asppi.ru
+7 (495) 517-36-68, +7 (916) 674-31-38, +7 (904) 601-19-13
По вопросам подписки обращайтесь по адресу
PPindustry@mail.ru
+7 (911) 818-23-22

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова»

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Лесной
журнал

Основан в 1833 г.

Подписной индекс – 70368

Адрес редакции: 163002, Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17, САФУ имени М.В. Ломоносова, редакция «Лесной журнал», ауд. 1425.
Тел.: +7 (8182) 21-61-18
E-mail: forest@narfu.ru **Сайт:** http://lesnoizhurnal.ru/

ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы VII Международной научно-технической конференции, имени профессора В.И.Комарова

14 – 16 сентября 2023 г.

Отпечатоно в полном соответствии
с предоставленным оригинал-макетом

Подписано в печать 11.08.2023. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 24,6. Тираж 150 экз. Заказ № 7673.

Издательский дом им. В.Н. Булатова САФУ
163002, г. Архангельск, ул. Урицкого, 56