



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
VIII МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ИМЕНИ ПРОФЕССОРА В.И. КОМАРОВА

11–13 сентября 2025 г.

Архангельск
2025



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
8th INTERNATIONAL CONFERENCE
NAMED AFTER PROFESSOR VALERY KOMAROV

September 11–13, 2025

Arkhangelsk
Russia

УДК 676.017.2(08)
ББК 35.772.4-106.2я431+35.779-106.2я431+
35.779.8-106.2я431
П 781

Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы
П 781 VIII международной научно-технической конференции имени профессора
В. И. Комарова, Архангельск, 11–13 сентября 2025 г. / сост. Я.В. Казаков,
Ю.В. Севастьянова, Н.В. Щербак и др. ; под ред. Я.В. Казакова. — Архан-
гельск : САФУ им. М. В. Ломоносова, 2025. — 368 с.

ISBN 978-5-6046572-8-7

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 нанокompозитов и биополимеров. Материалы опубликованы в авторской редакции.

УДК 676.017.2(08)
ББК 35.772.4-106.2я431+35.779-106.2я431+
35.779.8-106.2я431

ISBN 978-5-6046572-8-7

© Казаков Я.В., Севастьянова Ю.В., Щербак Н.В., Холмова М.А.,
Гораздова В.В., Топтунов Е.А. составление, 2025
© САФУ имени М.В. Ломоносова, 2025

Программный комитет

Казаков Я. В. <i>председатель</i>	профессор кафедры ЦБиЛХП, д-р техн. наук, профессор, САФУ, Россия
Щербак Н.В. <i>сопредседатель</i>	зав. кафедрой ЦБиЛХП, канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Холмова М.А. <i>секретарь</i>	доцент кафедры ЦБиЛХП, канд. техн. наук, САФУ, Россия
Алашкевич Ю.Д.	д-р техн. наук, профессор, СибГУНиТ, Россия
Дубовый В.К.	д-р техн. наук, профессор, СПбГУПТД, Россия
Дулькин Д.А.	генеральный директор УК «Объединенные бумажные фабрики», д-р техн. наук, Россия
Крылов Д.А.	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
Флейшер В.Л.	проректор по научной работе УО «БГТУ», д-р техн. наук, доцент, Республика Беларусь
Якимов С.А.	директор по производству АО «Группа «Илим», филиал в г. Коряжма, Россия

Организационный комитет

Марьяндышев П.А. <i>сопредседатель</i>	первый проректор по стратегическому развитию и науке, д-р техн. наук, профессор, САФУ, Россия
Казаков Я.В. <i>сопредседатель</i>	профессор кафедры ЦБилХП, д-р техн. наук, профессор, САФУ, Россия
Холмова М.А. <i>секретарь</i>	доцент кафедры ЦБилХП, канд. техн. наук, САФУ, Россия
Щербак Н.В.	зав. кафедрой ЦБилХП, канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Гурьев А.В.	зам. начальника управления инновационного развития, канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Лукина С.Ф.	директор ВШ Естественных наук и технологий, канд. педагог. наук, доцент, САФУ, Россия
Севастьянова Ю.В.	директор ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера», канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Гораздова В.В.	доцент кафедры ЦБилХП, канд. техн. наук, САФУ, Россия
Лагунова Е.А.	учебный мастер 1 категории кафедры ЦБилХП, САФУ, Россия
Окулова Е.О.	старший преподаватель кафедры ЦБилХП, канд. техн. наук, САФУ, Россия
Плахин В.А.	заместитель начальника отдела целевых научных программ и проектов научно-исследовательского управления, канд. хим. наук, САФУ, Россия
Поташев А.В.	научный сотрудник ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера», канд. техн. наук, САФУ, Россия
Топтунов Е.А.	ассистент кафедры ЦБилХП, САФУ, Россия
Горлупина А.Ю.	начальник отдела организационной работы аппарата ректора, САФУ, Россия
Веретнов М.Ю.	начальник управления информационно-коммуникационных технологий, САФУ, Россия
Варгасов А.В.	начальник транспортной службы, САФУ, Россия

ПРОГРАММА МЕРОПРИЯТИЙ КОНФЕРЕНЦИИ

Среда, 10 сентября

Заезд участников. Размещение в гостиницах

Четверг, 11 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, 12 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 нанокompозитов и биополимеров»
17:30–18:00 Подведение итогов. Закрытие конференции
18:30 Прием в честь участников конференции

Суббота, 13 сентября

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

Воскресенье, 14 сентября

- 9:00–18:00 Отъезд участников

Scientific and social program

Wednesday, September, 10

Arrival of participants. Accommodation in hotels

Thursday, September, 11

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, 12

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, 13

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

Sunday, September, 14

Departure of participants

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Д.Р. Агадуллин, А.В. Гурьев.</i> Изготовление и определение свойств биоразлагаемых кассет для лесовосстановления	21
<i>М.А. Гусакова, Ю.В. Севастьянова, А.А. Красикова, А.А. Слобода.</i> Механические показатели волокнистого полуфабриката из поврежденной древесины осины	26
<i>Я.В. Казаков, Ф. Албаррам.</i> Расширенный анализ размеров волокон в смесях волокнистых полуфабрикатов	32
<i>В.В. Гораздова, Е.В. Дернова, Д.А. Дулькин.</i> Оптимизация работы промышленного фракционатора с использованием анализатора длины волокна Fiber Tester	39
<i>Э.Л. Аким, О.В. Фёдорова, О.В. Рыбников, А.А. Пекарец, П.В. Луканин, С.З. Роговина, А.А. Берлин.</i> Биорефайнинг древесины и другого растительного сырья – роль направленного изменения релаксационных состояний их полимерных компонентов. Теоретические и технологические аспекты	45
<i>А.В. Бахтин, В.А. Соколова.</i> Тенденции развития современного оборудования для определения показателей качества бумаги, картона и гофрокартона	53
<i>Я.В. Боркина, В.Л. Флейшер.</i> Влияние смоляных кислот в полиамидных смолах на гидрофобность бумаги и картона	58
<i>С.А. Дашкевич, С.А. Гордейко, Т.В. Чернышева, Н.А. Герман, Н.В. Черная.</i> Ресурсосберегающий способ получения бумаги из макулатурного сырья с использованием новых видов проклеивающих и упрочняющих веществ	64
<i>Е.В. Белых, А.В. Кокшаров, С.А. Якимов.</i> Влияние композиции упаковочной небелёной крафт-бумаги из смеси лиственной и хвойной сульфатных целлюлоз на её белизну и физико-механические показатели	71
<i>А.В. Кокшаров, С.А. Якимов, Е.В. Белых.</i> Использование гидроксида магния при отбелке сульфатной лиственной целлюлозы	79
<i>А.В. Кокшаров, С.А. Якимов, Е.В. Белых.</i> Исследование анизотропии бумажного полотна путём измерения его прочностных характеристик в продольном и поперечном направлениях	82
<i>А.В. Кокшаров, С.А. Якимов, Е.В. Белых.</i> Влияние жесткости сульфатной хвойной целлюлозы на её выход	85

<i>С.А. Якимов, А.В. Кокшаров, Е.В. Белых.</i> Влияние срока хранения хвойной древесины в виде балансов на физико-механические показатели сульфатной хвойной целлюлозы	87
<i>О.С. Анисимова, Е.Ю. Демьянцева, М.С. Мельничук, В.К. Дубовый.</i> Влияние щелочной обработки на химическую чистоту и механические свойства белёной сульфатной целлюлозы	89
<i>К.И. Балыбердин, М.Е. Романов, Я.В. Казаков.</i> Деформационные свойства картона, обработанного антипиренами	92
<i>А.Ю. Вититнев, Н.В. Каретникова.</i> Получение композиционных материалов из термомеханической массы	98
<i>А.В. Зайцев, В.К. Дубовый, И.Н. Ковернинский.</i> Получение высоконаполненных композитных материалов с полимерной матричной системой на основе отходов макулатуры и минеральным наполнителем	102
<i>М.М. Ямова, Я.В. Казаков.</i> Деформационные свойства бумаги, измеренные при малой базе испытаний	108
<i>П.С. Захаров, А.Е. Шкуро, К.А. Усова, В.Г. Глухих.</i> Исследование свойств композитов на основе этилцеллюлозы, древесной муки, NPK-удобрения и полиакрилата натрия	115
<i>Е.А. Иванчина, М.А. Садыева, А.С. Чудинов, М.Г. Щербань.</i> Интенсификация нейтрально-сульфитной варки полуцеллюлозы неионногенными поверхностно-активными веществами	121
<i>А.М. Кряжев, В.Г. Мосеев, Я.А. Гареева, Д.Н. Платонов, И.Б. Филиппов, Е.В. Старжинская, Р.Н. Воронцов.</i> Микрофибриллированная целлюлоза и композитные материалы – упрочняющие добавки бумажной и картонной продукции	125
<i>И.А. Кузьмин, М.Е. Романов.</i> Разработка технологии обработки бумаги с целью придания заданных барьерных свойств	130
<i>И.Р. Лапин, В.А. Кожухов, А.В. Ушаков.</i> Влияние концентрации волокнистого полуфабриката на процесс размола	137
<i>В.А. Липин, О.И. Ширин, М.Г. Петрова, П.А. Григорьева, Е.Д. Софронова.</i> Генератор диоксида хлора Emec Lotus Easy в технологии переработки целлюлозосодержащего сырья	141
<i>М.М. Литвинова, Ю.Д. Алашкевич, Р.А. Марченко.</i> Исследование отдельных конструктивных параметров установки безножевого размола технической конопли	145

<i>Д.С. Луцкевич.</i> Исследование влияния факторов размола волокнистых полуфабрикатов: беленой химико-термомеханической массы и беленого первичного волокна на свойства мелованного картона	149
<i>А.В. Маслова, Е.А. Иванчина, Е.О. Попова, М.А. Садыева, О.В. Извеков.</i> Нейтрально-сульфитная варка лиственных пород древесины на разных основаниях	153
<i>Л.Г. Махотина, А.А. Таразанов, Е.А. Бобкова, А.Н. Пермяков, С.Б. Макаревич.</i> Использование варочно-диспергирующих добавок для совершенствования технологии сульфатной варки лиственной целлюлозы	157
<i>В.В. Медведев, А.В. Поташев, Ю.В. Севастьянова, Е.А. Топтунов.</i> Взаимосвязь между сезонными изменениями содержания солей жесткости в водном источнике и в белом щёлоке производства сульфатной целлюлозы	162
<i>П.В. Осипов.</i> Технологии повышения прочности готовой продукции из макулатуры	166
<i>И.И. Осовская, В.С. Антонова.</i> Получение fluff-целлюлозы традиционным способом формования	171
<i>А.В. Паромов.</i> Использование различных типов катионного крахмала в качестве полимера для системы удержания с анионными микрочастицами при производстве офисных видов бумаги	177
<i>А.В. Поташев, Ю.В. Севастьянова, Е.А. Топтунов, Ю.И. Чащина.</i> Сравнение методов оценки показателей качества флафф-целлюлозы	188
<i>Е.А. Топтунов, Ю.В. Севастьянова.</i> Особенности селективного гидролиза технической целлюлозы в процессе получения микрокристаллической целлюлозы	195
<i>Е.А. Бобкова, А.А. Таразанов, О. В. Федорова, Э.Л. Аким.</i> Получение микрокристаллической целлюлозы из первичного и вторичного растительного сырья	201
<i>А.В. Вураско, А.Л. Шерстобитов, Е.К. Мусихин, Е.К. Гасилова, Р.А. Вазиров, Т.И. Маслакова, И.А. Губанов.</i> Влияние облучения электронами линейного ускорителя на свойства волокон и костры конопли технической	207
<i>В.И. Яровая, А.Е. Снигерева, А.Н. Пикурина.</i> Исследование физико-механических показателей химико-термомеханической массы и картона на ее основе	212

<i>А.Ю. Вититнев, С.Н. Казицин.</i> Использование погибшей древесины в производстве композиционных материалов	218
<i>А.В. Гурьев, Д.Р. Агадуллин, Е.Н. Гурьева, Д.И. Зылев, В.Г. Мосеев, Р.Н. Воронцов.</i> Разработка, получение и основные характеристики кассет из целлюлозных волокон для использования в процессе лесовосстановления	224
<i>А.В. Канарский, А.Р. Галиева, В.М. Гематдинова, А.И. Зиятдинов, Р.А. Иксанов, З.А. Канарская, Е.В. Крякунова, Р.Ю. Лукьянченко, Л.А. Мингазова, Д.А. Самусик, И.В. Кручина-Богданов, Е.В. Белкина.</i> Получение биопродуктов сельскохозяйственного назначения из вторичных ресурсов производства волокнистых материалов	231
<i>А.А. Карелина, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов.</i> Влияние размола массы высокой концентрации на отдельные морфологические свойства лубяных волокон	236
<i>А.Е. Костогоров, В.К. Любов.</i> Создание эффективного топлива из отходов переработки древесного сырья, образующегося при производстве щепы для варки целлюлозы	242
<i>Ф.В. Лапаев, Л.Г. Махотина.</i> Выбор экологичных способов отбелки вторичного волокна из макулатуры марки МС-5Б	246
<i>Н.А. Макаревич, С.И. Третьяков, Я.В. Казаков.</i> Оценка физико-механических свойств связующего и пленкообразующего вещества на основе суберина коры березы	252
<i>Л.А. Мингазова, Е.В. Крякунова, З.А. Канарская, А.В. Канарский, И.В. Кручина-Богданов, Е.В. Белкина.</i> Содержание моносахаридов в нейтрально-сульфитных лигносульфонатах после кислотной инверсии	257
<i>Д.А. Самусик, А.В. Канарский, А.М. Кряжев.</i> Применение гидролизатов производства микрокристаллической целлюлозы в биотехнологии	260
<i>Р.З. Пен, И.Л. Шапиро, Ю.А. Амбросович, В.Р. Пен.</i> Свойства технической целлюлозы из стеблей подсолнечника	263
<i>Ю.Г. Хабаров, В.А. Плахин, В.А. Вешняков, В.В. Медведев, Е.О. Окулова.</i> Получение целлюлозы из <i>Tanacetum Balsamita</i> L.	267
<i>А.В. Артёмов, Н.Г. Власов.</i> Изучение влияния бересты коры березы на эксплуатационные и декоративные характеристики композитов без связующих на ее основе	273

<i>И.С. Елисеева, О.С. Бровко, Н.А. Горшкова, И.А. Паламарчук, Я.В. Казаков, К.Г. Боголицын.</i> Деформационно-прочностные свойства пленок на основе биополимеров	279
<i>Т.О. Лунева, В.К. Дубовый, С.В. Савилов.</i> Исследование влияния расхода полиакриламидного адсорбента на свойства целлюлозно-гидрогелевого композита	285
<i>Ю.А. Петрова, А.С. Мясничева, В.А. Липин, А.Н. Евдокимов.</i> Полимер на основе глицидилакрилата и карбоксиметилцеллюлозы как сорбент ионов тяжелых металлов	291
<i>С.И. Слепцова, К.В. Драгунов, Л.Г. Махотина, Н.П. Мидуков.</i> Использование аддитивных технологий при производстве биоразлагаемых ЦКМ для упаковки	295
<i>Е.И. Симонова, В.В. Зайцев, В.К. Дубовый.</i> Исследование влияния технологических факторов низкотемпературной щелочной обработки на свойства волокнистых полуфабрикатов из малоликвидного растительного сырья	301
<i>К.А. Хохлов, В.А. Кожухов, А.А. Карелина.</i> Перспективы получения целлюлозно-бумажных материалов из вторичного сырья однолетних культур	305
<i>А.С. Черноус, П.М. Кейзер, Е.И. Симонова, Е.Г. Смирнова.</i> Размерно-морфологические характеристики волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника	311
<i>Д.Д. Урозова, Я.В. Казаков.</i> Получение бумажной массы из рисовой соломы энергоэффективным методом	316
<i>А.В. Синчук.</i> Оптимизация водопотребления водоотведения на предприятиях ЦБП	321
<i>И.В. Лаврентьев, В.Н. Булычева, Е.И. Симонова, В.К. Дубовый, И.Н. Ковернинский.</i> Целлюлозный композиционный материал для сердцевинного слоя водопоглощающих санитарно-гигиенических изделий	326
<i>А.Д. Кондратьев.</i> Качественные показатели и потенциал переработки смешанных бумажных отходов	331
<i>М.В. Коваленко, А.Д. Сергеев, А.В. Паньшин, В.В. Михеенко, Г.И. Шаламова, И.А. Карпов, А.Ю. Уварова.</i> Влияние сроков хранения древесины на качественные показатели целлюлозы	336

CONTENTS

<i>D.R. Agadullin, A.V. Guriev.</i> Manufacturing and determination of properties of biodegradable cassettes for reforestation	21
<i>M.A. Gusakova, Yu.V. Sevastyanova, A.A. Krasikova, A.A. Sloboda.</i> Mechanical parameters of a fibrous semiproduct made from rotten aspen wood	26
<i>Y.V. Kazakov, F. Albarram.</i> Advanced analysis of fiber dimensions in fiber pulp mixtures	32
<i>V.V. Gorazdova, E.V. Dernova, D.A. Dulkan.</i> Optimizing the operation of an industrial fractionator using the fiber length analyzer Fiber Tester	39
<i>E.L. Akim, O.V. Fedorova, O.V. Rybnikov, A.A. Pekarets, P.V. Lukanin, S.Z. Rogovina, A.A. Berlin.</i> Biorefining of wood and other plant raw materials – the role of targeted change in relaxation states of their polymer components. Theoretical and technological aspects	45
<i>A.V. Bakhtin, V.A. Sokolova.</i> Trends in the development of modern equipment for determining the quality of paper, cardboard and corrugated cardboard	53
<i>Ya.V. Borkina, V.L. Fleisher.</i> The influence of rosin acids in polyamide resins on the hydrophobicity of paper and cardboard	58
<i>S.A. Dashkevich, S.A. Gordeyko, T.V. Chernyshova, N.A. German, N.V. Chernaya.</i> A resource-saving way to obtain paper from waste paper raw materials using new types of gluing and strengthening substances	64
<i>E.V. Belyh, A.V. Koksharov, S.A. Yakimov.</i> Influence of the composition of packaging unbleached kraft paper from a mixture of hardwood and softwood sulfate cellulose on its brightness, physical and mechanical properties	71
<i>A.V. Koksharov, S.A. Yakimov, E.V. Belyh.</i> Use of magnesium hydroxide in bleaching of hardwood kraft pulp	79
<i>A.V. Koksharov, S.A. Yakimov, E.V. Belyh.</i> Study of anisotropy of paper web by measuring its strength characteristics in machine and cross directions	82
<i>A.V. Koksharov, S.A. Yakimov, E.V. Belyh.</i> The influence of kappa number of softwood kraft pulp on its yield	85
<i>S.A. Yakimov, A.V. Koksharov, E.V. Belyh.</i> Influence of the storage period of softwood in the form of logs on the physical and mechanical properties of softwood kraft pulp	87

<i>O.S. Anisimova, E.Yu. Demyantseva, M.S. Melnichuk, V.K. Dubovy.</i> Influence of alkaline treatment on chemical purity and mechanical properties of bleached kraft pulp	89
<i>K.I. Balyberdin, M.E. Romanov, Y.V. Kazakov.</i> Deformation properties of paperboard treated by antipyrene	92
<i>A.Yu. Vititnev, N.V. Karetnikova.</i> Obtaining composite materials from thermomechanical wood pulp	98
<i>A.V. Zaitsev, V.K. Dubovy, I.N. Koverninsky.</i> Production of highly filled composite materials with a polymer matrix system based on waste paper and mineral filler	102
<i>M.M. Yamova, Y.V. Kazakov.</i> Deformation properties of paper measured with a small test base	108
<i>P.S. Zakharov, A.E. Shkuro, K.A. Usova, V.G. Glukhikh.</i> Study of composites based on ethyl cellulose, wood flour, NPK fertilizer and sodium polyacrylate	115
<i>E.A. Ivanchina, M.A. Sadyeva, A.S. Chudinov, M.G. Shcherban.</i> The intensification of neutral sulfite pulping of semichemical pulp with non-ionic surfactants	121
<i>A.M. Kryazhev, V.G. Moseev, Ya.A. Gareeva, D.N. Platonov, I.B. Filippov, E.V. Starzhinskaya, R.N. Vorontsov.</i> Microfibrillated cellulose and composite materials – strengthening additives of paper and cardboard products	125
<i>I.A. Kuzmin, M.E. Romanov.</i> Research on paper treatment methods to achieve specific barrier properties	130
<i>I.R. Lapin, V.A. Kozhukhov, A.V. Ushakov.</i> The effect of fibrous semi-finished product concentration on the grinding process	137
<i>V.A. Lipin, O.I. Shirin, M.G. Petrova, P.A. Grigorieva, E.D. Sofronova.</i> Emec Lotus Easy chlorine dioxide generator in cellulose-containing raw material processing technology	141
<i>M.M. Litvinova, Y.D. Alashkevich, R.A. Marchenko.</i> Investigation of individual design parameters of a knife-free industrial hemp milling plant	145
<i>D.S. Lutskevich.</i> Study of the influence of factors of refining of fibrous semi-finished products: bleached chemical-thermomechanical pulps and bleached primary fiber on the properties of coated cardboard	149
<i>A.V. Maslova, E.A. Ivanchina, E.O. Popova, M.A. Sadyeva, O.V. Izvekov.</i> The neutral sulfite pulping of hardwood on various bases	153

<i>L.G. Makhotina, A. A. Tarazanov, E. A. Bobkova, A.N. Permyakov, S.B. Makarevich.</i> Using dispersing additives to improve the technology of kraft cooking of hardwood pulp	157
<i>V.V. Medvedev, A.V. Potashev, Yu.V. Sevastyanova, E.A. Toptunov.</i> Relationship between seasonal changes in the content of hardness salts in a water source and in the white liquor of kraft pulp production	162
<i>P.V. Osipov.</i> Technologies of strength properties improvement of production from waste paper	166
<i>I.I. Osovskaya, V.S. Antonova.</i> Obtaining fluff pulp by the traditional forming method	171
<i>A.V. Paromov.</i> Using various types of cationic starch as a polymer for retention system with anionic microparticles in office paper manufacturing	177
<i>A.V. Potsahev, Yu.V. Sevastyanova, E.A. Toptunov, J.I. Chaschina.</i> Comparison of fluff cellulose quality assessment methods	188
<i>E.A. Toptunov, Yu.V. Sevastyanova.</i> Features of selective hydrolysis of technical cellulose in the process of producing microcrystalline cellulose	195
<i>E.A. Bobkova, A.A. Tarazanov, O.V. Fedorova, E.L. Akim.</i> Production of microcrystalline cellulose from primary and secondary plant raw materials	201
<i>A.V. Vurasko, A.L. Sherstobitov, E.K. Musikhin, E.K. Gasilova, R.A. Vazirov, T.I. Maslakova, I.A. Gubanov.</i> The effect of electron irradiation from a linear accelerator on the properties of technical cannabis fibers and shive	207
<i>V.I. Jarovaja, A.E. Snigereva, A.N. Pikurina.</i> Study of the physical and mechanical properties of the chemical-thermo-mechanical pulp and cardboard on its basis	212
<i>A.Yu. Vititnev, S.N. Kazitsin.</i> Use of dead wood in the production of composite materials	218
<i>A.V. Guriev, D.R. Agadullin, E.N. Gurieva, D.I. Zyliov, V.G. Moseev, R.N. Vorontsov.</i> Development, production and main characteristics of cellulose fibre cartridges for use in the reforestation process	224
<i>A.V. Kanarsky, A.R. Galieva, V.M. Gematdinova, A.I. Ziatdinov, R.A. Iksanov, Z.A. Kanarskaya, E.V. Kryakunova, R.Yu. Lukyanchenko, L.A. Mingazova, D.A. Samusik, I.V. Kruchina-Bogdanov, E.V. Belkina.</i> Agricultural bioproducts obtaining from secondary resources of fibrous materials production	231

<i>A.A. Karelina, Y.D. Alashkevich, V.A. Kozhukhov.</i> Effect of refining high consistency pulp on individual morphological properties of bast fibers	236
<i>A.E. Kostogorov, V.K. Lyubov.</i> Creation of efficient fuel from wood processing waste produced during the production of chips for pulp cooking	242
<i>F.V. Lapaev, L.G. Makhotina.</i> Selection of environmentally friendly methods of bleaching secondary fibre from OCC waste paper	246
<i>N.A. Makarevich, S.I. Tretyakov, Y.V. Kazakov.</i> Evaluation of the physical and mechanical properties of a binder and film-forming substance based on birch bark suberin	252
<i>L.A. Mingazova, E.V. Kryakunova, Z.A. Kanarskaya, A.V. Kanarsky, I.V. Kruchina-Bogdanov, E.V. Belkina.</i> Monosaccharide content in neutral sulfite lignosulfonates after acid inversion	257
<i>D.A. Samusik, A.V. Kanarsky, A.M. Kryazhev.</i> Use of microcrystalline cellulose production hydrolysates in biotechnology	260
<i>R. Z. Pen, I.L. Shapiro, Ju.A. Ambrosovich, V.R. Pen.</i> Characteristic of the technical cellulose from the sunflower stalks	263
<i>Y.G. Khabarov, V.A. Plakhin, V.A. Veshnyakov, V.V. Medvedev, E.O. Okulova.</i> Pulp production from <i>Tanacetum Balsamita L.</i>	267
<i>A.V. Artyomov, N.G. Vlasov.</i> Study of the effect of birch bark on the operational and decorative characteristics of composites without resins based on birch bark	273
<i>I.S. Eliseeva, O.S. Brovko, N.A. Gorshkova, I.A. Palamarchuk, Y.V. Kazakov, K.G. Bogolitsyn.</i> Deformation and strength properties of biopolymer-based films	279
<i>T.O. Luneva, V.K. Dubovy, S.V. Savirov.</i> Study of polyacrylamide adsorbent consumption effect on cellulose-hydrogel composite properties	285
<i>Yu.A. Petrova, A.S. Myasishcheva, V.A. Lipin, A.N. Evdokimov.</i> Polymer based on glycidyl acrylate and carboxymethyl cellulose as a sorbent of heavy metal ions	291
<i>S.I. Sleptsova, K.V. Dragunov, L.G. Makhotina, N.P. Midukov.</i> Use of additive technologies in the production of biodegradable CMC for packaging	295
<i>E.I. Simonova, V.V. Zaitsev, V.K. Dubovy.</i> Investigation of the influence of low-temperature alkali treatment technological factors on the properties of fibrous semi-finished products from low-liquid plant raw materials	301

<i>K.A. Khohlov, V.A. Kozhuhov, A.A. Karelina.</i> Prospects for obtaining pulp and paper materials from recycled annual crops	305
<i>A.S. Chornous, P.M. Keizer, E.I. Simonova, E.G. Smirnova.</i> Dimensional and morphological characteristics of fibrous semi-finished products from sunflower husks	311
<i>D.D. Urozova, Y.V. Kazakov.</i> Energy-efficient production of paper pulp from rice straw	316
<i>A.V. Sinchuk.</i> Optimization of water consumption in the pulp and paper industry	321
<i>I.V. Lavrentev, V.N. Bulycheva, E.I. Simonova, V.K. Dubovy, I.N. Koverninskii.</i> Cellulose composite material for the absorbent core layer of sanitary and hygienic products	326
<i>A.D. Kondratyev.</i> Quality indicators and recycling potential of mixed paper waste	331
<i>M.V. Kovalenko, A.D. Sergeev, A.V. Panshin, V.V. Mikheenko, G.I. Shalamova, I.A. Karpov, A.Yu. Uvarova.</i> The effect of wood storage life on the quality of pulp	336

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КАССЕТ ДЛЯ ЛЕСОВОССТАНОВЛЕНИЯ

Д.Р. Агадуллин, А.В. Гурьев

Северный (Арктический) Федеральный Университет, Архангельск, Россия

В статье рассматривается один из возможных путей решения по замене пластиковых кассет, предназначенных для лесовосстановления на биоразлагаемые кассеты. Авторы по технологии moulded pulp изготовили биоразлагаемые кассеты из различного волокнистого сырья и определили их физико-механические свойства.

MANUFACTURING AND DETERMINATION OF PROPERTIES OF BIODEGRADABLE CASSETTES FOR REFORESTATION

D.R. Agadullin, A.V. Guriev

Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The article discusses one possible solution for replacing plastic cassettes used in reforestation with biodegradable cassettes. Using the moulded pulp technology, the authors manufactured biodegradable cassettes from various fibrous raw materials and determined their physical and mechanical properties.

В настоящее время для лесовосстановления преимущественно выращивают сеянцы с закрытой корневой системой в пластиковых контейнерах, которые имеют достаточно надежные физико-механические свойства. Однако после многократной эксплуатации их отправляют на полигоны промышленных отходов или на частичную переработку в другие изделия. Следовательно, кассеты вносят свой негативный вклад в постепенное накопление пластиковых отходов в окружающей среде, в том числе в виде частиц «микропластика». Одним из перспективных решений данной проблемы, по мнению авторов, могут стать биоразлагаемые кассеты, изготавливаемые по технологии *moulded pulp* из целлюлозных волокон. Данный подход позволяет сократить использование пластика и его негативное влияние на окружающий мир.

Биоразлагаемые кассеты отличаются от пластиковых аналогов своей способностью к вторичной переработке, к разложению в естественных условиях без выделения вредных веществ [0]. Кроме того, существует возможность высадить саженцы вместе с ячейками кассет. Недостатком является явно более короткий срок использования. Конкретно к биоразлагаемым кассетам авторов, на данный момент, точные сроки использования не определены. В работе [0] отмечается короткий срок использования, применительно к другим формованным изделиям – 6...12 месяцев. Важно от-

метить, что этот срок зависит от многих факторов: состав волокнистого сырья, условия использования, наличие вспомогательных химикатов и др.

Кассеты для рассады представляют собой блок, состоящий из определенного количества отдельных ячеек (секций) [0]. Форма и размер, который принимает контейнерный субстрат, помещенный в ячейку, полностью соответствуют для пластиковых аналогов, которые стандартизованы, чтобы сеянец соответствовал существующим нормативным требованиям.

Получение биоразлагаемых кассет осуществлялось на машине прототипирования изделий из литой бумажной массы МР-257. В качестве сырья были использованы: полуцеллюлоза; листовенная сучковая масса; композиция из 70 % листовенной и 30 % хвойной сучковой массы; композиция из 85 % полуцеллюлозы (ПЦ) и 15 % целлюлозы высокого выхода (ЦВВ); композиция из 80 % ПЦ и 20 % ЦВВ.

Сучковую массу подвергали лабораторной обработке на мельнице Йокро до степени помола 16...18 °ШР. Остальные образцы волокнистого сырья использовались без дополнительной производственной или лабораторной обработки. Пример получения биоразлагаемых кассет продемонстрирован ниже (рис. 1).



Рис. 1. Биоразлагаемая кассета:
а – после формования из суспензии; б – после термоформинга

В ходе изготовления кассет, отмечено формирование исключительно равномерной структуры изделий на нижней части матрицы формования. Однако, при обратной отдувке влажного образца из верхней части матрицы формования зачастую происходило нарушение его структуры преимущественно в плоской части кассеты. При этом большинство ячеек сохраняли свою целостность.

Для устранения проблемы отделения влажного изделия от верхней части матрицы формования апробированы композиции с добавлением ЦВВ как наиболее близкого по свойствам армирующего компонента, имевшегося в распоряжении непосредственно на промплощадке эксплуатации машины. Добавление ЦВВ позволило значительно повысить прочность образца формованного изделия во влажном состоянии. У образцов кассет определили следующие характеристики: впитываемость по Клемму (ГОСТ 12602-93); сопротивления сжатию на коротком расстоянии (ГОСТ Р ИСО 9895-2013); сопротивление разрыву (ГОСТ 13525.1-79) и изгибу (ГОСТ ИСО 2493-96). Размеры образцов для всех испытаний составляли 80×15 мм. Кондиционирование образцов перед испытаниями проводили по ГОСТ Р ИСО 187-2012.

Результаты количественной оценки свойств партий биоразлагаемых кассет из различного сырья, полученных по полупромышленной технологии представлены ниже (табл.1).

Таблица 1. Сопоставление характеристик структуры биоразлагаемых кассет из различного сырья

№ образца	Впитываемость, мм/мин	SCT, кН/м	Сопротивление изгибу, Н	Сопротивление разрыву, Н
Полуцеллюлоза				
1	5	7,27	6,2	86,3
2	4	7,09	6,2	80,1
3	5	7,15	6,3	86,2
4	6	7,30	6,2	91,3
5	5	7,39	6,5	80,4
Сред. знач.	5	7,24	6,2	85,0
Ско, %	0,71	0,12	0,13	4,68
v, %	0,14	0,02	0,02	0,06
Лиственная сучковая масса				
1	4	4,66	5,9	62,7
2	4	4,62	5,9	63,3
3	6	4,82	5,8	67,5
4	5	4,74	5,9	63,8
5	5	4,61	5,9	67,4
Сред. знач.	5	4,69	5,9	64,9
Ско, %	0,84	0,09	0,06	2,33
v, %	0,17	0,02	0,01	0,04

Продолжение таблицы 1

№ образца	Впитываемость, мм/мин	SCT, кН/м	Сопротивление изгибу, Н	Сопротивление разрыву, Н
70 % лиственной + 30 % хвойной сучковой массы				
1	2	5,39	6,0	69,4
2	1	5,62	6,3	69,5
3	2	5,61	6,1	68,3
4	2	5,70	6,1	71,8
5	2	5,73	6,0	67,2
Сред. знач.	2	5,61	6,1	69,3
Ско, %	0,45	0,13	0,12	1,70
v, %	0,25	0,02	0,02	0,02
85 % ПЦ + 15 % ЦВВ				
1	4	6,95	6,2	86,2
2	4	6,46	6,4	89,5
3	4	6,83	6,9	90,1
4	4	6,83	6,9	83,1
5	4	7,04	6,5	91,0
Сред. знач.	4	6,82	6,6	88,0
Ско, %	0	0,22	0,31	3,30
v, %	0	0,03	0,05	0,04
80 % ПЦ + 20 % ЦВВ				
1	8	7,42	6,5	87,9
2	7	7,52	6,2	89,7
3	8	7,17	6,3	94,2
4	8	7,59	6,3	90,3
5	9	7,14	6,5	85,2
Сред. знач.	8	7,37	6,4	89,4
СКО, %	0,71	0,20	0,13	3,29
v, %	0,09	0,03	0,02	0,04

На основании полученных результатов в ходе определения физико-механических свойств полупромышленных образцов установлено:

- наилучшую совокупность структурных свойств, физико-механических характеристик и капиллярной впитываемости стенок показали образцы ячеек (кассет) из композиции 80 % полуцеллюлозы и 20 % целлюлозы высокого выхода. При этом наименьшие значения структурных свойств и физико-механических характеристик показали образцы кассет из лиственной сучковой массы;

- добавка в композицию лиственной сучковой массы 30 % волокон хвойной сучковой массы позволяет повысить значения сопротивления разрыву, разрыву на коротком расстоянии и изгибу на 10 %;

- одновременно с указанным преимуществом образцы кассет из 70 % лиственной и 30 % хвойной сучковой массы имеют минимальную капиллярную впитываемость – ниже более чем в 2...4 раза по сравнению с другими образцами при сопоставимых значениях степени разработки волокон. Также данная композиция имеет низкие показатели *SCT* и сопротивления разрыву в сравнении с образцами из ПЦ и композиций ПЦ + ЦВВ.

Таким образом, оптимальным сырьем для изготовления биоразлагаемых кассет на основе экспериментально исследованных волокнистых материалов является композиция из 80 % лиственного и 20 % хвойного волокна высокого выхода. Добавление хвойных волокон способствует повышению прочности формованного изделия во влажном состоянии и обеспечивает его перемещение в матрицу термоформинга без нарушения структуры.

Исследование выполнено за счет средств программы развития САФУ на 2021-2035 гг., договор Д-468.2025.

Список литературы

1. Tomadoni B., Merino D., Casalongue C.A., Alvarez V.A. Biodegradable Materials for Planting Pots // Advanced Applications of Bio-degradable Green Composites. 2020. № 68. pp. 85–103. DOI : 10.21741/9781644900659-4.
2. Didone M., Saxena P., Brilhuis-Meijer E., Tosello G., Bissacco G., mcAloone T.C., Pigosso D.C., Howard T.J. Moulded Pulp Manufacturing: Overview and Prospects for the Process Technology // Packaging Technology and Science. 2017. № 30. pp. 231–249. DOI : 30. 231-249. 10.1002/pts.2289.
3. Агадуллин Д.Р. Формованные изделия (кассеты) из целлюлозных волокон как экологичная и устойчивая альтернатива пластиковым кассетам // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых ученых 2024. Архангельск. 2024. Т. II. С. 22–25.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА ИЗ ПОВРЕЖДЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

М.А. Гусакова¹, Ю.В. Севастьянова², А.А. Красикова¹, А.А. Слобода¹

¹ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН, Архангельск, Россия

²Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

В работе проведено исследование влияния качества осиновой древесины на свойства бисульфитной целлюлозы высокого выхода. Определено максимально возможное содержание некондиционной древесины в композиции со здоровой осиновой древесиной, не оказывающее значительного снижения структурно-размерных и механических показателей качества полуфабриката.

MECHANICAL PROPERTIES OF A FIBROUS SEMIPRODUCT MADE FROM ROTTEN ASPEN WOOD

M.A. Gusakova¹, Yu.V. Sevastyanova², A.A. Krasikova¹, A.A. Sloboda¹

¹Federal Center for Integrated Arctic Research, Arkhangelsk, Russia

²Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The paper investigates the effect of aspen wood quality on the properties of high-yield bisulfite pulp. The maximum possible content of rotten wood in the composition with healthy aspen wood has been determined. It does not significantly reduce the structural, dimensional and mechanical quality indicators of the semi-product.

Одна из важнейших задач развития целлюлозно-бумажной промышленности России заключается в создании и совершенствовании технологий, направленных на рациональное использование природных ресурсов. В настоящее время отмечено изменение породного состава лесов в Северо-Западном и Уральском федеральных округах и вовлечение в переработку лиственной древесины [1]. В Европейской части России преобладают смешанные хвойно-лиственные леса, поскольку после вырубki хвойных пород на лесосеках превалирует подрост лиственных пород (береза, осина) [2]. Использование мягколиственных пород позволяет восполнять дефицит имеющихся лесных древесных ресурсов, в связи с чем в последние десятилетия наблюдается увеличение массы древесины осины в сырьевой базе целлюлозно-бумажной промышленности.

Осина как сырье обладает рядом преимуществ: это быстрорастущая порода, обладающая обширным ареалом, не требовательна к климатическим условиям и к почве. Однако заболеваемость сердцевинной (ядровой) гнилью осины чрезвычайно велика. До недавнего времени древесина лиственных пород, и в частности, осины, считалась малопригодным сырьем

для целлюлозно-бумажной промышленности. В настоящее время целлюлозно-бумажная промышленность освоила выпуск различного вида целлюлозы из древесины лиственных пород. Исследования по получению волокнистых полуфабрикатов из такой древесины и их применению в композиции различных видов бумаги и картона являются актуальными и во многом определяют дальнейший научно-технический прогресс в целлюлозно-бумажной промышленности. Так, интерес представляет определение максимально возможного содержания некондиционной древесины в композиции со здоровой осиновой древесиной, которое не оказывало бы негативного влияния на физико-механические свойства готовой продукции. Таким образом, целью настоящей работы является комплексное исследование влияния качества осиновой древесины на свойства бисульфитной целлюлозы высокого выхода, используемой для производства бумаги для гофрирования.

В качестве объектов исследования использовалась условно здоровая и фаутная (пораженная грибом трутовиком ложным осиновым древесина осины, произрастающая в Архангельской области). Образцы щепы для получения бисульфитной целлюлозы получены в лабораторных условиях из здоровой и поврежденной древесины осины. Содержание гнили в щепе варьировалось от 0 до 20 %, качество щепы определяли согласно ГОСТ 15815-83. Лабораторные варки проводили в автоклавной системе CAS 420 для варки целлюлозы. Режим варки: гидромодуль 5:1; расход SO_2 15,0 %; pH варочного раствора 4,3...4,5, конечная температура варки 165 °C, продолжительность стоянки 2,0 часа.

Степень делигнификации целлюлозы (число Каппа), определяли согласно ГОСТ 10070-74. Для анализа структурно-морфологических характеристик волокон целлюлозы использовали анализатор свойств волокна системы Fiber Tester Lorentzen & Wettre. Подготовка образцов к испытаниям проводилась согласно ГОСТ 14363.4-89. Размол проводился в лабораторной мельнице ЦРА. Процесс размола контролировали путем определения степени помола массы ГОСТ 14363.4-89. Лабораторные образцы бумаги готовили из предварительно подготовленной бумажной массы на листоотливном аппарате ЛА-3 согласно ГОСТ 14363.4.

Показатели качества лабораторных образцов определяли по стандартным методам: толщину образца по ГОСТ 27015-86 на приборе ТМБ-5-А с цифровым блоком регистрации; прочность на разрыв и удлинение при растяжении по ГОСТ 13525.1-79 на приборе Тестсистема 105; сопротивление торцовому сжатию гофрированного образца в поперечном направле-

нии по методу ССТ по ГОСТ 28686-90; сопротивления продавливанию по ГОСТ 13525.8-86 и сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца (СМТ) по ГОСТ 20682-75. Сопротивление продавливанию определяется согласно ГОСТ 13525.8-86. Прочность при растяжении готовых образцов определяли согласно ГОСТ 13525.1-79.

На первом этапе были получены образцы бисульфитной целлюлозы из древесины осины различного качества, средние значения выходов целлюлозы и числа Каппа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние добавки гнили в щепе на результаты варки осиновой бисульфитной целлюлозы

Содержание гнили в щепе, %	Выход целлюлозы, %	Общий выход, %	Число Каппа
0	47,0	59,3	50,5
1,5	48,3	59,1	47,4
10	45,6	58,9	45,1
20	44,1	57,1	40,4

Наиболее существенное падение, как общего выхода бисульфитной целлюлозы, так и выхода сортированной целлюлозы (до 32 %) отмечено при содержании гнили в щепе 20 %. При увеличении содержания гнили в осиновой древесине также происходит снижение числа Каппа (на 10 ед.). Одновременное уменьшение данных показателей свидетельствует о разрушительном воздействии гриба на основные компоненты в исходной древесине осины – целлюлозу, гемицеллюлозы и лигнин.

Определение структурно-размерных характеристик волокон бисульфитной осиновой целлюлозы проводилось после варки до и после размола целлюлозы, табл. 2.

Показано, что структурно-морфологические характеристики волокон целлюлозы из поврежденной древесины имеют специфические особенности, выраженные в снижении геометрических размеров волокон. Так, повреждение гнилью древесины ожидаемо уменьшает размер волокон после варки, в частности средняя длина волокон снижается на 10 %. При этом у образцов древесины, поврежденных гнилью, возрастает поврежденность клеточной стенки, характеризуемая числом изломов на волокно [3]. Такие показатели, как длина волокна, грубость и средний угол излома имеют более высокие значения после процесса варки, чем после размола бисульфитной целлюлозы.

фитной осиновой целлюлозы. Доля мелочи после размола соответственно значительно выше, чем после бисульфитной варки.

Таблица 2. Влияние добавки некондиционной древесины на структурно-размерные характеристики волокон бисульфитной осиновой целлюлозы

Содержание гнили в целлюлозе	Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм	Средний фактор формы, %	Доля мелочи, %	Грубость	Средний угол излома	Число изломов на мм	Число больших изломов на мм	Число изломов на волокно	Число больших изломов на волокно	Средний индекс излома	Средняя длина сегмента, мм
Свойства волокон после варки												
0	0,932	23,4	87,8	2,4	125,2	48,5	0,733	0,191	0,61	0,159	1,801	0,669
1,5	0,925	23,6	87,1	2,3	151,4	48,9	0,792	0,212	0,65	0,174	1,948	0,648
10	0,853	23,4	86,6	2,5	129,8	49,1	0,859	0,235	0,656	0,179	2,114	0,591
20	0,848	23,7	86,1	2,7	146,3	48,1	0,871	0,226	0,656	0,17	2,119	0,58
Свойства волокон после размола												
0	0,844	22,5	91,4	6,3	104,9	48,3	0,421	0,093	0,333	0,073	1,031	0,742
1,5	0,81	22,9	88,5	7,1	88,9	52,8	0,741	0,236	0,572	0,182	1,903	0,622
10	0,784	21,4	90,4	6,7	76,1	50,1	0,551	0,152	0,406	0,112	1,377	0,659
20	0,751	21,7	89,8	7,3	81,5	51,4	0,650	0,198	0,47	0,143	1,646	0,610

Поскольку повреждение гнилью древесины значительно влияет на структурно-морфологические характеристики волокон целлюлозы, такие как уменьшение геометрических размеров волокон и увеличение их поврежденности, что может негативно отразиться на деформационно-прочностных показателях целлюлозы, необходим их контроль. Для анализа характеристик прочности полученных образцов целлюлозы в лабораторных условиях были изготовлены образцы массой 120 г/м^2 . Размол целлюлозы проводился в ЦРА до степени помола 30°ШР . Полученные результаты представлены в таблице 3.

Показатели прочностных характеристик полученной целлюлозы сопоставляли с показателями качества полуцеллюлозы, используемой в настоящее время в производстве флутинга на АО «Архангельский ЦБК» (табл. 4).

Показано, что бисульфитная осиновая целлюлоза (в том числе с содержанием 20 % гнили) превосходит полуцеллюлозу по следующим пока-

зателям: разрывная длина и сопротивление продавливанию, но уступает по показателю СМТ (разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении). При увеличении процентного содержания гнили в щепе до 10 % (таблица 3) не происходит значительного снижения деформационных характеристик бисульфитной осиновой целлюлозы. Однако отмечено, что наилучшими показателями из всех полученных целлюлоз обладает целлюлоза без добавления гнили.

Таблица 3. Влияние качества древесины на характеристики осиновой бисульфитной целлюлозы

Характеристика образца	Единицы измерения	Содержание гнили, %			
		0	1,5	10	20
Толщина	мкм	128,6	129,8	129,0	135,6
ρ	г/см ³	0,88	0,82	0,84	0,86
L	м	7100	6600	6550	6500
Π	кПа	493	420	475	465
CMT	Н	179	164	163	167
CCT	кН×м ⁻¹	337	325	330	352
S_t	кН/м	667	634	602	668
TEA	Дж/м ²	145	110	119	122
σ_p	МПа	62,16	53,54	54,38	55,3
ε_p	%	2,74	2,38	2,55	2,47

Таблица 4. Показатели механической прочности полуцеллюлозы, принятые на АО «Архангельский ЦБК» (масса 1 м² 125 г при степени помола 30 °ШР)

Наименование показателей	Единицы измерения	Норма
Разрывная длина (L), не менее	м	6500
Сопротивление плоскому сжатию гофрированного образца (CMT_{30}), не менее	Н	280
Разрушающее усилие при сжатии кольца (RCT), не менее	Н	260
Сопротивление продавливанию (Π), не менее	кПа	400
Сопротивление сжатию на коротком расстоянии (SCT в поперечном направлении), не менее	кН/м	4,0

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в производственных условиях возможно использование в смеси не более

10 % древесины осины, пораженной гнилью, без значительного снижения показателей качества полуфабриката. Содержание гнили 20 % и выше не допускается.

Список литературы

1. Российская Газета RG.RU. – URL: <https://rg.ru/2025/06/03/bereza-vmesto-elki.html> (дата обращения: 04.06.2025). Режим доступа: свободный. Текст: электронный.
2. Мутовина М.Г., Бондарева Т.А., Фадеев Б.А., Синчук А.В., Кирсанов В.А., Тюрин Е.Т., Евлахова Р.А., Волкова Г.П. Возможность успешной переработки смеси древесины хвойных и лиственных пород при оптимальных условиях делигнификации // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. №7. С.42–49.
3. Коптев С.В., Васькин С.А., Севастьянова Ю.В., Поташев А.В., Медведев В.В. Свойства волокон древесины ели, пораженной гнилью // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024. № 247. С. 264–277.

РАСШИРЕННЫЙ АНАЛИЗ РАЗМЕРОВ ВОЛОКОН В СМЕСЯХ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Я.В. Казаков, Ф. Албаррам

Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Представлена технология обработки результатов измерений геометрических параметров волокон волокнистых полуфабрикатов, экспортированных ПО анализатора волокна Fiber Tester, в электронной таблице MS Excel. Дана сравнительная характеристика основных свойств волокна композиций, включающих макулатуру МС-5Б и сульфатную ЦВВ из ветвей осины.

ADVANCED ANALYSIS OF FIBER DIMENSIONS IN FIBER PULP MIXTURES

Y.V. Kazakov, F. Albarram

Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The technology of processing the results of measurements of the geometric parameters of fibers in pulp, exported by the Fiber Tester fiber analyzer software, in an MS Excel spreadsheet is presented. A comparative analysis of the main fiber properties of furnish, including waste paper MS-5B and kraft high-yield pulp from aspen branches is given.

Выход на первый план парадигмы устойчивого развития приводит к возрастанию в современном мире роли технологий, направленных на повторное использование ресурсов и снижение негативного воздействия на окружающую среду. Для отраслей, связанных с переработкой древесины и производством материалов из возобновляемого сырья, таких как бумага и картон, одним из возможных решений может стать замена традиционного сырья в виде балансовой древесины на древесные отходы, образующиеся на лесосеках. Другим направлением более эффективного использования ресурсов и сокращения экологического ущерба при производстве бумаги, является использование вторичного волокна, и в настоящее время в мировом производстве бумаги и картона доля макулатуры в общем балансе волокна превышает 50 %. Макулатурные виды лайнера (тест-лайнер) и флютинга заняли значимое место в производстве гофрированного картона и гофротары. Вместе с тем, по бумагообразующим свойствам, как первичные волокна из лесосечных отходов [2], так и вторичные волокна [1] уступают первичным из балансовой древесины, поэтому производители макулатурных видов бумаги и картона находятся в постоянном поиске путей решения этой проблемы [2].

Результаты изучения бумагообразующих свойств сульфатной целлюлозы высокого выхода из ветвей осины показали, что она, обладая волокнами меньшего размера, имеет пониженное содержание мелочи, и, несмотря на несколько пониженные характеристики прочности, обладает уровнем жесткости при сжатии, сопоставимым с целлюлозой из стволовой части древесины [2], и поэтому имеет определенный потенциал для использования в композиции тароупаковочных видов бумаги и картона.

В настоящее время для контроля и углубленного исследования структурно-размерных характеристик волокнистых полуфабрикатов применяются автоматические анализаторы волокна [3,4]. Результаты представляются в виде среднего значения, гистограммы распределения целого ряда характеристик волокон, учитывающих взвешенную, объёмную или массовую долю. Среди них ключевую роль играют длина, ширина, и фактор формы волокна.

Стандартная (определенная разработчиками прибора) технология представления результатов измерений подразумевает формирование отчета на экране в виде серии таблиц и графиков [3]. Для проведения 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 каждый отдельный исследователь для построения собственных таблиц и диаграмм. Пример выполнения сравнительной оценки результатов анализа серии различных образцов представлен в работе [5].

Недостатками данной технологии являются: настройка шаблона расчета до проведения измерения; невозможность пересчета по другому шаблону после проведения измерения; разный набор массивов данных по разным шаблонам; невозможность унифицированной обработки данных, измеренных по разным шаблонам.

Поэтому возникла необходимость в технологии представления результатов измерения структурно-размерных свойств волокнистых полуфабрикатов на автоматическом анализаторе волокна, которая была разработана и реализована в виде методики [5].

Целью данной работы является расширенный анализ размеров волокон в смесях волокнистых полуфабрикатов, включающих макулатуру МС-5Б и сульфатную ЦВВ из ветвей осины, которые позволяют получить упаковочный материал с достаточным уровнем потребительских свойств и получаемы в рамках концепции ресурсосбережения.

При обработке данных, полученных на анализаторе волокна L&W FiberTester, используются дополнительные возможности его программного обеспечения, которого позволяет экспортировать данные по длине l , мкм, ширине, w , мкм, и фактору формы f , % каждого измеренного волокна [4]. Полученная выборка из характеристик объемом около 20 тысяч волокон обрабатывается нами с использованием Методики [6], расчеты выполняются в специально разработанной электронной таблице Excel.

Методика включает в себя:

- импорт массивов с результатами измерений;
- настройку фильтров для исключения неволокнистых включений, артефактов и шумов, не соответствующих параметрам волокна. Критерием отнесения к волокнам является отношение длины (l , мкм) к ширине (w , мкм) волокон (l/w) и максимальная ширина (мкм), что позволяет исключить из расчета частицы и обрывки сосудов, грязь, смоляные частицы и т.д.
- определение граничные значения для параметров, классифицирующих фракцию как мелочь;
- устанавливаются размерные интервалы (классы) для последующего построения гистограмм фракционного состава;
- при вычислении средних характеристик массивов полидисперсных массивов параметров волокон применяется технология расчета взвешенных значений;
- формирование диаграмм зависимостей между длиной, шириной, фактором формы волокон и отношением l/w , рис. 1,2;
- формирование графиков фракционного состава: по длине, ширине и фактору формы; как с учетом мелочи, так и без неё – для оценки структуры и однородности волокна, рис. 2;
- формирование двумерных диаграмм распределения длина-ширина для визуального анализа распределения параметров волокна, рис. 1;
- формирование массива данных для экспорта в систему сравнительного анализа.

В проводимом эксперименте композицию бумаги составляли из макулатуры МС-5б, отобранной в виде макулатурного флютинга на ООО «Сухонский КБК» и небеленой сульфатной целлюлозы высокого выхода из ветвей осины (общий выход целлюлозы 60,2 %, число каппа 52 ед.), полученной в ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» САФУ [2].

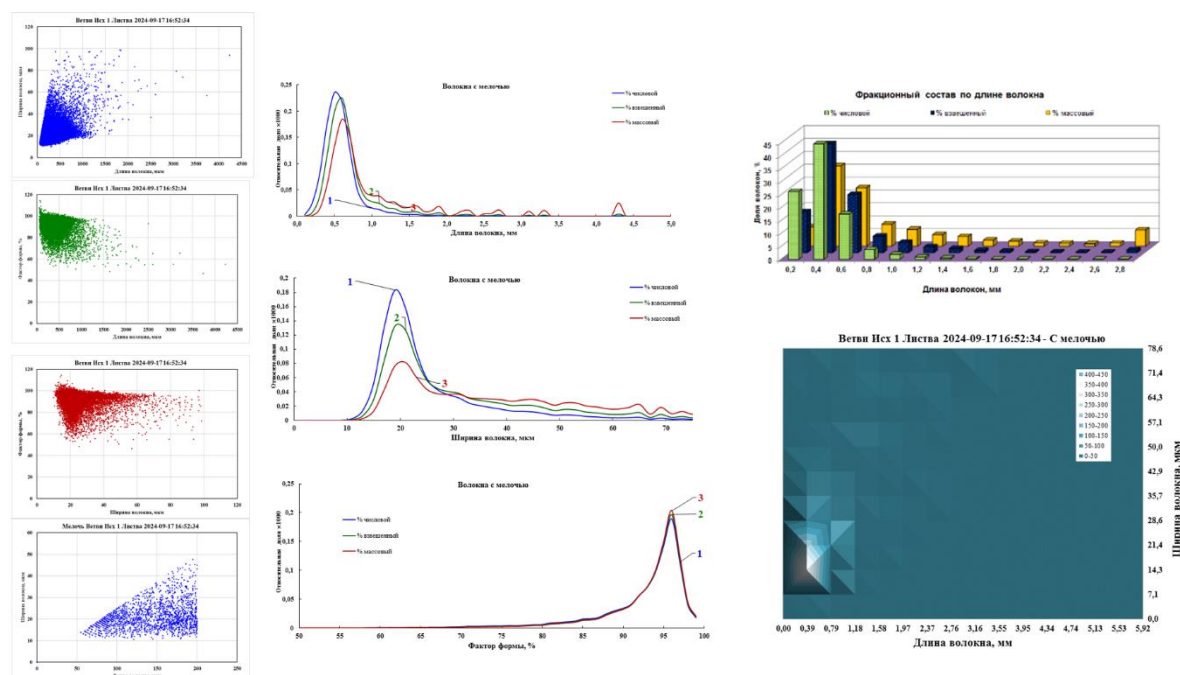


Рис.1. Результаты анализа свойств волокна, представляемые в графическом виде

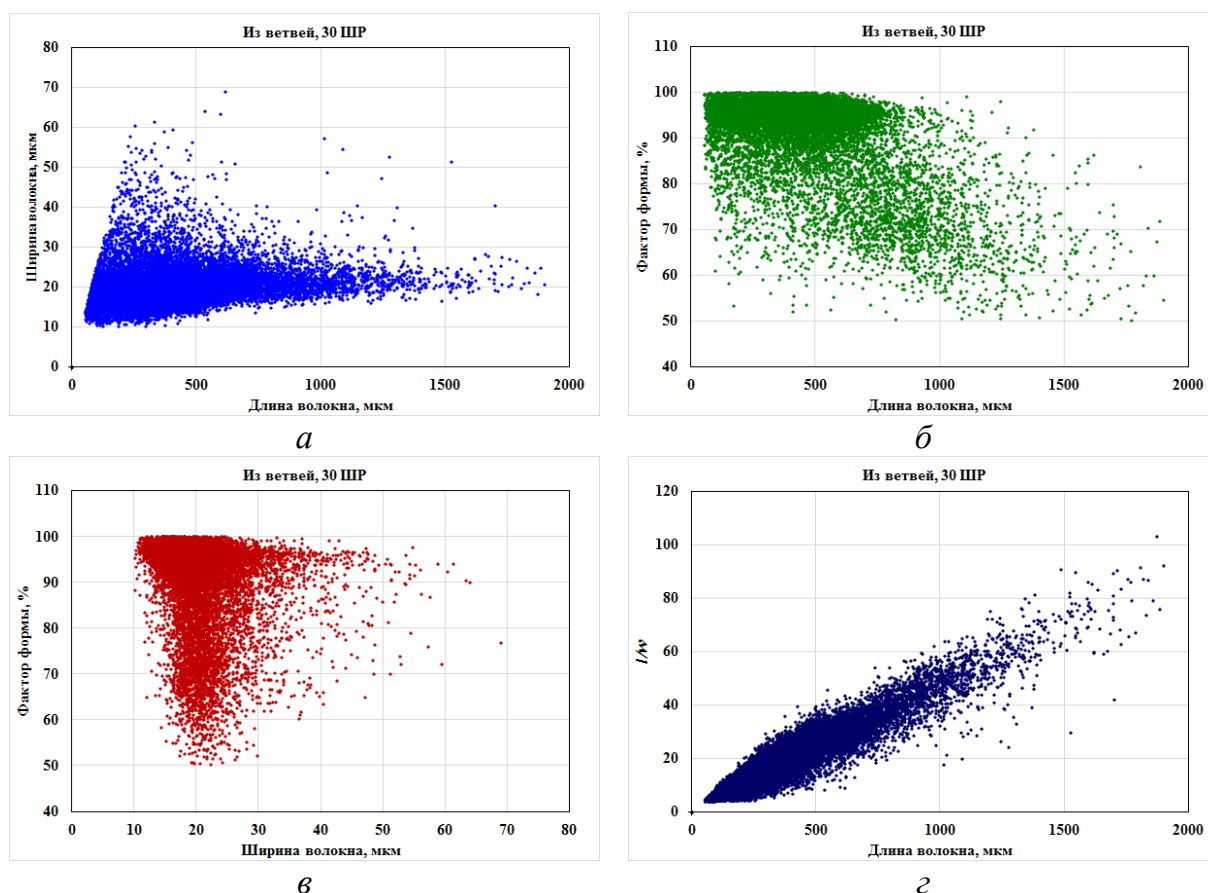


Рис. 2. Зависимости между длиной, шириной, фактором формы волокон и отношением l/w в массиве данных, определенных как корректные волокна

Макулатура МС-5Б, после роспуска и дезинтегрирования, размалывалась на мельнице Йокро до степени помола 30 °ШР. ЦВВ из ветвей размалывалась отдельно также до степени помола 30 °ШР. Исследовались свойства смеси целлюлозы из веток осины и макулатуры следующего состава: 0:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 100:0 %.

Структурно-морфологические свойства волокон определены на анализаторе L&W Fiber Tester Средние значения размеров волокон представлено в табл. 1. При расчете всех характеристик использовано взвешивание по длине. Волокна целлюлозы из ветвей, по сравнению с волокнами макулатуры МС-5Б, при степени помола 30 °ШР, более короткие (0,54 против 1,19 мм), с меньшей шириной (24,6 против 27,1 мкм), менее изогнутые (фактор формы 91,7 против 89,4) и содержат чуть больше мелочи – волокон с длиной менее 0,2 мм (0,84 против 0,70 %).

Таблица 1. Структурно-морфологические свойства волокон смесей целлюлозы из ветвей и макулатуры МС-5Б

Композиция по волокну, ветви: макулатура, %	Средняя длина волокна, мм	Средняя ширина волокна, мкм	Средний фактор формы, %	Содержание мелочи, %
0:100	1,192	27,1	89,4	0,70
10:90	0,964	25,7	90,8	0,78
20:80	0,879	24,6	91,0	0,86
30:70	0,808	24,0	91,6	0,87
40:60	0,676	22,4	91,5	0,91
50:50	0,697	23,3	91,5	0,95
100:0	0,540	24,6	91,7	0,84

В смесях параметры волокон приобретают промежуточные значения, при этом правило аддитивности соблюдается не всегда, а изменение характеристики при введении ЦВВ в композицию бумажной массы происходит не по линейному закону. В данном случае в композиции бумажной массы смешиваются принципиально разные полуфабрикаты, при этом их общей особенностью является большое количество мелких волокон. Мелкие волокна, как правило, имеют меньшую ширину и имеют более прямолинейную форму. Таким образом, взаимное смешивание мелочи в смеси вносит кумулятивный эффект в результаты измерений.

На рис. 3. представлены зависимости между геометрическими параметрами волокон для волокон целлюлозы из смесей ЦВВ и МС-5Б по данным, импортированным в таблицу Excel из ПО FiberTester.

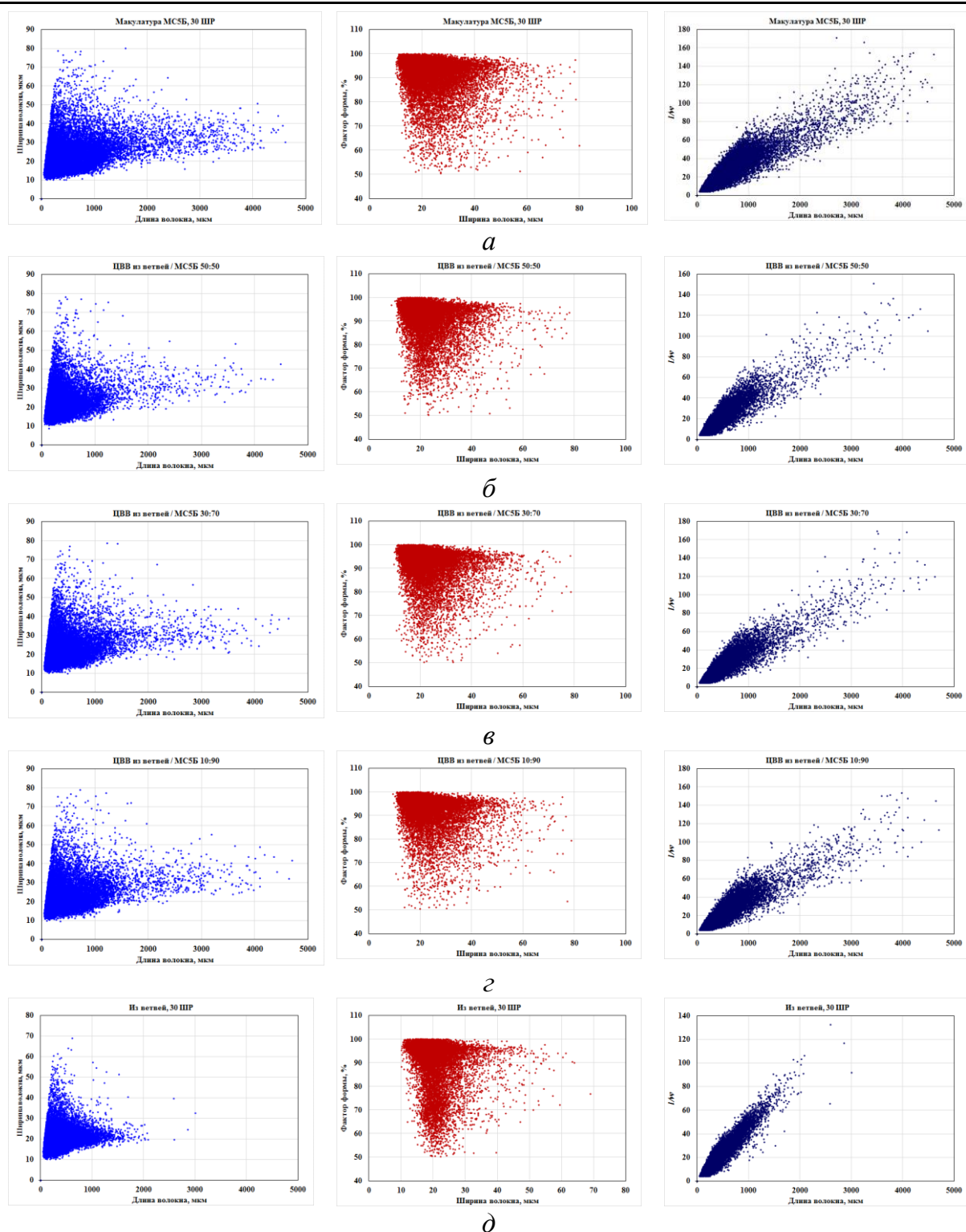


Рис. 3. Зависимости между длиной l , шириной w ; фактором формы f , и отношением l/w для смесей волокон ЦВВ из ветвей и макулатуры МС-5Б:
 а – 100 % МС-5Б; б – ЦВВ:МС-5Б 50:50 %; в – ЦВВ:МС-5Б 30:70 %;
 г – ЦВВ:МС-5Б 10:90 %; д – ЦВВ 100 %

Разница в величинах размеров волокон подтверждена на графиках. Увеличение доли мелких волокон в композиции приводит к уплотнению графиков в области малых длин, и уменьшению ширины облака точек на зависимостях $l/w = f(l)$.

Массивы данных экспортируются в систему сравнительного анализа [5], с помощью которой выполняется сравнение количественных данных, полученных при измерениях свойств волокон.

Таким образом, применение разработанной методики расширенной характеристики геометрических размеров волокон в смесях из ЦВВ из веток осины и макулатуры МС-5Б.

Список литературы

1. Кулешов А.В., Смолин А.С., Комаров В.И., Казаков Я.В. Изменение основных характеристик целлюлозных волокон при их циклическом использовании // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2008. № 3. С.48–50.
2. Балыбердин К.И., Казаков Я.В., Албаррам Фатыма. Получение и свойства сульфатной целлюлозы из лесосечных отходов осины // Безопасность и охрана труда в лесозаготовительном деревообрабатывающем производствах. 2024 №5 (17). С. 30–38. DOI: 10.33920/pro-05-2405-04.
3. Karlsson H., Rinnevuori T. Fibre Guide: Fibre Analysis and Process Applications in the Pulp and Paper Industry. Kista, AB Lorentzen & Wettre, 2006. 120 p.
4. Казаков Я.В. Характеристика геометрических параметров волокон целлюлозных полуфабрикатов с использованием вероятностных методов // Химия растительного сырья. 2014. №1. С. 269–275.
5. Казаков Я.В., Корельская Е.А. Технология расширенной сравнительной характеристики структурно-размерных свойств волокнистых полуфабрикатов по данным автоматического анализатора волокна // В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. VII Междунар. науч.-техн. конф. имени профессора В.И. Комарова (Архангельск, 14–16 сентября 2023 г.). Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2023. С.31–37.
6. МВИ 03-2025. Методика представления результатов измерения структурно-размерных свойств волокнистых полуфабрикатов на автоматическом анализаторе волокна. Архангельск, САФУ, 19 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ФРАКЦИОНАТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА ДЛИНЫ ВОЛОКНА FIBER TESTER

В.В. Гораздова^{1,2}, Е.В. Дернова³, Д.А. Дулькин^{1,2}

¹ООО «УК «ОБФ», Москва, Россия

²Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

³АО «Троицкая бумажная фабрика», Калужская область, Кондрово, Россия

Статья посвящена анализу изменения основных показателей качества макулатурной массы и готовой продукции в зависимости от соотношения длинноволокнистой и коротковолокнистой фракций при варьировании степени помола массы.

OPTIMIZING THE OPERATION OF AN INDUSTRIAL FRACTIONATOR USING THE FIBER LENGTH ANALYZER FIBER TESTER

V.V. Gorazdova^{1,2}, E.V. Dernova³, D.A. Dulkan^{1,2}

¹LLC «MC «СРМ», Moscow, Russia

²Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

³JSC «Troitskaya Paper Mill», Kaluga Region, Kondrovo, Russia

The article is devoted to the analysis of changes in the main quality indicators of waste paper pulp and finished products depending on the ratio of long-fiber and short-fiber fractions with varying degrees of pulp grinding.

Разделение макулатурной массы на длинно- и коротковолокнистую фракции (ДВФ и КВФ) является важным этапом переработки, позволяющим оптимизировать процессы обработки и повысить качество конечного продукта – тарного картона. Короткие волокна образуют фракцию длиной менее 0,2 мм, отличающуюся высокой степенью помола и низким уровнем бумагообразующих свойств. В отличие от нее, длиноволокнистая фракция состоит из грубых и длинных волокон, обладающих низкой степенью помола и высокими показателями механической прочности [1].

Преимущества разделения волокон на фракции:

1. Повышение стабильности качества производимого картона за счет регулирования соотношения длинных и коротких волокон.

2. Дополнительный размол производится только для длиноволокнистой фракции, что позволяет снизить энергопотребление на переработку макулатуры на 15-20 %. Такой подход делает процесс более экономически выгодным и энергоэффективным [2, 3].

Целью исследования является выявление оптимальной композиции волокнистого сырья для изготовления высококачественного тарного картона из макулатуры, используя прибор Fiber Tester для измерения и анализа длины волокон.

Для осуществления указанной цели поставлены и решены следующие задачи:

1. Определить изменения структурно-морфологических параметров волокон макулатурной массы до и после фракционатора.
2. Выявить оптимальное соотношение длинноволокнистой и коротковолокнистой фракции.
3. Установить степень помола длинноволокнистой фракции в композиции с коротковолокнистой фракцией, обеспечивающей наилучшие показатели качества готовой продукции.

На первом этапе исследования производили отбор ДВФ и КВФ после фракционирования и составляли следующие композиции по волокну:

1. 50 % КВФ + 50 % ДВФ.
2. 60 % КВФ + 40 % ДВФ (традиционная композиция).
3. 70 % КВФ + 30 % ДВФ.

Размол ДВФ проводили в лабораторной мельнице НДМ-3 при концентрации 3,5 % до следующих степеней помола: 30 °ШР, 40 °ШР и 50 °ШР.

Параметры макулатурной массы для всех рассматриваемых композиций при размол ДВФ до 30, 40 и 50 °ШР представлены в табл. 1.

Из данных таблиц видно, что с увеличением степени помола макулатурной массы увеличивается время обезвоживания. Так, при повышении степени помола ДВФ на 20 °ШР (с 30 до 50 °ШР) время обезвоживания возрастает на 30 %. Это может отрицательно сказаться при формировании бумажного полотна на сеточном столе БДМ. Чтобы избежать подобных проблем, необходимо использовать дополнительные химические вспомогательные вещества, например, флокулянты и коагулянты. Все остальные показатели макулатурной массы находятся в допустимых пределах.

На рис. 1 показаны структурно-морфологические характеристики макулатурной массы до (Вход) и после фракционирования (КВФ и ДВФ), а также рассматриваемых композиций массы (50/50, 60/40, 70/30).

На входе во фракционатор длина волокна составляет 1,15 мм, после фракционирования длина волокна КВФ – 1,04 мм, ДВФ – 1,35 мм.

Таблица 1. Показатели качества макулатурной массы

Показатель	Вход на фракционер	ДВФ	КВФ	ДВФ 30 °ШР	ДВФ 40 °ШР	ДВФ 50 °ШР
50 % КВФ + 50 % ДВФ						
С, %	2,70	3,00	2,12	3,35	3,20	3,55
СП, °ШР	36	26	50	41	46	50
Время обезвоживания, с	36	24	68	55	62	79
рН	7,14	7,12	7,20	6,89	6,92	6,98
КП, мг·экв/л	170	210	220	180	170	190
ζ-потенциал, мВ	-6,9	-7,0	-7,7	-6,4	-7,4	-8,2
60 % КВФ + 40 % ДВФ						
С, %	2,79	3,22	2,40	2,78	2,68	2,70
СП, °ШР	39	27	55	46	48	55
Время обезвоживания, с	43	24	82	61	67	73
рН	6,97	6,96	6,98	6,94	6,87	6,72
КП, мг·экв/л	190	190	200	210	170	170
ζ-потенциал, мВ	-7,5	-7,7	-8,2	-8,2	-8,6	-9,4
70 % КВФ + 30 % ДВФ						
С, %	2,75	3,35	2,22	2,53	2,58	2,56
СП, °ШР	38	23	51	41	47	51
Время обезвоживания, с	43	19	79	53	66	78
рН	7,03	6,93	7,12	7,05	7,07	7,02
КП, мг·экв/л	213	203	198	230	237	236
ζ-потенциал, мВ	-6,3	-6,7	-6,5	-7,8	-8,1	-7,5

Очевидно, что с увеличением степени помола (от 30 °ШР до 50 °ШР) наблюдается снижение средней длины волокна для всех рассматриваемых композиций. Отметим, что композиция 50/50 имеет наибольшую среднюю длину волокна, 70/30 имеет наименьшую среднюю длину волокна, 60/40 занимает промежуточное положение. При повышении степени помола ДВФ в композиции бумаги наблюдается незначительное снижение средней длины волокна. Так, при сравнении степени помола 30 и 50 °ШР композиции 50/50 и 70/30 средняя длина волокна снижается лишь на 4 %, композиции 60/40 – на 7 %.

Максимальное содержание мелочи находится в КВФ, минимальное в ДВФ. В композиции 60 % КВФ и 40 % ДВФ доля мелочи составляет порядка 9 % и имеет максимальное значение. При повышении степени помола доля мелочи немного прирастает.

Ширина волокна имеет максимальные значения для ДВФ, что характерно для хвойных волокон, наименьшие – для КВФ, что характерно для

лиственных. Если рассматривать композиции по волокну, то в случае 50/50 ширина волокон выше, чем у композиций 60/40 и 70/30, поскольку доля ДВФ снижается.

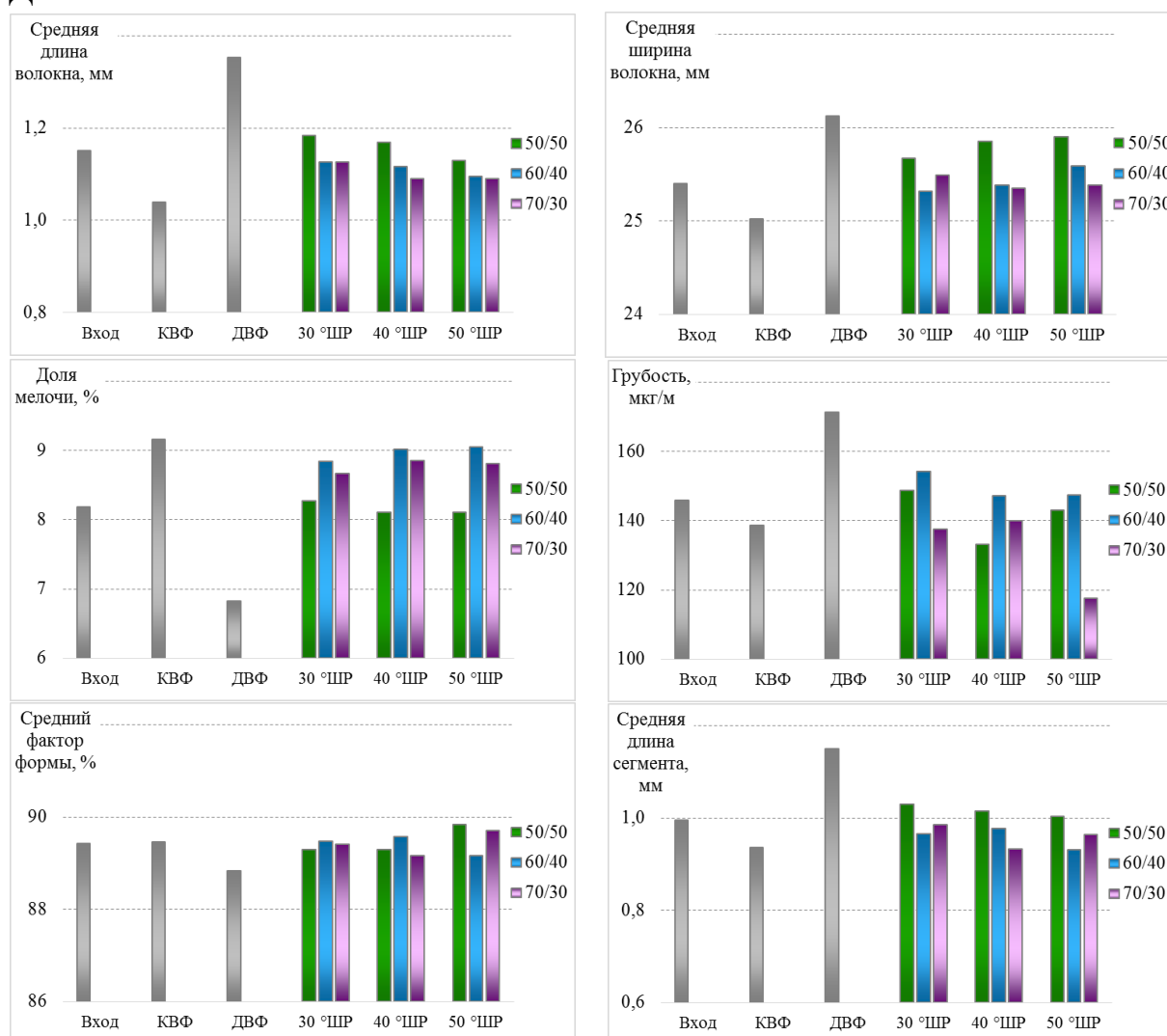


Рис. 1. Структурно-морфологические характеристики макулатурной массы

Наибольшая грубость волокна отмечена у ДВФ, у композиции 70/30 при степени помола 50 °ШР – наименьшая (рис. 1). Это связано с массой волокон, а именно толщиной клеточной стенки, которая у хвойных пород больше, чем у лиственных.

Средний фактор формы характеризует степень прямолинейности волокна: чем ближе значение фактора формы к единице или 100 %, тем прямее волокно. Так, для композиции 50/50 при степени помола 50 °ШР отмечено максимальное значение. Для данной композиции характерно наименьшее количество изломов на волокне.

Средняя длина сегмента наглядно подтверждает закономерность: на сырье с длинными волокнами сегменты длиннее, на сырье с короткими волокнами – короче. На рис. 2 представлен фракционный состав рассматриваемых композиций макулатурной массы.

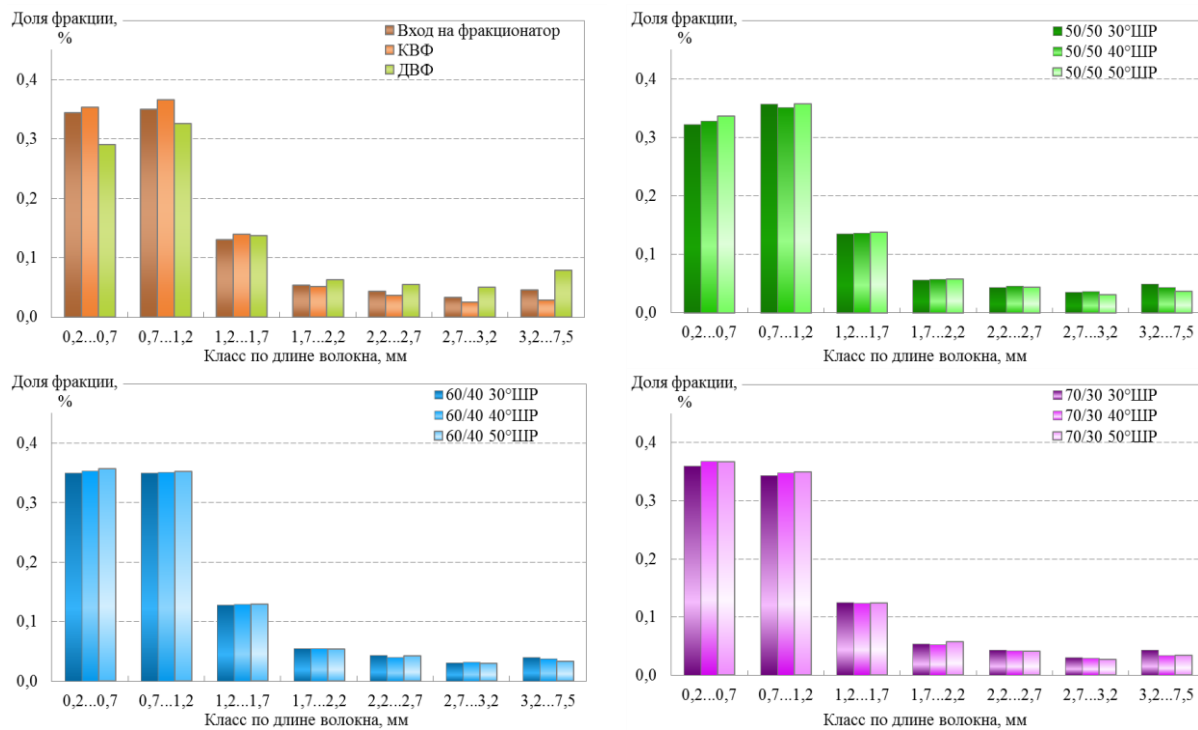


Рис. 2. Распределение волокон по классам длины

Из данных рис. 2 видно, что все представленные композиции имеют наибольшую долю фракций в классах длины волокон 0,2...0,7 и 0,7...1,2 мм. Это связано с тем, что изначально первичный тарный картон изготавливается из смеси лиственных и хвойных волокон, причем на долю коротких лиственных приходится 70 %, а на долю длинных хвойных – 30 %. Вместе с тем, долю коротких волокон повышает цикличность использования макулатуры, т.е. ее многократная переработка.

Поскольку сито фракционатора имеет отверстия размером 1,2 мм, то при пересчете по графикам (рис. 2) сумма волокон до 1,2 мм составляет 70 % от общего объема массы без учета мелочи, а сумма волокон выше 1,2 мм – 30 %.

Далее были изготовлены лабораторные образцы массой 1 м² 125 г. После выдерживания образцов в стандартных климатических условиях проводились физико-механические испытания. Результаты показаны на рис. 3.

Высокие значения прочности при растяжении наблюдаются при максимальной степени помола 50 °ШР у всех рассматриваемых композиций.

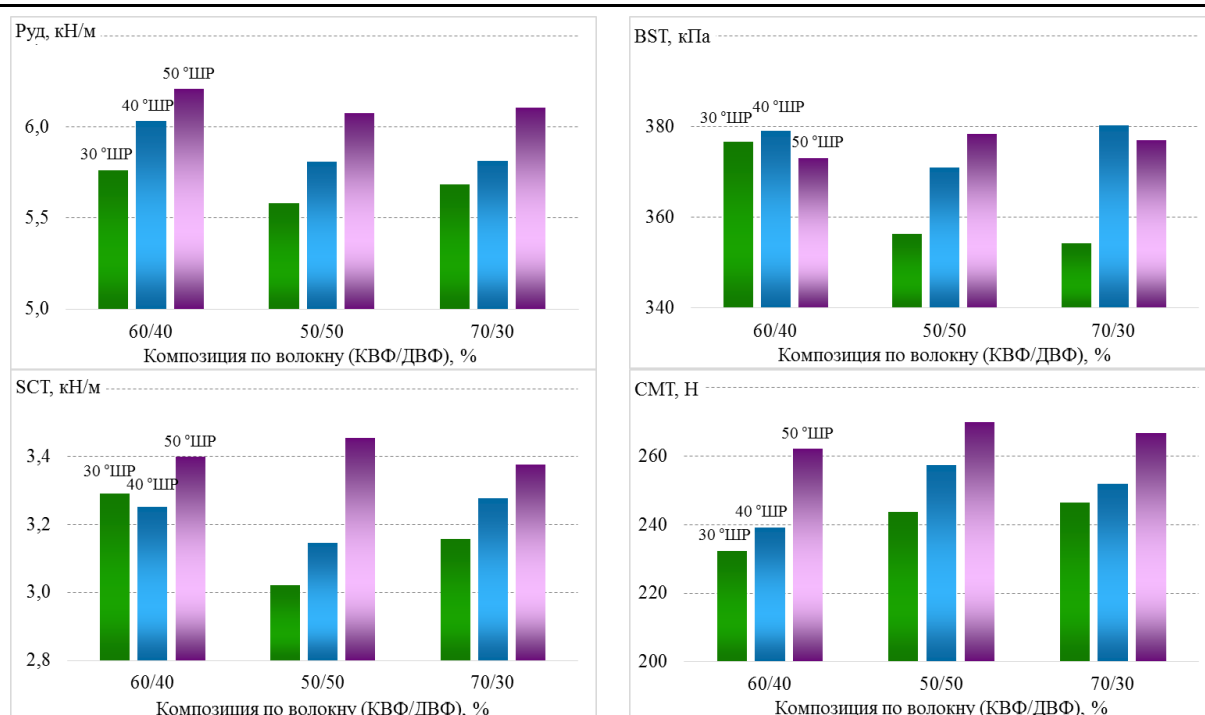


Рис. 3. Физико-механические показатели образцов
при разной степени помола ДВФ

Для показателей сжатия очень важна в композиции доля длинного волокна. Поэтому, высокие значения сопротивления сжатию на коротком расстоянии, как и сопротивления плоскостному сжатию наблюдаются там, где максимальное содержание длинной фракции – композиция 50/50, степень помола 50 °ШР.

Поскольку ограничивающим показателем качества для тарного картона является *SCT*, то оптимальной композицией следует считать 50 % КВФ и 50 % ДВФ, степень помола 50 °ШР.

Список литературы

1. Пузырев С.С. Ресурсосберегающая технология переработки макулатуры. Часть 7. Фракционирование и дополнительный размол // ЛесПромИнформ №3 (43), 2007. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=908&ysclid=mdray6cngx813354753>
2. ИТС 1-2022 Целлюлозно-бумажное производство: Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона. Дата введения 2023-09-01 / [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1300524521>
3. Касаткина Е.Ю., Гораздова В.В., Дернова Е.В., Дулькин Д.А. Анализ влияния размола коротковолокнистой фракции на показатели качества макулатурного тарного картона // В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: Матер. VII Междун. научно-технич. конфер. Архангельск, 2023. С. 243–246.

**БИОРЕФАЙНИНГ ДРЕВЕСИНЫ И ДРУГОГО РАСТИТЕЛЬНОГО
СЫРЬЯ – РОЛЬ НАПРАВЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ
СОСТОЯНИЙ ИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

Э.Л. Аким¹, О.В. Фёдорова¹, О.В. Рыбников¹, А.А. Пекарец¹, П.В. Луканин¹,
С.З. Роговина², А.А. Берлин²

¹*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и
дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия*

²*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН —
ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия*

**BIOREFINING OF WOOD AND OTHER PLANT RAW MATERIALS –
THE ROLE OF TARGETED CHANGE IN RELAXATION STATES
OF THEIR POLYMER COMPONENTS. THEORETICAL
AND TECHNOLOGICAL ASPECTS**

E.L. Akim¹, O.V. Fedorova¹, O.V. Rybnikov¹, A.A. Pekarets¹, P.V. Lukanin¹,
S.Z. Rogovina², A.A. Berlin²

¹*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg,
Russia*

²*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS (FRCCP RAS), Moscow,
Russia*

В докладе приведено обсуждение результатов приоритетных фундаментальных и прикладных исследований в рамках Программы «Приоритет 2030» по созданию новых видов биоразлагаемой упаковки и новых видов биотоплива. Впервые создание новых видов биоразлагаемой упаковки и новых видов биотоплива рассматривается с позиций определяющей роли релаксационных состояний полимерных компонентов растительного сырья.

Концепция об определяющей роли высокоэластического состояния целлюлозы в природе и при её переработке, как химической, так и физико-химической – в бумагу, картон и композиты, была разработана в 1971 году в докторской диссертации Э.Л. Акима. В ней, в частности, было впервые установлено, что для целлюлозы высокоэластическое состояние является первичным, а в основе таких фундаментальных технологических процессов, как получение бумаги и картона лежит процесс застекловывания (перевода в стеклообразное состояние) полимерных компонентов древесины.

За последующие десятилетия Кафедра технологии целлюлозы и композиционных материалов СПбГУПТД выполнила и реализовала ряд фун-

даментальных исследований [1] и комплексных проектов по созданию широкой гаммы целлюлозных композитов и синтетической бумаги, биорефайнингу лиственницы [2] и осины [3-4], 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) [2-3];
- биорефайнинга осины, легшие в основу ряда технологий на Светогорском ЦБК, включая создание принципиально-нового вида офисной бумаги – Бумаги «Эко» и «Эко2» [3-4];
- твердого биотоплива третьего поколения [5];
- по созданию новых видов биоразлагаемой упаковки и новых видов биотоплива в рамках Программы «Приоритет 2030» [5].

Проект «Лиственница». Группа «Илим» занималась вопросом освоения лиственницы в промышленных целях на протяжении 25 лет; специфические особенности лиственничной древесины ограничивали ее использование при варке её смесей с другими породами до 10-15 %. Совместный проект Группы «Илим» и ВШТЭ СПбГУГГД, 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; данный комплекс может быть удален из древесины в полимерной форме. 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 12 672 млн рублей фактический объем достиг 61 513 млн рублей.

Было установлено также, что комплекс «АГ-вода» является эвтектическим низкотемпературным пластификатором древесины, а введение ара-

биногалактана в синтетические полимеры придаёт им биоразлагаемость. Это открыло возможность создания новых видов биоразлагаемой упаковки.

Биоразлагаемость упаковки обуславливается переводом её полимерных компонентов в высокоэластическое состояние при контакте с почвенным биоценозом и связана с полимерными аспектами секвестирования углерода лесными почвами. При этом сама почва может рассматриваться как органоминеральный композит, армированный корнями деревьев и других растений. В 1996 г. на конференции Американского Химического общества (ACS) Э.Л. Акимом и коллегами были представлены доклады, в которых анализировалась роль высокоэластичного состояния лигнина и других полимерных компонентов древесины в природе и технологии, а почва рассматривалась как лигно-целлюлозно-минеральный композит (с этих позиций предлагалось анализировать формирование, трансформацию и функционирование почвы). В детальном обзоре 1996 года Сергея Шевченко и Джорджа Бейли «Жизнь после смерти: пересмотр лигнин-гуминовых связей», авторы заключают, что основным источником гумуса на поверхности Земли является опад растений, который становится матрицей первичной структуры почвы. При этом химические и структурные особенности «потомков» – гуминовых кислот программирует более химически стойкая лигнинная часть растений. Именно полимерные аспекты формирования и функционирования лесных почв определяют и возможность биоразрушения создаваемых нами новых видов биоразлагаемой упаковки. При этом критерием почвенного воздействия может служить на ранних стадиях процесса – изменение угла смачивания, а на более поздних стадиях – изменение упруго-релаксационных свойств создаваемого композита при контакте с почвой.

К проекту «Приоритет 2030» «Создание новых видов биоразлагаемой упаковки и новых поколений биотоплива» относится и Проект со Светогорским ЦБК «Обеспечение технологического суверенитета РФ при производстве офисной бумаги как важнейшей части цифровизации экономики (2022-2024)».

В России в 2020 г. объем потребления офисной бумаги составил 464 тыс. тонн, 3,3 кг/год на человека. На Светогорском ЦБК производится 40 % общероссийского объема офисной бумаги под брендами «Светокопи» и «Балет» с белизной ISO 92 – 95 %. Основными волокнистыми полуфабрикатами этих видов бумаги являются беленая лиственная и хвойная целлюлоза, в марке С содержится, кроме целлюлозы, до 30% беленой химикотермомеханической массы (БХТММ). На протяжении десятилетий эколо-

гические движения по всему миру требовали снизить белизну офисной бумаги до уровня, необходимого и достаточного для того, чтобы она функционировала как средство хранения информации. Большинству пользователей этой бумаги подойдет и более низкий уровень белизны, 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 белизна школьных тетрадей не должна превышать 80 % по ISO). Стандарт белизны бумаги класса С в США до середины 2000-х годов составлял 84 %.

«Окно возможностей» для решения этой проблемы появилось на Светогорском ЦБК в 2022 году. В начале 2022 г. в связи с санкционной политикой ряда стран некоторые иностранные производители объявили о приостановке поставок химикатов, используемых для отбелики целлюлозы, базирующейся на использовании двуокиси хлора (Elemental Chlorine Free – ECF). Это привело к возникновению проблем, связанных с производством беленой целлюлозы и, как следствие, с производством белых видов офисной бумаги. Поскольку Светогорский ЦБК является системообразующим предприятием, а офисная бумага является важнейшей частью информационно-коммуникационных технологий, то под угрозу были поставлены жизнеобеспечение города, его жителей и все программы цифровизации РФ, включая проведение весной 2022 года Единого Государственного экзамена (ЕГЭ), и, за курс основного общего образования (ОГЭ).

Базируясь на ранее проведенных, совместных с ВШТЭ, исследованиях по био-рефайнингу осины и поэтапной эколого-технологической реконструкции ЦБК, на Светогорском ЦБК в кратчайшие сроки (всего за две-три недели) был решен ряд сложных технологических задач и запущено производство эко-бумаги с использованием частично беленой целлюлозы (ТСФ), БХТММ и минеральных наполнителей РСС. Качество такой бумаги соответствует всем требованиям, предъявляемым к офисным бумагам. Были созданы и запущены в производство принципиально новые марки офисной бумаги – копировальной бумаги ЭКО, содержащей в своем составе частично-беленую (после щелочно-кислородной обработки) листовенную целлюлозу и беленую осиную БХТММ, а затем, в 2023 году бумага ЭКО2 – и частично белёную хвойную целлюлозу (ТСФ). В 2023 году была разработана и реализована в промышленном масштабе технология ТСФ-отбелики для новой копировальной бумаги ЭКО2, состоящей и из хвойной целлюлозы. Эластичность и релаксационные свойства этих видов бумаги

соответствуют требованиям ко всем видам копировальной бумаги; это позволяет использовать бумагу ЭКО во всех типах принтеров. Для новых продуктов разработано Изменение № 1 к ГОСТ Р 57641-2017 «Бумага ксерографическая для оргтехники. Общая спецификация»; утверждено приказом Росстандарта от 18.11.2022 г. № 1320ст. В 2022 году Светогорский ЦБК выпустил 100 тысяч тонн бумаги ЭКО, а в 2023 – 50 тысяч тонн бумаги ЭКО2. Переход на производство новой офисной бумаги ЭКО резко снижает воздействие предприятия на окружающую среду. Углеродный след новой копировальной бумаги ЭКО примерно в 1,2-1,5 раза ниже по сравнению с марками А и В [4]. В соответствии с поручением Президента РФ, бумага ЭКО (из частично белёной целлюлозы) включена в Государственный и муниципальный заказы.

Создание новых видов биотоплива. Направленное изменение релаксационных состояний полимерных компонентов растительного сырья лежит в основе и инновационной технологии получения твёрдого биотоплива высокой плотности. На стадии измельчения высушенных опилок в аэродинамическом потоке происходит их хрупкое измельчение; последующее увлажнение паром до влажности 3-4 % переводит систему в экструдированное вынужденное пластическое состояние, охлаждение брикета, сформированного в режиме минимальной ньютоновской вязкости, приводит к его остекловыванию. В настоящее время по этой технологии в РФ работает пять промышленных линий и ещё две будут пущены до конца 2025 г. Анализ вариантов заключительных стадий жизненного цикла новых видов биоразлагаемой упаковки показывает целесообразность её использования как одного из компонентов новых видов биотоплива.

В условиях урбанизации человечества, когда, по прогнозам ООН, доля населения мира, проживающего в городских районах, увеличится с 55 % в 2019 г. до 68 % в 2050 году, проблема утилизации твердых бытовых отходов (ТБО) по своей значимости становится сопоставимой с проблемами утилизации отходов лесопромышленного комплекса и сельского хозяйства, целесообразно создание новых видов биотоплива, предназначенного для сжигания совместно с ТБО [5]. На основании многолетнего опыта работы с рядом отраслей промышленности, с биотопливом, с проблемами обеспечения технологического суверенитета и использования «окна возможностей» при оперативном решении достаточно сложных технологических проблем [2-5], авторами дан анализ данной проблемы как части перехода мира к циркулярной биоэкономике, а также оценена возможность и

целесообразность использования для решения данной проблемы инновационной технологии получения твёрдого биотоплива высокой плотности [5].

В настоящее время типовые комплексы по переработке ТБО в Санкт-Петербурге и в других мегаполисах РФ выпускают в качестве одного из видов продукции новый для страны вид топлива – «Refuse Derived Fuel» (RDF), который содержит полимерные компоненты твердых коммунальных отходов (ТКО), пригодных для сжигания [5]. Следует отметить, что в Японии, которая является одной из ведущих стран по переработке ТБО, производят в качестве альтернативы обычному топливу RDF и другой вид топлива «Refuse Paper & Plastic Fuel» (RPF), содержащий также бумагу и картон [5].

На основании системного анализа собственных экспериментальных и литературных данных показано, что карбонизация и торрефикация брикетов из древесных отходов по разработанной инновационной технологии позволяют по-новому подойти к совместной оценке жизненного цикла отходов мегаполисов, лесопромышленного комплекса и сельского хозяйства. Обсуждены основные технологические, экологические и энергетические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды различными типами отходов и предложены инновационные технологические решения готовности различного уровня, максимально учитывающие принципы и подходы циркулярной биотехнологии.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что карбонизация и торрефикация по разработанной инновационной технологии позволяют по-новому подойти к оценке жизненного цикла отходов мегаполисов, лесопромышленного комплекса и сельского хозяйства. В условиях, когда урбанизация стала одним из глобальных демографических «мегатрендов», проблема утилизации твердых бытовых отходов по своей значимости становится сопоставимой с проблемами утилизации отходов лесопромышленного и агропромышленного комплексов. Инновационная технология торрефикации и карбонизации древесины может быть положена в основу создания новых видов композиционного биотоплива на базе сочетания топлива RDF с торрефицированными древесными отходами, например, методом двойной торрефикации или сочетания торрефикации с иными методами карбонизации [5]. Такой подход позволит получить топливо, по своим характеристикам достигающее топлива RPF и превосходящее его. Для Японии, с её ограниченными лесными и земельными ресурсами и многолетней историей вторичной переработки бумаги и картона, топливо RPF безусловно является хорошей альтернативой топливу

RDF, но для Узбекистана и для рисовозделывающих регионов могут быть предложены и более перспективные варианты.

В опытно-промышленных масштабах в поселке Качуг по инновационной технологии торрефикации и карбонизации был переработан гидролизный лигнин с завода на станции Зима, пролежавший несколько десятилетий в отвалах гидролизного завода, закрытого 35 лет назад. Выяснилось, что элементный состав торрефицированных брикетов, технических лигнинов ряда заводов и торфа весьма близок. Этим и можно объяснить тот факт, что полученные в поселке Качуг брикеты из отходов гидролизного лигнина имеют свойства торрефицированного древесного брикета и при использовании данной технологии позволяют перерабатывать гидролизный лигнин из отходов непосредственно в высококалорийное топливо с достаточной гидрофобностью, практически идентичное биотопливу из древесины, торрефицированной по аэродинамической технологии. С учётом большого количества гидролизных заводов, успешно работавших в СССР, и закрытых в последующие годы, это метод весьма перспективен для рекультивации их отходов.

В тоже время такая технология представляется перспективной для получения новых видов биотоплива на базе совместной переработки древесных отходов и стеблей хлопчатника – гуза-пай (совместно с узбекскими коллегами), древесных отходов и рисовой соломы (для рисовозделывающих регионов) и т.д. Однако для успешной реализации таких проектов необходимо проведение комплексных материаловедческих исследований.

Такие исследования должны включать весь комплекс вопросов, связанных с созданием нового класса материалов – композиционные материалы энергетического назначения, бытового и промышленного назначения. Их получение базируется на совместной переработке древесных отходов мегаполиса и стеблей хлопчатника – гуза-пай. При современной технологии возделывания хлопка используются дефолианты. При этом запахивание в землю стеблей хлопчатника приведет к накоплению в почве токсичных компонентов дефолиантов. Использование гуза-пай как компонента био-топлива позволит остановить дальнейшее загрязнение почвы.

Получаемый по инновационной технологии карбонизации древесный уголь – «Биочар», может успешно вноситься в почву. Такое направление может рассматриваться как одно из направлений секвестирования углерода. Когда древесный уголь применяется на сельскохозяйственных полях или в лесных почвах, он на длительный срок связывает углерод в почве и

может повысить урожайность сельскохозяйственных и лесных культур. Данное направление может рассматриваться как вероятный источник ежегодного удаления углекислого газа.

**Работа выполнена в рамках Стратегического проекта «Приоритет 2030, Создание новых видов биоразлагаемой упаковки и новых видов биотоплива».*

Литература

1. Аким Э.Л., Роговина С.З., Берлин А.А. Усталостная прочность древесины и релаксационное состояние её полимерных компонентов // Доклады российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 491. С. 73–76.
2. От идеи к реализации. Постановление Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 года №218. ООО «Инконалт К», М. 2021 г.
3. Innovative technology in the Russian Forest Sector. The way to the green economy. United Nations, New York and Geneva, 2012
4. Rybnikov O., Grishin A., Akim E. Carbon footprint 60-65 ISO Brightness - copy paper made from unbleached hardwood pulp and aspen Bleached Chemical-Thermomechanical Pulp (BCTMP). In the book: «Circularity concepts in the pulp and paper industry». United Nations, Geneva. 2023. pp.103–104.
5. Аким Э.Л., Пекарец А.А., Луканин П.В., Рыбников О.В., Федорова О.В., Таразанов А.А., Бобкова Е.А., Юрьева Ю.Т., Гришин А.А., Аким М.Э., Роговина С.З., Берлин А.А. Карбонизация и торрефикация как методы переработки полимерных твердых отходов. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2025, (в печати).

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА БУМАГИ, КАРТОНА И ГОФРОКАРТОНА

А.В. Бахтин, В.А. Соколова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Представлено типовое оборудование для механических испытаний бумаги, картона и гофрокартона, особенности его эксплуатации и подготовки образцов для испытаний. Поставлена задача разработки универсального устройства лазерной резки для изготовления высокоточных образцов для испытаний бумажной продукции.

TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF MODERN EQUIPMENT FOR DETERMINING THE QUALITY OF PAPER, CARDBOARD AND CORRUGATED CARDBOARD

A.V. Bakhtin, V.A. Sokolova

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint-Petersburg, Russia

Typical equipment for mechanical testing of paper, cardboard and corrugated cardboard, features of its operation and preparation of samples for testing are presented. The task is to develop a universal laser cutting device for manufacturing high-precision samples for testing paper products.

В современном производстве картона и гофрокартона контроль качества является одним из ключевых факторов, определяющих конкурентоспособность продукции и удовлетворенность потребителей. Высокое качество упаковочных материалов напрямую влияет на сохранность грузов, эффективность транспортировки и репутацию производителя. В связи с этим особое значение приобретает использование современных методов и оборудования для контроля и оценки характеристик продукции на всех этапах производства.

Одним из важнейших аспектов контроля является определение механических свойств картона и гофрокартона, таких как сопротивление разрыву, сжатию, продавливанию, раздиранию, изгибу и т.д. Эти параметры позволяют оценить способность материала выдерживать эксплуатационные нагрузки, транспортные воздействия и условия хранения. Для их определения применяются специальные приборы и тестеры, которые требуют правильной эксплуатации и подготовки образцов для получения достоверных результатов. Актуальность темы обусловлена постоянным развитием технологий производства и необходимости внедрения автоматизи-

рованных систем контроля, что позволяет повысить точность и скорость оценки качества продукции. В то же время, правильная эксплуатация приборов и подготовка образцов требуют специальных знаний и навыков, что делает важным изучение особенностей и требований к этим процессам.

Во ВШТЭ СПбГУПТД работает лаборатория анализа механических показателей качества бумаги картона и гофрокартона созданная совместно с компанией ОРБИС на основе новейших приборов и оборудования преимущественно китайского производства. Современное оборудование оснащено сенсорными экранами большого размера и термопринтерами. Русифицированное программное обеспечение позволяет проводить удобную настройку и рассчитывать статистику испытаний. Опыт эксплуатации позволяет говорить о достаточно хорошей воспроизводимости показаний приборов. На рис. 1 представлены фотографии типового оборудования, имеющегося в лаборатории.



Рис. 1. Типовое оборудование

Завод-изготовитель оборудования производит помимо приборов большой спектр различных резаков для подготовки образцов к испытаниям, например, таких как представлены на рис. 2.



Рис. 2. Резаки для подготовки образцов к испытаниям

Однако эти устройства не всегда удобны в эксплуатации, требуют значительных усилий и сноровки от лаборантов. Поскольку вырезание образцов чисто механическое, то существует вероятность повреждения краев образца, особенно часто это происходит при испытаниях многослойного гофрокартона, который легко сминается, происходят задиры и неровности на краях образцов. Все эти факторы значительно занижают показатели качества продукции и в итоге приводят к перерасходу сырья для обеспечения требуемых показателей.

Кроме того, на каждый вид испытаний требуются различные размеры образцов и соответственно достаточно большое количество резаков. Помимо того, что это дорогостоящее оборудование изнашивается и требует обслуживания, оно еще и занимает достаточно много места в лабораториях, что приводит к дополнительным расходам на увеличение площади помещений для кондиционирования материалов для испытаний, (т.е. комнат постоянной влажности и температуры).

В связи с вышесказанными проблемами в лаборатории ведутся работы по созданию альтернативных методов подготовки проб – это устройства автоматического вырезания образцов бумаги и картона заданных размеров согласно различным стандартам, реализованные на основе лазерной резки. Такое устройство будет универсальным для любого типа испытаний и отличаться небольшими размерами. Кроме того, стоимость подобного устройства на порядок ниже, по сравнению с целым набором механических резаков. При работе с новыми стандартами достаточно ввести размеры в память устройства и его можно использовать для изготовления практически любых размеров и форм образцов бумаги, картона и многослойного гофрокартона.

Прототип устройства и пример отрезанного края гофрокартона можно увидеть на рис. 3. Устройство, стоит из защитного кожуха, лазерной головки, алюминиевой рамы, и набора комплектующих, рис. 4.

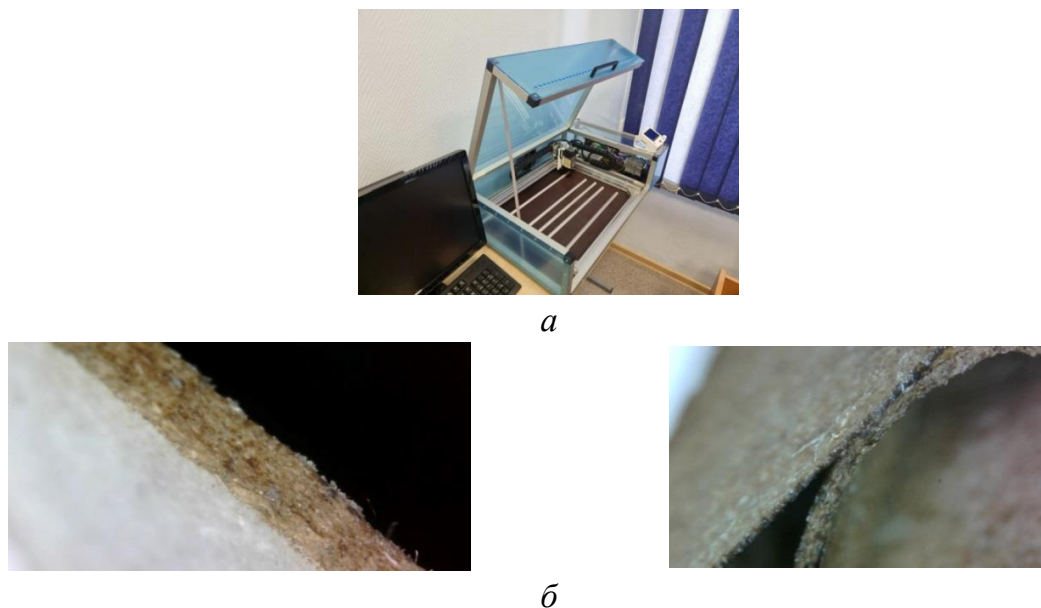


Рис. 3. Устройство автоматического вырезания образцов бумаги и картона:
 а – прототип устройства, б – пример отрезанного края гофрокартона



Рис. 4. Устройство: а – защитная кожа, б – лазерная головка, в – алюминиевая рама, г – набор комплектующих

Выбор программного обеспечения LightBurn для управления устройством лазерной резки обоснован следующими ключевыми преимуществами. LightBurn разработан специально для управления лазерными резаками и граверами, что обеспечивает высокую степень интеграции с оборудова-

нием и оптимизацию процессов резки и гравировки. Программа поддерживает широкий спектр лазерных устройств, включая CO₂- лазеры и волоконные лазеры, что делает её универсальным решением.

LightBurn отличается удобным и дружелюбным интерфейсом, который позволяет пользователям быстро освоить основные функции программы. Это особенно важно для образовательных учреждений, где пользователи могут не иметь глубоких технических знаний. Программа предоставляет визуальные инструменты для редактирования векторных изображений, настройки параметров резки и управления процессом обработки. Экран программы представлен на рис. 5.

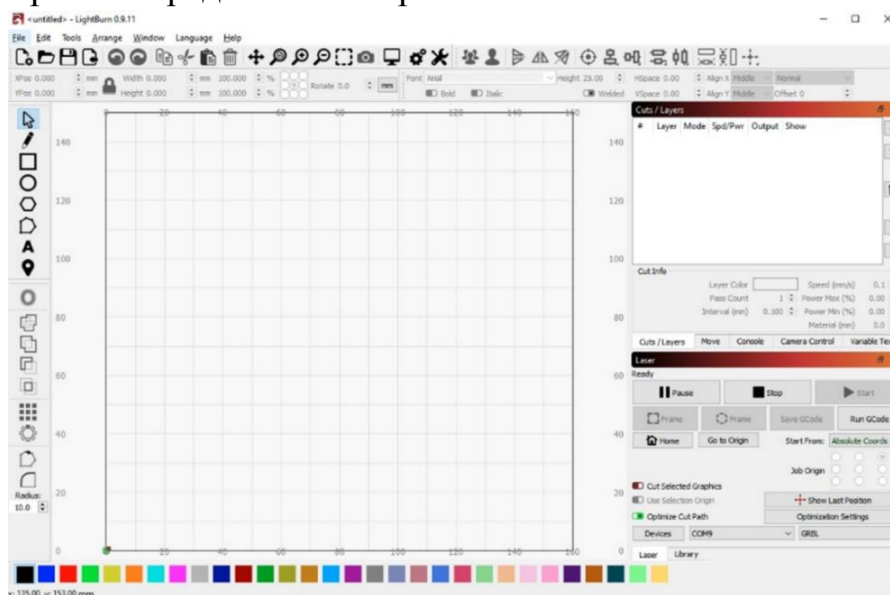


Рис. 5. Экран программы

В дальнейшем предполагается запрограммировать предустановленные размеры образцов для испытаний для удобства пользователей, но также возможно установить любую форму образца в пределах координатной сетки.

Список литературы

1. Власов А.А., Карташов В.И. Применение лазеров в промышленности. М.: Высшая школа, 2019.
2. Касаткин А.Л. Микроконтроллеры в системах автоматизации. С.-Пб.: Питер, 2017.
3. Гурьянов В.А. Шаговые двигатели и их применение. М.: Радиотехника, 2015.
4. LightBurn Software Documentation. Руководство по программному обеспечению LightBurn. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://lightburnsoftware.com>.

ВЛИЯНИЕ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ В ПОЛИАМИДНЫХ СМОЛАХ НА ГИДРОФОБНОСТЬ БУМАГИ И КАРТОНА

Я.В. Боркина, В.Л. Флейшер

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

Показано, что основным проклеивающим агентом модифицированной полиамидной смолы являются ацилированные полиамиды. Присутствие свободных смоляных кислот в ее составе и, соответственно, клеевых осадках позволяет достичь высоких показателей гидрофобности бумаги и картона.

THE INFLUENCE OF ROSIN ACIDS IN POLYAMIDE RESINS ON THE HYDROPHOBICITY OF PAPER AND CARDBOARD

Ya.V. Borkina, V.L. Fleisher

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

The basic sizing agent of the modified polyamide resin was shown to be acylated polyamides. The presence of free resin acids in its composition and, accordingly, adhesive deposits allows achieving high hydrophobicity of paper and cardboard.

Согласно современным представлениям о канифольной проклейке бумаги и картона проклеивающим агентом, т. е. веществом, придающим им гидрофобные свойства, являются смоляные кислоты и их соли [1]. Под действием катионных электролитов они приобретают положительный заряд, осаждаются на отрицательно заряженных целлюлозных волокнах, при сушке бумажных листов расплавляются и покрывают поверхность волокон, придавая им гидрофобные свойства.

По мнению Башкирцевой З.М. и Петрова А.П. [2], эффект гидрофобизации бумаги и картона достигается при содержании смоляных кислот в клеевых осадках, равном 60 ± 5 %. Однако в научной литературе отсутствуют данные о роли свободных смоляных кислот в гидрофобизации бумаги и картона полиамидными смолами на основе канифоли.

Полиамидные смолы на основе канифоли (полиамидная смола ПроХим DUO, модифицированная полиамидная смола) оказывают на бумажные массы не только гидрофобизирующее, но и упрочняющее действие. В отличие от полиамидной смолы ПроХим DUO разработанная модифицированная полиамидная смола представляет собой композиционный продукт, в состав которого входят ацилированные полиамиды, свободные

смоляные кислоты и резинаты натрия, что обуславливает необходимость использования алюминийсодержащих электролитов при изготовлении бумаги и картона. Нами установлено [3], что в состав клеевых частиц, образующихся в результате коагуляции модифицированной полиамидной смолы в присутствии полиоксихлорида алюминия, входят алюмосмоляные структуры пространственного строения, резинаты алюминия и свободные смоляные кислоты. Исходя из этого, научный интерес представляет изучение влияния количества свободных смоляных кислот в составе клеевых осадков модифицированной полиамидной смолы на гидрофобные свойства бумаги и картона, изготовленных с ее использованием.

Содержание свободных смоляных кислот в составе клеевых частиц определяли по количеству веществ, экстрагированных ацетоном. Образцы модифицированной полиамидной смолы, использованные при проведении исследования, различались содержанием малеопимаровой и свободных смоляных кислот. Образцы бумаги с массой 1 м^2 , равной 80 г, получали по стандартной методике на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Naаge, Германия) с последующей термообработкой при температуре 125°C на скоростной сушке LABTECH SD24E (Labtech Instruments Inc., Канада) из бумажных масс, полученных последовательным введением в водно-волокнистые суспензии 0,25 % от абсолютно сухого волокна (а. с. в.) химических вспомогательных веществ и полиоксихлорида алюминия («Аква-Аурат 18») до нейтральных значений pH (6,5–7,2). В качестве волокнистого сырья использовали целлюлозу сульфатную беленую из смеси листовых пород древесины (ГОСТ 28172-89) и макулатуру марки МС-5Б (ГОСТ 10700-97). Гидрофобные свойства бумаги характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании (ГОСТ 12605-97 (ИСО 535-91), продолжительность испытания – 30 с), физико-механические – разрушающим усилием в сухом состоянии и разрывной длиной (ГОСТ 13525.1-79).

На первом этапе исследования изучено влияние количества смоляных кислот в составе клеевых осадков образцов модифицированной полиамидной смолы, различающихся содержанием малеопимаровой кислоты, на гидрофобные и физико-механические свойства бумаги из целлюлозы (табл. 1).

Известно [4], что модифицирование канифоли малеиновым ангидридом повышает ее проклеивающие свойства. Количество малеопимаровой кислоты в канифольно-малеиновых аддуктах, использованных при получении образцов модифицированной полиамидной смолы, влияет на ее состав (количество ацилированных полиамидов и степень их ацилирования, свободных смоляных кислот) и физико-химические свойства. Установлено, что

степень ацилирования аминогрупп полимера, количество свободных смоляных кислот в модифицированной полиамидной смоле и клеевых осадках являются взаимосвязанными показателями и в совокупности оказывают влияние на ее функциональные свойства. С повышением степени ацилирования аминогрупп полимеров уменьшалось количество свободных смоляных кислот в составе модифицированной полиамидной смолы и ее клеевых осадков, снижалась впитываемость при одностороннем смачивании и повышалось разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги (табл. 1).

Таблица 1. Состав образцов модифицированной полиамидной смолы, различающихся содержанием малеопимаровой кислоты, и их клеевых осадков и свойства образцов бумаги

Состав модифицированной полиамидной смолы, мас. %		Степень ацилирования аминогрупп полиамидов модифициро- ванной полиамидной смолы, %	Содержан ие смоляных кислот в составе клеевых осадков, %	Свойства образцов бумаги	
малеопимаро вая кислота (в свободном и связанном виде)	свободные смоляные кислоты			впитывае- мость при односторо нном смачи- вании, г/м ²	разрушаю- щее усилие в сухом состоянии, Н
образцы бумаги без химических вспомогательных веществ				94	63
4,66	45,59	16,5	38,91	80	79
8,41	38,16	57,4	21,42	78	89
13,71	43,57	52,0	34,86	81	53
17,31	61,38	38,3	45,62	84	76

На втором этапе исследования изучено влияние количества смоляных кислот в составе клеевых осадков образцов модифицированной полиамидной смолы с разным их исходным содержанием на гидрофобные и физико-механические свойства бумаги из целлюлозы (табл. 2). Для исследования использовали образцы модифицированной полиамидной смолы, степень ацилирования аминогрупп полиамидов которых составляла 35,8 %.

В отличие от канифольных клеев модифицированная полиамидная смола не подвергается глубокому гидролизу при электролитной коагуляции, о чем свидетельствовало низкое содержание смоляных кислот в образующихся клеевых осадках (11,97–35,46 %).

Отмечено, что с уменьшением количества свободных смоляных кислот в модифицированной полиамидной смоле и, соответственно, ее клеевых осадках улучшались ее гидрофобизирующие и упрочняющие свойства, на что указывали снижение впитываемости при одностороннем смачивании до 42–45 г/м² и повышение разрывной длины образцов бумаги до 6100–9600 м (табл. 2). Это обусловлено, по нашему мнению, уменьшением размера клеевых частиц со снижением в них количества смоляных кислот.

Таблица 2. Состав образцов модифицированной полиамидной смолы, различающихся содержанием свободных смоляных кислот, ее клеевых осадков и свойства образцов бумаги

Содержание свободных смоляных кислот (мас. %) в:		Свойства образцов бумаги	
модифицированной полиамидной смоле	клеевом осадке	впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	разрывная длина, м
образцы бумаги без химических вспомогательных веществ		94	5600
27,04	14,90	45	6100
34,00	11,97	42	9600
38,08	34,64	53	8300
42,43	31,25	71	9500
47,14	35,46	72	5500

Видно (табл. 2), что наибольшей эффективностью действия отличались образцы модифицированной полиамидной смолы, содержание смоляных кислот в клеевых осадках которых составляло менее 15 %.

На третьем этапе исследования проведен сравнительный анализ эффективности образцов модифицированной полиамидной смолы с известным гидрофобизирующим веществом (ТМАС-3Н). Для этого оценивали количество свободных смоляных кислот в клеевых осадках, впитываемость при одностороннем смачивании и разрывную длину образцов бумаги, изготовленных из макулатуры с использованием модифицированной полиамидной смолы без и со смоляными кислотами в количестве 34 %, канифольной дисперсией на основе амидов смоляных кислот ТМАС-3Н в количестве 0,25 % от а. с. в. (табл. 3). Образец модифицированной полиамидной смолы без свободных смоляных кислот получали обработкой образца с их содержанием, равным 34 %, ацетоном.

Видно (табл. 3), что гидрофобизирующее действие на бумажные массы модифицированной полиамидной смолы аналогично проклеиваю-

щему веществу ТМАС-3Н. При этом содержание смоляных кислот в клеевых осадках существенно различалось. Полное отсутствие свободных смоляных кислот приводило к снижению проклеивающих свойств модифицированной полиамидной смолы. Следовательно, гидрофобизирующее действие, оказываемое на бумажные массы модифицированной полиамидной смолой, обеспечивается присутствием в ее составе, в первую очередь, ацилированных полиамидов и свободных смоляных кислот.

Таблица 3. Состав клеевых осадков и свойства образцов бумаги, изготовленных с использованием модифицированной полиамидной смолы и канифольной дисперсии ТМАС-3Н

Химическое вспомогательное вещество	Содержание свободных смоляных кислот (мас. %) в:		Свойства образцов бумаги	
	химическом вспомогательном веществе	клеевом осадке	впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	разрывная длина, м
образцы бумаги без химических вспомогательных веществ			99	4100
модифицированная полиамидная смола	34	11,97	15	4900
	0	0	46	4800
ТМАС-3Н	40–45	63,81	38	4400

Таким образом, решающую роль в гидрофобизации бумаги и картона новым продуктом – модифицированной полиамидной смолой – играют ацилированные полиамиды. Однако достижение высокой степени гидрофобности бумаги и картона (впитываемость при одностороннем смачивании – не более 20 г/м²) невозможно в отсутствие свободных смоляных кислот в составе модифицированной полиамидной смолы. В отличие от «классических» канифольных клеев (например, ТМАС-3Н), для которых характерно оптимальное содержание свободных смоляных кислот в клеевых осадках 60±5 %, гидрофобизирующая способность клеевых осадков модифицированной полиамидной смолы максимальна при содержании свободных смоляных кислот не более 15 %, что делает названный продукт перспективным для применения при изготовлении высококачественных видов бумаги и картона.

Список литературы

1. Азаров В.И., Ковернинский И.Н., Ламоткин А.И., Керманян Х. Улучшение качества композиционных материалов на основе целлюлозы. Канифольная проклейка в массе как эффективный способ улучшения качества композиционных материалов на основе целлюлозы // Лестной вестник. 1999. № 1. С. 133–135.
2. Башкирцева З.М., Петров А.П. Гидролиз смолянокислого натрия в процессе проклейки бумаги // Бумажная промышленность. 1974. № 10. С. 19–20.
3. Боркина Я.В., Флейшер В.Л. Особенности электролитной коагуляции модифицированной полиамидной смолы и влияние ее на свойства бумаги и картона // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2024. Т. 60, № 4. С. 326–339.
4. Седов А.В. Модифицированные виды канифоли // Бумажная промышленность. 1974. № 6. С. 16–18.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БУМАГИ ИЗ МАКУЛАТУРНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ ВИДОВ ПРОКЛЕИВАЮЩИХ И УПРОЧНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

С.А. Дашкевич, С.А. Гордейко, Т.В. Чернышева, Н.А. Герман, Н.В. Черная
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Разработанный ресурсосберегающий способ получения бумаги основан на замене применяемых химических веществ (проклеивающего – нейтрального МКП; упрочняющего – ППЭС) на новые (высокомолекулярный МКП для проклейки и КФКС для упрочнения), что обеспечивает экономию функциональных веществ (до 23 % проклеивающего и на 15–33 % упрочняющего) и сокращает расход электролита в 1,6–2,1 раза.

A RESOURCE-SAVING WAY TO OBTAIN PAPER FROM WASTE PAPER RAW MATERIALS USING NEW TYPES OF GLUING AND STRENGTHENING SUBSTANCES

S.A. Dashkevich, S.A. Gordeyko, T.V. Chernyshova, N.A. German, N.V. Chernaya
Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

The developed resource-saving method for producing paper is based on replacing the chemicals used (sizing – neutral MRP; hardening – PPAR) with new ones (high-resin MRP for sizing and CFCR for hardening), which saves functional substances (up to 23 % sizing and 15–33 % hardening) and reduces electrolyte consumption by 1,6–2,1 times.

Современная тенденция развития целлюлозно-бумажного производства характеризуется постоянным наращиванием объемов производства бумаги (картона) из макулатурного сырья. Повышение конкурентоспособности выпускаемой продукции и расширение области ее применения диктует необходимость применения различных химических веществ, среди которых особое значение имеют разнообразные проклеивающие вещества (ПВ), электролиты (Э) и упрочняющие вещества (УВ).

В качестве ПВ применяют нейтральные модифицированные канифольные продукты (МКП). Роль Э выполняют разнообразные вещества, отличающиеся видом и содержанием форм гидроксосоединений алюминия. Различные виды полимерных соединений, содержащих положительно заряженные функциональные группы, применяют в качестве УВ.

Существующая актуальная проблема в технологии бумаги (картона) состоит в необходимости повышения технико-экономических и экологических показателей действующих производств.

К перспективным способам решения существующих проблем относятся ресурсосберегающие способы получения бумаги, обеспечивающие снижение материальных затрат за счет экономии ПВ, Э и УВ.

Новые виды ПВ и УВ разработаны на кафедре химической переработки древесины учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» [1, 2]. Они отличаются от известных аналогов структурой, физико-химическими и функциональными (проклеивающими, упрочняющими и флокулирующими) свойствами.

Отсутствие в научной и технической литературе информации об использовании новых видов ПВ и УВ в технологии макулатурных видов бумаги (картона) по ресурсосберегающим способам обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – разработка ресурсосберегающего способа получения макулатурных видов бумаги с использованием новых видов проклеивающих и упрочняющих веществ.

Предмет исследования – процессы проклейки, упрочнения и флокуляции, протекающие в бумажных массах, в зависимости от вида и содержания новых видов функциональных (ПВ и УВ) и процессных (Э) химических веществ.

Объекты исследования – известные (нейтральный МКП) и новые виды проклеивающих (высокосмоляной МКП) и упрочняющих веществ (полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола (ППЭС) и новая карбамидоформальдегидокапролактамовая смола (КФКС)) и полученные с их использованием образцы бумажных масс, отличающиеся составом и свойствами.

Исследование проводили в два этапа. На первом этапе сначала составляли композиции образцов проклеенных макулатурных суспензий, содержащих известный (нейтральный МКП) и новый вид (высокосмоляной МКП) проклеивающих веществ и отличающихся составом и свойствами, а затем из них получали и испытывали образцы бумаги. На втором этапе изготавливали и испытывали образцы бумаги, отличающиеся способами проклейки и упрочнения.

Образцы бумаги (80 г/м^2) получали из бумажных масс на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Haage, Германия) в соответствии с прилагаемой инструкцией. Гидрофобность образцов бумаги характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании U_1 , г/м^2 (ГОСТ 12606-82Е), а прочность – разрывной длиной U_2 , м (использовали горизонтальную разрывную машину SE 062/064 (Lorents & Wettre, Швеция), ТАРРІ Т 494). Удержание проклеивающих комплексов (УПК) в

структуре бумаги определяли по методу экстрагирования в этиловом спирте [3], а степень флокуляции волокнистой суспензии и размеры флокул – по методу седиментационного анализа [4].

Первый этап. В качестве ПВ использовали два вида МКП: 1) нейтральный (известный); 2) высокосмоляной (разработанный). Они отличались структурой частиц дисперсной фазы (содержали различные модифицирующие вещества), физико-химическими и гидрофобизирующими свойствами.

Известное нейтральное ПВ содержал смоляные кислоты талловой канифоли, модифицированные моноэтилцеллозольмалеинатом, и представлял собой МКП в виде укрепленного клея марки ТМ (ТУ РБ 00280198-017-95). Этот вид ПВ предназначен для проклейки бумажных масс в кислой среде (рН 4,8–5,2). Проклеивающие комплексы образуются в присутствии электролита (Э), например, сульфата алюминия. Соотношение нейтральное ПВ : Э увеличивали от 1,0 : 3,5 до 1,0 : 4,5. Результаты исследования представлены в табл. 1 для соотношения ПВ : Э = 1,0 : 4,0.

Разработанное высокосмоляное ПВ содержал смоляные кислоты талловой канифоли, модифицированные новым соединением – моноэфирми малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции C₁₀–C₁₈. В новом виде ПВ присутствовали нейтрализованные (54 %) и свободные (46 %) смоляные кислоты. Его использовали для проклейки макулатурных суспензий в нейтральной среде (рН 6,5–7,3), когда соотношение высокосмоляное ПВ : Э = 1,0 : 2,5. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние состава проклеенных бумажных масс на свойства образцов бумаги и удержание проклеивающих комплексов УПК

Состав бумажных масс, % от а. с. в			Свойства образцов бумаги		Удержание проклеивающих комплексов (УПК), %
Проклеивающее вещество (ПВ)	Электролит (Э)	Соотношение ПВ : Э	У ₁ , г/м ²	У ₂ , м	
Без использования химических веществ					
—	—	—	108	2700	—
Существующий способ (использование нейтрального ПВ)					
1,3	5,2	1,0 : 4,0	35	2150	70,0
Разработанный способ (использование нового высокосмоляного ПВ)					
1,3	3,3	1,0 : 2,5	20	2400	95,3
1,0	2,5		28	2650	98,4

Существующий способ проклейки макулатурных суспензий, представленный в табл. 1, основан на использовании нейтрального ПВ (1,3 % от а. с. в.) и Э (5,2 % от а. с. в.). Образцы бумаги имеют впитываемость при одностороннем смачивании $Y_1 = 35 \text{ г/м}^2$ и разрывную длину $Y_2 = 2150 \text{ м}$. Особенности структуры частиц дисперсной фазы ПВ и избыточное содержание в бумажных массах электролита (Э) приводят к образованию электронейтральных крупнодисперсных проклеивающих комплексов размером 4500–6000 нм. Они не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Поэтому протекание процесса проклейки в режиме гомокоагуляции приводит к тому, что, с одной стороны, удержание проклеивающих комплексов (УПК) в структуре образцов бумаги не превышает 70,0 % и, с другой стороны, они препятствуют формированию межволоконных связей. Следствием этого является уменьшение на 20 % первоначальной прочности бумаги.

Разработанный ресурсосберегающий способ проклейки макулатурных суспензий (табл. 1) основан на использовании следующих технологических решений: 1) замена традиционного используемого нейтрального ПВ на высокосмоляной (новый вид ПВ), способный сместить процесс проклейки из режима гомокоагуляции (существующий способ) на более эффективный режим гетероадагуляции (разработанный способ); 2) уменьшение соотношения ПВ : Э от 1,0 : 4,0 до 1,0 : 2,5, что обеспечивает экономию электролита в 1,6–2,1 раза; 3) снижение содержания в бумажных массах ПВ на 23 % (например, для упаковочной бумаги от 1,3 до 1,0 % от а. с. в.) за счет достигаемого «запаса» гидрофобности ($Y_1 = 20 \text{ г/м}^2$ вместо $Y_1 = 35 \text{ г/м}^2$) и получения $20 \leq Y_1 \leq 28 \text{ г/м}^2$.

Установлено, что процесс проклейки сопровождается увеличением удержания положительно заряженных проклеивающих комплексов в структуре бумаги от 70,0 % до $95,3 \leq \text{УПК} \leq 98,4 \%$ благодаря увеличению их дисперсности (размер уменьшается от 4500–6000 до 180–220 нм) и повышению их электрокинетического потенциала от +(5...15) до +(30...35 мВ). Следствием этого является распределение монослоем положительно заряженных проклеивающих комплексов на поверхности электронейтральных макулатурных волокон и улучшение эффективности их электростатического взаимодействия, что сопровождается увеличением прочности фиксации проклеивающих комплексов на волокнах и повышением их удержания в структуре бумаги на 25,3–28,4 %.

Получено, что мелкодисперсные проклеивающие комплексы способствуют максимальному сохранению первоначальной прочности бумаги

($Y_2 = 2700$ м), о чем свидетельствуют значения разрывной длины $2400 \leq Y_2 \leq 2650$ м. Установлено, что разрывная длина уменьшается не на 20 % (существующий способ), а только на 2–12% (разработанный способ). Достижимый положительный эффект зависит от условий проклейки волокнистых суспензий. Разрывная длина составляет: а) $Y_2 = 2400$ м при расходе ПВ = 1,3 % от а. с. в., обеспечивающем $Y_1 = 20$ г/м²; б) $Y_2 = 2650$ м при расходе ПВ = 1,0 % от а. с. в., при котором $Y_1 = 28$ г/м².

Таким образом, разработанный ресурсосберегающий способ получения бумаги из макулатурного сырья основан на изменении условий процесса проклейки за счет замены известного нейтрального ПВ на новое высокосмоляное. Эффект ресурсосбережения достигается за счет экономии 23 % ПВ и сокращения расхода Э в 1,6–2,1 раза. Установлено, что смещение процесса проклейки из традиционного режима гомотоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции обеспечивает повышение удержания проклеивающих комплексов 25,3–28,4 % и улучшение гидрофобности бумаги, о чем свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании от 35 до 20–28 г/м².

Второй этап. Исследование направлено на изучение возможности повышения прочности образцов бумаги, проклеенных новым высокосмоляным ПВ и содержащих два вида упрочняющих веществ (УВ): 1) известное – полиамидполиаминэпихлоргидриновую смолу (ППЭС); 2) новое – карбамидоформальдегидокапролактамовую смолу (КФКС). Исследуемые УВ относятся к классу катионных смол. Они являются водорастворимыми и отличаются содержанием в структуре их молекул положительно заряженных аминных и амидных групп.

Рациональное применение нового УВ в технологии бумаги позволяет, по нашему мнению, обеспечить комплексное решение трех актуальных проблем: 1) компенсация потери прочности; 2) сохранение высокой степени гидрофобности; 3) повышение удержания волокон в структуре бумаги за счет проявления УВ дополнительного флокулирующего действия на бумажные массы. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Существующий способ упрочнения макулатурных видов бумаги основан на введении в проклеенные бумажные массы ППЭС (товарный продукт Водамин-115 (ТУ РБ 300041455.021-2001)) в количестве 0,2–0,3 % от а. с. в.

ППЭС оказывает упрочняющее действие на исходные (непроклеенные) и проклеенные бумажные массы. Разрывная длина исходных образцов бумаги (без проклейки бумажных масс) повышается на 16 % (от 2700

до 3200 м). Использование ППЭС компенсирует потерю прочности проклеенных образцов бумаги; об этом свидетельствует повышение разрывной длины от 2150 м до первоначальных значений ($2700 \leq Y_2 \leq 2750$ м). При этом ППЭС не влияет на гидрофобность бумаги (она сохраняется: $Y_1 = 35$ г/м²). Получено, что ППЭС способствует повышению удержания волокон от 94 до 95 %.

Таблица 2. Влияние упрочняющих веществ (УВ) на свойства образцов бумаги и удержание волокон УВ

Состав бумажных масс, % от а. с. в			Свойства образцов бумаги		Удержани- е волокон (УВ), %
Проклеивающее вещество (ПВ)	Электролит (Э)	Упрочняющее вещество (УВ)	У ₁ , г/м ²	У ₂ , м	
Без проклейки бумажных масс					
—	—	ППЭС – 0,3	108	3200	94
		КФКС – 0,3	108	3670	97
		КФКС – 0,2	108	3500	96
Существующий способ (использование нейтрального ПВ)					
1,3	5,2	ППЭС – 0,3	35	2750	95
Разработанный способ (использование нового высокосмоляного ПВ)					
1,3	3,3	КФКС – 0,2	18	3000	98
1,0	2,5		33	3500	99

Разработанный ресурсосберегающий способ упрочнения бумаги (табл. 2) основан на использовании нового вида полимерного соединения КФКС. Содержание его в проклеенных бумажных массах в количестве 0,2–0,3 % от а. с. в. способствует достижению двух положительных эффектов: 1) разрывная длина образцов бумаги возрастает от 2400 до 3000 м (на 25 %) при расходе ПВ, равном 1,3 % от а. с. в., а при снижении расхода ПВ от 1,3 до 1,0 % от а. с. в. – дополнительно увеличивается на 500 м и достигает значений $Y_2 = 3500$ м; 2) удержание волокон (УВ) повышается от 95 до 98–99 %, что свидетельствует об участии КФКС в процессе флокуляции.

Установлено, что эффективность упрочняющего действия нового вида полимерного соединения КФКС превышает эффективность известного УВ (ППЭС) на 15–33 %. Это дает возможность пропорционально уменьшить содержание КФКС в бумажных массах и, следовательно, сократить затраты для упрочнения бумаги из макулатурного сырья.

Таким образом, новое соединение КФКС оказывает не только упрочняющее действие на бумагу, но и флокулирующее действие на проклеен-

ные макулатурные суспензии. Эффективность КФКС превышает на 15–33 % эффективность традиционно используемого упрочняющего вещества ППЭС, что имеет важное практическое значение с технико-экономической и экологической точек зрения.

Вывод. Разработанный ресурсосберегающий способ получения бумаги основан на замене применяемых химических веществ (проклеивающего – нейтрального МКП; упрочняющего – ППЭС) на новые (высокосмоляной МКП для проклейки и КФКС для упрочнения), что обеспечивает экономию функциональных веществ (проклеивающего – до 23 % и на упрочняющего – на 15–33 %) и сокращает расход электролита в 1,6–2,1 раза.

Список литературы

1. Дашкевич С.А., Гордейко С.А., Герман Н.А. Получение новых видов модифицированных канифольных продуктов и применение их для гидрофобизации бумаги и картона по ресурсосберегающим технологиям // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. Апатиты: РАН. 2024, Т. 15, № 1. С. 130–136.
2. Способ получения упрочняющей добавки для изготовления бумаги: пат. 23441 РБ, МПК D 21H 17/50 C 08 G 12/12 C 08 G 12/40 (2006.01) / В.Л. Флейшер, Н.В. Черная, Е.П. Шишаков, Т.В. Чернышева // заявитель БГТУ. – № а 20180530; заявл. 22.12.2018 г.; опубл. 30.08.2020. Загеристрировано в Госреестре патентов на изобретения 29.04.2021.
3. Крылатов Ю.А., Ковернинский И.Н. Материалы для проклейки бумаги и картона. М.: Лесная промышленность, 1982. 84 с.
4. Фролов Ю.Г., Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1986. 186 с.

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИИ УПАКОВОЧНОЙ НЕБЕЛЁНОЙ КРАФТ- БУМАГИ ИЗ СМЕСИ ЛИСТВЕННОЙ И ХВОЙНОЙ СУЛЬФАТНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ НА ЕЁ БЕЛИЗНУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Е.В. Белых, А.В. Кокшаров, С.А. Якимов

АО «Группа «Илим», Коряжма, Россия

Представлены лабораторные данные по влиянию композиции упаковочной небелёной крафт-бумаги из смеси лиственной и хвойной сульфатных целлюлоз на её белизну и физико-механические показатели.

INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF PACKAGING UNBLEACHED KRAFT PAPER FROM A MIXTURE OF HARDWOOD AND SOFTWOOD KRAFT PULP ON ITS BRIGHTNESS, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

E.V. Belyh, A.V. Koksharov, S.A. Yakimov

Ilim Group, Koryazhma, Russia

Laboratory data on the influence of the composition of packaging unbleached kraft paper from a mixture of hardwood and softwood kraft pulp on its brightness, physical and mechanical properties are presented.

Применение в композиции небелёной крафт бумаги целлюлозы лиственной наряду с хвойной целлюлозой приводит к изменению её физико-механических свойств, показателей белизны и цветности бумаги, как одних из привлекательных для потребителя свойств упаковочной бумаги.

В данной работе рассматриваются результаты лабораторных опытов по изучению влияния композиции упаковочной небелёной крафт бумаги из смеси лиственной и хвойной сульфатных целлюлоз на её физико-механические показатели и возможность вовлечения лиственной целлюлозы в рамках замещения небелёной сульфатной целлюлозы.

Использование целлюлоз с различной жесткостью и в разных соотношениях в композиции упаковочной бумаги позволяет получить крафт бумагу с изменёнными характеристиками без ухудшения её потребительских свойств, но в то же время использование лиственной целлюлозы позволяет использовать хвойную небелёную целлюлозу с более высокой жёсткостью.

Лабораторные испытания:

Для проведения работы были отобраны следующие виды целлюлоз, у которых были определены показатели «Жесткость, ед. Каппа» и «Степень помола, °ШР»:

1. Лиственная сульфатная целлюлоза, после КЩО, жесткость – 10 единиц Каппа, степень помола – 13,5 °ШР;

2. Сульфатная хвойная небелёная целлюлоза, жесткость – 50 единиц Каппа, степень помола – 13,0 °ШР;

3. Сульфатная хвойная небелёная целлюлоза, жесткость – 80 единиц Каппа, степень помола – 13,0 °ШР.

Были изготовлены отливки и на приборе – спектрофотометре определены показатели белизны и цветности отобранных целлюлоз.

Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения белизны и цветности испытуемых неразмолотых целлюлоз

Образец	Степень помола, °ШР	Белизна, %	Светлота, % (L)	Координаты цветности	
				a*	b*
Исходная целлюлоза. Неразмолотая.					
Сульфатная лиственная целлюлоза после КЩО, Жесткость – 10 ед. Каппа	13,5	45,7	81,42	2,08	14,95
Сульфатная хвойная небелёная целлюлоза, Жесткость – 50 ед. Каппа	13,0	25,4	66,74	5,33	16,99
Сульфатная хвойная небелёная целлюлоза, Жесткость – 80 ед. Каппа	13,0	17,3	58,89	5,87	18,56

Как видно из табл. 1 наибольшее значение белизны получено у лиственной целлюлозы после КЩО, а хвойная целлюлоза с большей жесткостью (80 ед. Каппа) имеет меньшее значение белизны, чем целлюлоза с жесткостью 50 ед. Каппа. Такая же тенденция и у показателя светлота, а цветность хвойных небелёных близка по своим значениям и находится в координатах красно-жёлтого спектра, тогда как у лиственной целлюлозы (после КЩО) оттенок красно-желтого спектра менее интенсивный.

Далее, анализируемые целлюлозы размалывалась на лабораторной мельнице PFI до степени помола 22 °ШР. Из размолотой целлюлозы изготавливались отливки и также, на спектрофотометре определялась белизна и цветность целлюлоз после размола. В табл. 2 приведены полученные в ходе измерения результаты.

Таблица 2. Значения белизны и цветности испытуемых целлюлоз, размолотых до 22 °ШР на лабораторной мельнице PFI целлюлоз

Образец	Степень помола, °ШР	Белизна, %	Светлота, % (L)	Координаты цветности	
				a*	b*
Размолотая целлюлоза					
Сульфатная лиственная целлюлоза после КЩО, Жесткость – 10 ед. Каппа	22,0	38,7	77,78	2,72	16,98
Сульфатная хвойная небелёная целлюлоза, Жесткость – 50 ед. Каппа	22,0	19,4	60,93	6,17	17,89
Сульфатная хвойная небелёная целлюлоза, Жесткость – 80 ед. Каппа	22,0	12,6	52,10	6,90	17,92

Видно (табл. 2), что после размола целлюлоз до 22 °ШР происходит снижение белизны, цветность целлюлоз приобретает более насыщенный оттенок красно-жёлтого спектра за счет выделения остаточного лигнина при механической деструкции целлюлозы. Соотношение значений белизны и цветности испытуемых целлюлоз в неразмолотом состоянии и в размолотом сохраняется.

На рис. 1 представлено изменение белизны целлюлоз после размола. Так белизна неразмолотой сульфатной хвойной небелёной целлюлозы с жесткостью 80 ед. Каппа ниже целлюлозы такого же вида, но с жесткостью 50 ед. каппа на 8,0 %, а размолотой на 6,7 %. Снижение белизны в ходе размола у данного вида целлюлоз получено на уровне 6,0 % (жесткость 50 ед. каппа) и 4,7 % (жесткость, 80 ед. Каппа). У лиственной целлюлозы (жесткость 10 ед. Каппа) снижение белизны в ходе размола составило – почти 7,0 %.

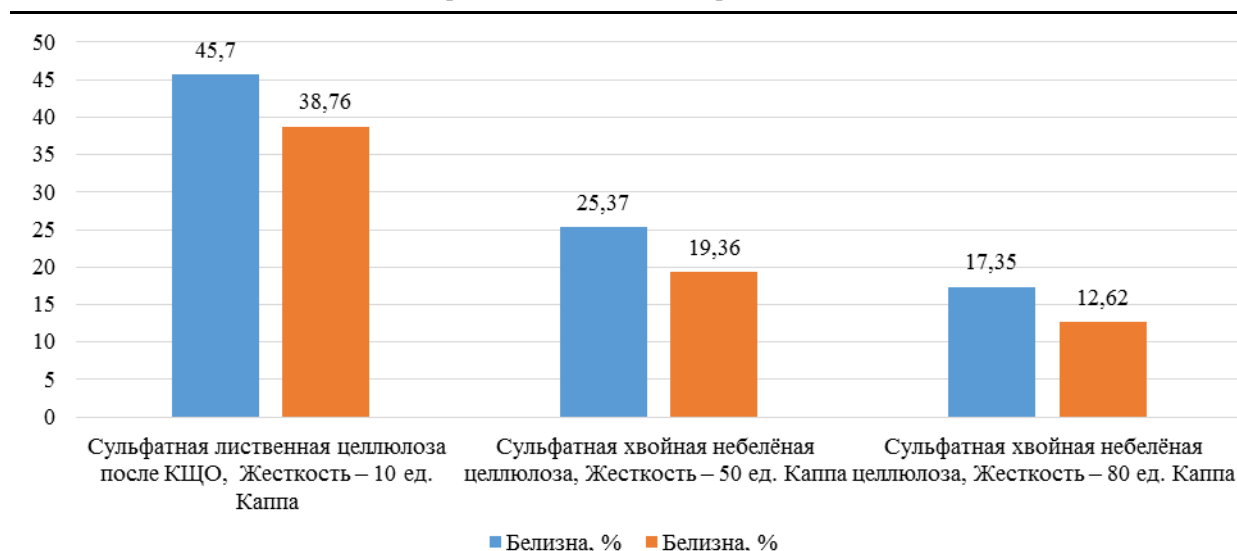


Рис. 1. Белизна, %, целлюлоз разного вида до и после размола до 22 °ШР (PFI)

В дальнейшем, из размолотых на лабораторной мельнице PFI до 22 °ШР целлюлоз были составлены композиции для изготовления отливок крафт бумаги в следующих соотношениях (табл. 3) и на приборе определены показатели белизны, светлоты и цветности.

На рис. 2 представлено изменение белизны целлюлоз после размола в составе различных композиций.

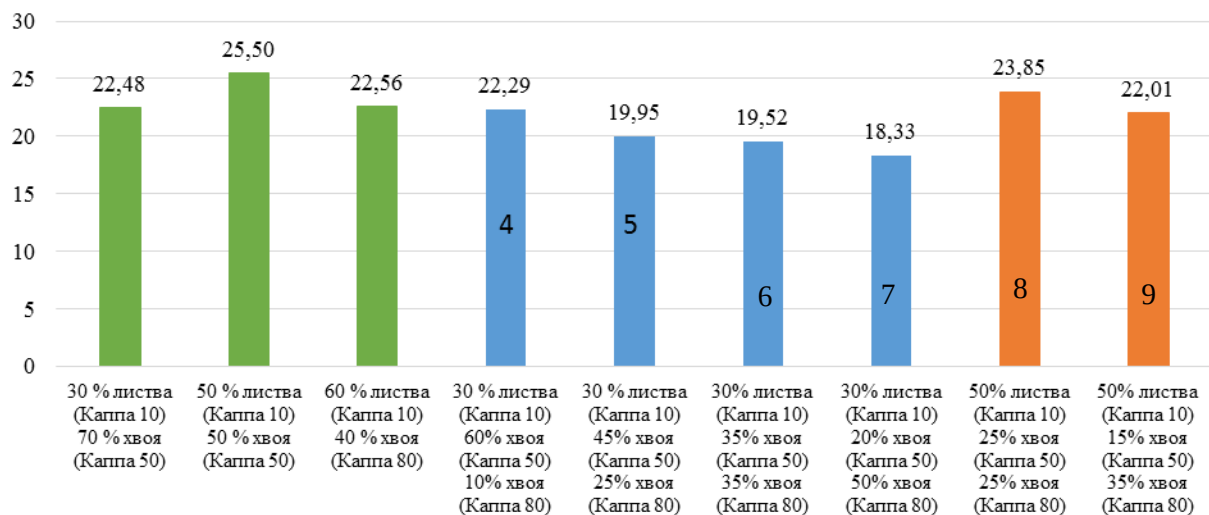


Рис. 2. Белизна, %, целлюлоз разного вида после размола в составе различных композиций

Таблица 3. Белизна и цветность испытуемых целлюлоз, размолотых до 22 °ШР на лабораторной мельнице PFI в составе различных композиций

Образец	Степень помола, °ШР	Белизна, %	Светлота, % (L)	Координаты цветности	
				a*	b*
Целлюлозы в композиции					
30 % листва (K=10) 70 % хвоя (K=50)	22,0	22,5	63,97	6,10	17,22
30 % листва (K=10) 60 % хвоя (K=50) 10 % хвоя (K=80)	22,0	22,3	63,84	5,95	17,32
30 % листва (K=10) 45 % хвоя (K=50) 25 % хвоя (K=80)	22,0	19,9	61,47	6,04	17,67
30 % листва (K=10) 35 % хвоя (K=50) 35 % хвоя (K=80)	22,0	19,5	61,33	5,97	18,08
30 % листва (K=10) 20 % хвоя (K=50) 50 % хвоя (K=80)	22,0	18,3	59,74	6,15	17,91
50 % листва (K=10) 50 % хвоя (K=50)	22,0	25,5	66,86	5,38	17,06
50 % листва (K=10) 25 % хвоя (K=50) 25 % хвоя (K=80)	22,0	23,8	65,62	5,64	17,64
50 % листва (K=10) 15 % хвоя (K=50) 35 % хвоя (K=80)	22,0	22,0	63,96	5,72	18,08
60 % листва (K=10) 40 % хвоя (K=80)	22,0	22,56	64,54	5,46	18,09

Как видно из данных, добавление в композицию лиственной целлюлозы от 30 до 50 % с присутствием хвойной целлюлозы с жесткостью 50 ед. Каппа (столбцы 1 вар. и 2 вар.) несколько увеличивает процент белизны ($\Delta = +3,0$ %), а вовлечение лиственной целлюлозы до 60 % в присутствии хвойной целлюлозы с более высокой жесткостью (80 ед. Каппа – столбец 3 вар.) позволяет выдерживать уровень белизны при композиции 1 варианта.

При композиции в составе 3 видов целлюлоз, где процентное соотношение лиственной целлюлозы постоянно (30 %), а изменение в композиции за счёт увеличения присутствия хвойной целлюлозы с жесткостью 80 ед. Каппа от 10 до 50 % (столбцы вар. 4 – 7) уровень показателя белизны снижается почти на 4,0 %.

При композиции в составе 3 видов целлюлоз, где процентное соотношение лиственной целлюлозы постоянно (50 %), а изменение в композиции за счёт увеличения присутствия хвойной целлюлозы с жесткостью 80 ед. Каппа от 25 до 35 % (столбцы вар. 8 и 9) уровень показателя белизны снижается незначительно – около 2,0 %.

Таким образом было определено, что можно вовлечь большее количество целлюлозы лиственной (после КЩО) – до 60 % в присутствии хвойной небелёной целлюлозы с жесткостью 80 ед. Каппа с выдерживанием уровня белизны крафт-бумаги около 22-23 %.

На следующем этапе были проведены испытания прочностных свойств отобранных целлюлоз, размолотых до 22 °ШР в лабораторных условиях (мельница PFI), в составе различных композиций с присутствием химикатов для внутримассной проклейки в виде бумажных отливок.

Расход химикатов составил: Клей «АКД» – 10,4 тов. кг/т;

Крахмал – 6,7 тов. кг/т;

Силиказоль – 30 тов. кг/т.

На листоотливном аппарате типа «Рапид» были изготовлены отливки упаковочной бумаги массой 70 г/м². После кондиционирования в стандартных условиях при относительной влажности 50±2 % и температуре 23±1 °С отливки были испытаны по физико-механическим показателям в соответствии с ГОСТами. Данные приведены в табл. 4.

При увеличении доли лиственной целлюлозы в композиции от 30 до 50 % с присутствием хвойной небелёной целлюлозы с жесткостью 50 ед. Каппа (вар. 1 и 2) прочностные показатели растяжения изменяются в меньшую сторону, но совсем незначительно. Так, показатель прочности при разрушении меньше всего на 3,8 кН·м/кг, а относительное удлинение осталось на том же уровне. Также, значения показателей абсолютное сопротивление продавливанию, *SCT*, воздухопроницаемость по Гарлею получены без изменений, несколько ниже сопротивление раздиранию и излому, что обусловлено длиной лиственного волокна и увеличением его доли в композиции отливок.

Композиция отливок с постоянной долей лиственной целлюлозы (50 %) в составе 3-х видов целлюлоз с увеличением доли хвойной целлюлозы с жесткостью 80 ед. Каппа (вар. 3 и 4) показала практически идентичные значения по физико-механическим показателям отливок упаковочной бумаги.

Таблица 4. Физико-механические показатели лабораторных отливок упаковочной небелёной крафт-бумаги из целлюлоз разных видов, размолотых до 22 °ШР в составе различных композиций

Наименование показателя	Варианты композиций					Метод испытания
	1	2	3	4	5	
	30 % листва (K=10) 70 % хвоя (K=50)	50 % листва (K=10) 50 % хвоя (K=50)	50 % листва (K=10) 25 % хвоя (K=50) 25 % хвоя (K=80)	50 % листва (K=10) 15 % хвоя (K=50) 35 % хвоя (K=80)	60 % листва (K=10) 40 % хвоя (K=80)	
Масса бумаги площадью 1 м ² , г	73,4	72,9	74,8	74,7	74,8	ISO 536
Поверхностная впитываемость воды (Кобб ₆₀) при одностороннем смачивании, г/м ² лицо/сетка	26,4/ 29,0	23,2/ 25,3	25,8/ 30,1	27,4/ 31,5	23,7/ 28,0	ISO 535
Белизна, % (R ₄₅₇)	22,48	25,50	23,85	22,01	22,56	ISO 2470
Светлота (CIE), %	63,97	66,86	65,62	63,96	64,54	ISO 11475
Координаты цветности (CIE) a*/b*	6,10 / 17,22	5,38 / 17,06	5,64/ 17,64	5,72/ 18,08	5,46/ 18,09	ISO 11475
Воздухопроницаемость по методу Гарлей, с	40,6	40,3	42,9	43,4	43,8	ISO 5636-5
Разрушающее усилие, Н	112	104	106	106	104	ISO 1924-2
Предел прочности на растяжение, кН/м	7,51	6,93	7,08	7,06	6,96	ISO 1924-2
Разрывная длина, км	9,76	9,06	9,04	9,03	8,89	ISO 1924-2
Удлинение, %	2,95	2,94	2,91	2,97	2,89	ISO 1924-2
Показатель прочности при разрушении, кН·м/кг	98,7	94,9	94,5	94,6	92,8	ISO 1924-2
Потребление энергии на разрыв, ТЕА, Дж/м ²	150	139	142	143	138	ISO 1924-2
Индекс ТЕА, Дж/г	1,92	1,79	1,78	1,80	1,73	ISO 1924-2
Сопротивление продавливанию, кПа	510	509	504	506	488	ISO 2758
Индекс абсолютного сопротивления продавливанию, кПа·м ² /кг	6,95	6,98	6,74	6,77	6,52	ISO 2758
Сопротивление раздиранию, мН	648	602	613	612	576	ISO 1974
Индекс сопротивления раздиранию, мН·м ² /кг	8,83	8,25	8,20	8,19	7,70	ISO 1974
Сопротивление сжатию короткого образца (SCT), кН/м	3,00	3,00	3,06	3,03	3,06	ГОСТ Р ISO 9895
Прочность на излом при многократных перегибах в поперечном направлении, ЧДП	1081	951	719	781	862	ГОСТ 13525.2

Вариант композиции 5 в соотношении лиственной целлюлозы 60 % и хвойной целлюлозы 40 % (жесткость 80 ед. Каппа) показал уровень значений физико-механических показателей отливок приблизительно равным варианту 2, где лиственной и хвойной целлюлозы в композиции содержалось 50 %, только хвойная целлюлоза была с жесткостью 50 ед. Каппа.

Уровень значений показателя белизны в композиции бумажных отливок (вар. 1 – 5) с присутствием химикатов и полученных на листоотливном аппарате типа «Рapid» находится в диапазоне от 22 до 25 %, цветность близка по абсолютным значениям. Также, в лабораторных условиях был получен стабильный уровень внутримассной проклейки (по методу Кобба), который составил по лицевой стороне бумажных отливок до 27 г/м^2 , а по сеточной до 32 г/м^2 .

Выводы:

1. По результатам лабораторных экспериментов подтверждено, что уровень белизны целлюлозы ниже у целлюлозы с более высоким уровнем жесткости, а снижение уровня показателя белизны после размола и изменение было более заметно у целлюлозы с меньшей жесткостью.

2. При использовании сульфатной хвойной целлюлозы с жесткостью 80 единиц Каппа в композиции крафт-бумаги расход лиственной сульфатной целлюлозы можно повысить до 50-60 %, при этом белизна крафт-бумаги будет ниже 25 % (при белизне лиственной целлюлозы 45,7 %).

3. Физико-механические показатели отливок крафт-бумаги, полученных в лабораторных условиях, с двух составной композицией, при добавке в сульфатной хвойной целлюлозы с жесткостью 80 единиц Каппа – 40 % и при добавке этого же вида целлюлозы, но с жесткостью 50 единиц Каппа – 50 % получены на одном уровне. Немного снижаются физико-механические показатели отливок упаковочной бумаги при увеличении доли лиственной целлюлозы с 30 до 50 % в присутствии хвойной целлюлозы с жесткостью 50 единиц Каппа в композиции.

4. Вовлечение лиственной целлюлозы в композицию небеленой крафт-бумаги позволяет снизить себестоимость готовой продукции.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ ПРИ ОТБЕЛКЕ СУЛЬФАТНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

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

Представлены лабораторные данные по использованию гидроксида магния вместо гидроксида натрия и белого щелока при отбелке сульфатной лиственной целлюлозы.

USE OF MAGNESIUM HYDROXIDE IN BLEACHING OF HARDWOOD KRAFT PULP

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

Laboratory data on the use of magnesium hydroxide instead of sodium hydroxide and white liquor in the bleaching of hardwood kraft pulp are presented.

В настоящее время при щелочной отбелке целлюлозы кислородом и пероксидов водорода используется гидроксид натрия и белый щелок. В лабораторных условиях был проведен анализ использования гидроксида магния марки «BleachMag» фирмы «Brusite+» вместо гидроксида натрия и белого щелока при отбелке сульфатной лиственной целлюлозы на ступенях КЩО, ЩОП и ЩП. Целлюлозу для опытов отбирали после производственной сульфатной варки из смеси осины (70 %) и березы (30 %) и двуокисных ступеней отбелки. В табл. 1 и 2 представлены результаты показателей целлюлозы после КЩО.

Таблица 1. Результаты отбелки после КЩО

КЩО	Расход, кг/т по Na ₂ O (MgO)	Жесткость, ед. Каппа	Белизна, %	Размол, 10 минут на Jokro		Степень помола 25 °ШР	Зольность, % T=575 °C
				Степень помола, °ШР	Разрывная длина, км	Разрывная длина, км	
Целлюлоза после варки	–	18,4	32,4	16,5	10,6	11,7	1,47
с NaOH	18	9,7	50,7	16,5	11,4	11,9	1,41
с Mg(OH) ₂	18	11,1	46,1	16,5	11,4	12,4	1,53
с белым щелоком	18	9,6	51,1	16,5	11,0	11,4	1,56

Таблица 2. Анализ фильтратов после КЦО

КЦО	Расход, кг/т по Na_2O (MgO)	Фильтрат	
		Взвешенные вещества, г/л	ХПК, мг/л
Целлюлоза после варки	—	0,227	15120
с NaOH	18	0,100	12960
с $\text{Mg}(\text{OH})_2$	18	0,272	8640
с белым щелоком	18	0,204	12960

В табл. 3 представлены результаты отбелки целлюлозы после степени ЦОП. Отбор целлюлозы для отбелки был проведен после степени Д₁.

Таблица 3. Результаты отбелки после ЦОП

ЦОП	Расход, кг/т по Na_2O (MgO)	Зола, % $T=575^\circ\text{C}$	Белизна, %	Разрывная длина, км		Фильтрат	
				Размол, 10 минут Jokro, 19 °ШР	Степень помола 25 °ШР	Взвешенные вещества, г/л	ХПК, мг/л
Целлюлоза после Д ₀	—	0,45	69,8	10,1	12,3	0,062	389
с NaOH	5	0,50	76,6	10,6	12,3	0,066	216
с $\text{Mg}(\text{OH})_2$	5	0,41	73,9	10,1	10,8	0,087	216

В табл. 4 представлены результаты отбелки целлюлозы после степени ЦП. Отбор целлюлозы для отбелки был проведен после степени Д₁.

Таблица 4. Результаты отбелки после ЦП

ЦП	Расход, кг/т по Na_2O	Зола, % $T=575^\circ\text{C}$	Белизна, %	Разрывная длина, км		Фильтрат	
				Размол, 10 минут Jokro, 20°ШР	Степень помола 25°ШР	Взвешенные вещества, г/л	ХПК, мг/л
Целлюлоза после Д ₁	—	0,96	86,4	9,6	9,7	0,123	864
с NaOH	4	0,53	85,7	10,1	10,9	0,083	864
с $\text{Mg}(\text{OH})_2$	4	0,51	85,8	10,3	10,4	0,123	864

Выводы:

1. Замена гидроксида натрия и белого щелока на гидроксид магния в лабораторных условиях при применении на КЦО, ЦОП, ЦП не выявила преимуществ при замене. Наоборот, при использовании на КЦО гидроксида магния снижается белизна и увеличивается жесткость целлюлозы после КЦО по сравнению с применением гидроксида натрия и белого щелока.

2. Применение гидроксида магния вместо гидроксида натрия и белого щелока не выявило увеличения прочностных свойств целлюлозы после ступеней. Небольшое увеличение разрывной длины при помоле 25 °ШР после КЩО с применением гидроксида магния связано с более высокой жесткостью целлюлозы по сравнению с использованием белого щелока и гидроксида натрия.

3. При использовании гидроксида магния в фильтрах после обработки увеличивается содержание взвешенных веществ из-за плохой растворимости в водных растворах по сравнению с применением белого щелока и гидроксида натрия.

4. При использовании гидроксида магния на КЩО плохо растворимые соединения магния будут попадать на выпарку и СРК, что может вызвать затруднения в работе из-за возникновения отложений на оборудовании

Следует отметить, что гидроксид магния плохо растворим в водных растворах, поэтому для лабораторных опытов химикат был предоставлен в виде стабилизированной дисперсии сухостью 65 %, которая в течении некоторого времени отстоялась, плотный осадок осел на дно емкости. Поэтому использование данного продукта требует постоянного перемешивания.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ БУМАЖНОГО ПОЛОТНА ПУТЁМ ИЗМЕРЕНИЯ ЕГО ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ПРОДОЛЬНОМ И ПОПЕРЕЧНОМ НАПРАВЛЕНИЯХ

А.В. Кокшаров, С.А. Якимов, Е.В. Белых

АО «Группа «Илим», Коряжма, Россия

Представлены лабораторные данные по прочностным характеристикам бумажного полотна в продольном и поперечном направлениях. На основании полученных данных был рассчитан угол TSO по ширине полотна.

STUDY OF ANISOTROPY OF PAPER WEB BY MEASURING ITS STRENGTH CHARACTERISTICS IN MACHINE AND CROSS DIRECTIONS

A.V. Koksharov, S.A. Yakimov, E.V. Belyh

Ilim Group, Koryazhma, Russia

Laboratory data on the strength characteristics of paper web in the MD and CD directions are presented. Based on the data obtained, the TSO angle was calculated across the web width.

В лабораторных условиях было исследовано распределение прочностных показателей по ширине полотна офсетной бумаги 60 г/м². Образец бумаги был отобран с наката БДМ, разделен равномерно поперек на 17 частей, в каждой из частей были определены прочностные характеристики бумаги в продольном и поперечном направлениях. Результаты представлены на рис. 1 и 2.

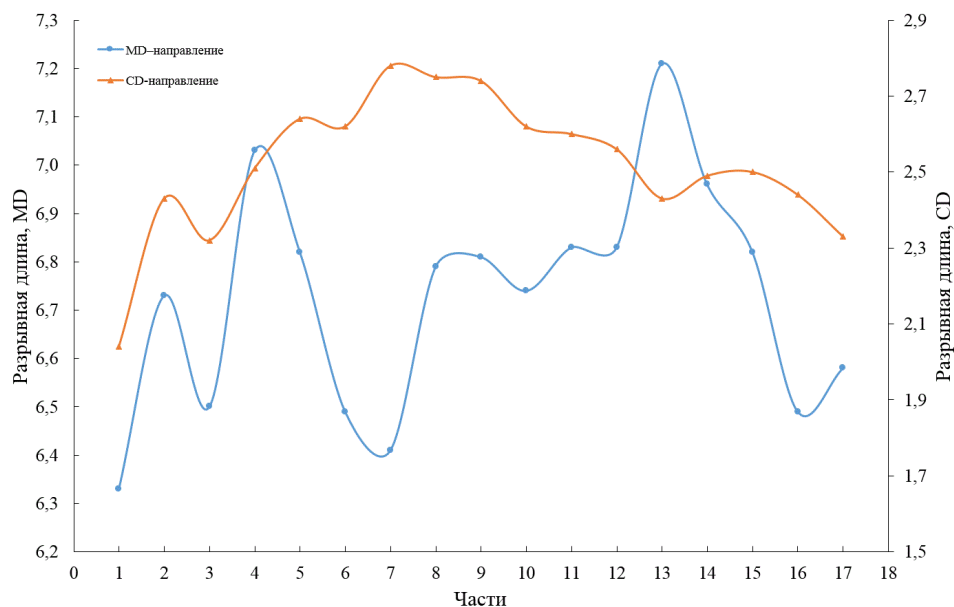


Рис.1. Разрывная длина в продольном и поперечном направлениях

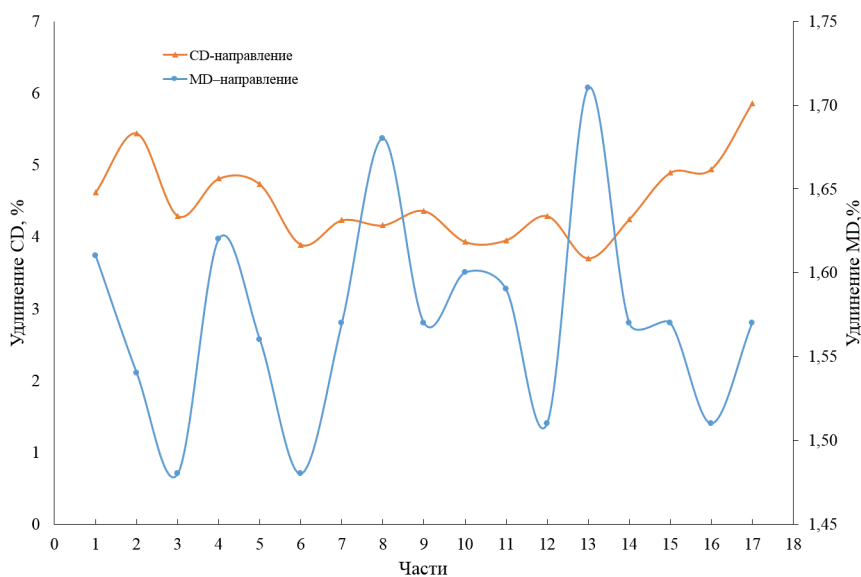


Рис. 2. Удлинение в поперечном и продольном направлениях

В настоящее время на основании анизотропии прочностных характеристик бумажного полотна в продольном и поперечном направлениях с помощью прибора L&W TSO Tester на основании скорости прохождения ультразвукового сигнала определяется угол TSO (угол между максимальной скоростью прохождения сигнала и скоростью в MD направлении [1]. Считается, что скорость прохождения сигнала пропорциональна прочностным характеристикам. Однако угол TSO, определяемый данным прибором, небольшой, в пределах 5-10 градусов, что вызывает сомнения, так как разница в прочностных характеристиках в MD и CD значительна. На основании полученных данных был рассчитан угол TSO в образце отобранной бумаги (рис. 3).

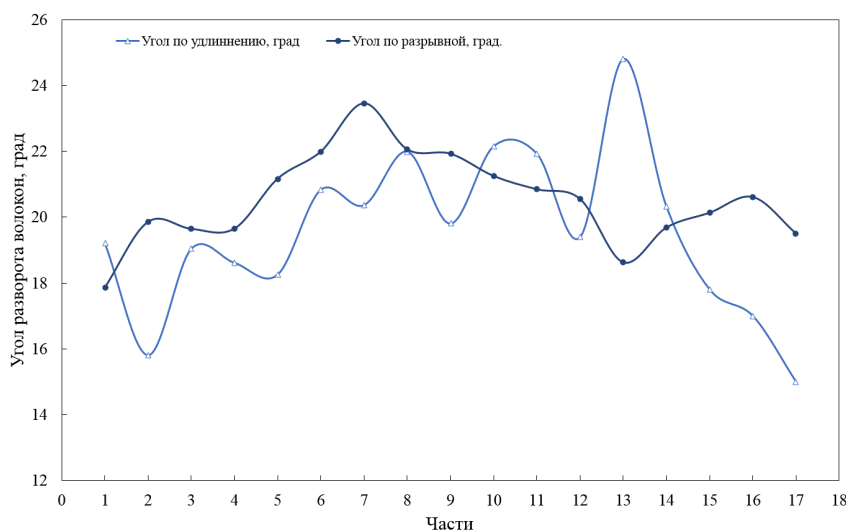


Рис.3. Угол TSO (угол разворота волокон в образце относительно продольного направления), рассчитанный на основании разрывной длины и удлинения

Как видно из рисунка угол TSO, рассчитанный подобным образом, значительно больше, чем по прибору. Как видно из рисунка, угол отклонения волокон в середине полотна больше, чем по краям, что свидетельствует о большей скорости потока на сеточном столе в центре.

Выводы:

1. Максимальная разрывная длина в MD направлении в 3-6 и 12-15 части полотна.
2. Максимальное удлинение в CD направлении по краям полотна.
3. Измеряя прочностные характеристики полотна по ширине можно оценить угол TSO, не применяя ультразвукового оборудования.

Список литературы

1. Lindblad G., Furst T. The Ultrasonic Measuring Technology on Paper and Board. Lorentzen&Wettre, Elanders Tofters AB, 2001. 100 p.

ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОСТИ СУЛЬФАТНОЙ ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ЕЁ ВЫХОД

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

Представлены лабораторные данные по влиянию жесткости сульфатной хвойной целлюлозы на её выход в диапазоне от 8 до 113 единиц Каппа.

THE INFLUENCE OF KAPPA NUMBER OF SOFTWOOD KRAFT PULP ON ITS YIELD

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

Laboratory data on the effect of the degree of delignification of softwood kraft pulp on its yield in the range from 8 to 113 Kappa number are presented.

В настоящее время основными породами для варки хвойной сульфатной целлюлозы на европейском севере Российской Федерации являются сосна и ель. В производственных условиях в зависимости от требований заказчика и производственных условий, хвойная целлюлоза варится до степени делигнификации от 25-30 единиц Каппа (целлюлоза для отбелки и фиброцемента) до 100-110 единиц Каппа (для картона). В данной работе на основании большого количества лабораторных варок из смеси еловой и сосновой щепы (80:20) было исследовано влияние жесткости сульфатной целлюлозы в диапазоне от 8 до 113 единиц Каппа на выход целлюлозы. Была использована нормальная фракция производственной щепы. Жесткость целлюлозы регулировалась расходом белого щелока.

На рис. 1 представлены зависимости выхода хвойной сульфатной целлюлозы от её жесткости.

Для диапазона жесткостей от 40 до 113 единиц Каппа можно пользоваться линейной зависимостью

$$Y = 0,1453X + 43,394;$$

для диапазона жесткостей от 8 до 40 единиц Каппа можно пользоваться линейной зависимостью

$$Y = 0,4079X + 32,905,$$

где X – жесткость целлюлозы, Y – выход целлюлозы

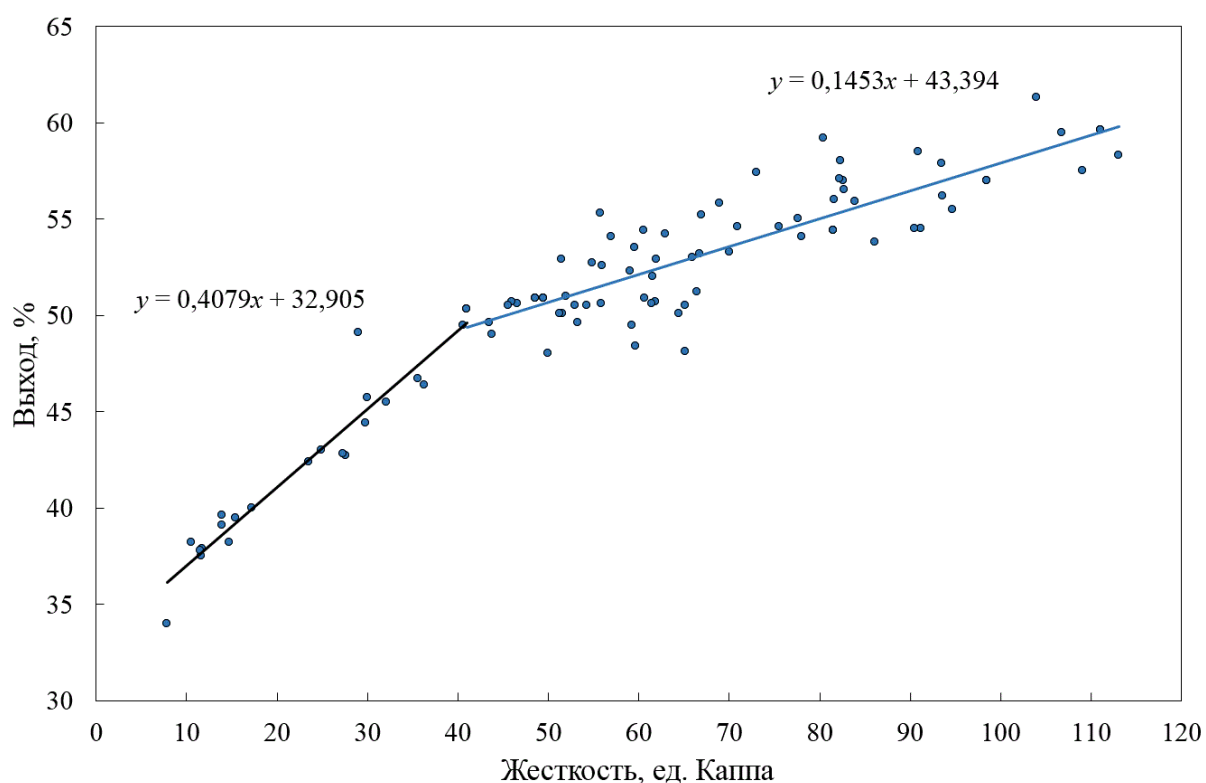


Рис.1. Выход сульфатной хвойной целлюлозы от жесткости

Данные зависимости можно использовать для оценки производительности варочного процесса в производственных условиях, так как лабораторные исследования также показали, что зависимости выхода от жесткости для еловой и сосновой хвойной целлюлоз различаются незначительно, тем более что плотности еловой и сосновой древесины близки.

ВЛИЯНИЕ СРОКА ХРАНЕНИЯ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ В ВИДЕ БАЛАНСОВ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА СУЛЬФАТНОЙ ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

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

Представлены данные лабораторных исследований по влиянию хранения хвойной древесины в виде балансов на влажность и содержание смолы в древесине, и на показатели небеленой сульфатной хвойной целлюлозы, полученной из этой древесины. Установлены закономерности изменения свойств целлюлозы в зависимости от продолжительности хранения.

INFLUENCE OF THE STORAGE PERIOD OF SOFTWOOD LOGS ON THE COMPOZUTION AND PROPERTIES OF SOFTWOOD KRAFT PULP

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

The data of laboratory studies on the effect of storage of softwood logs on the moisture and resin content in wood, and on the indices of unbleached softwood kraft pulp obtained from this wood are presented. The patterns of change in the properties of pulp depending on the duration of storage are established.

В настоящее время основными породами для варки хвойной сульфатной целлюлозы на европейском севере Российской Федерации являются сосна и ель. В производственных условиях хвойная древесина хранится в виде балансов или щепы от 1 до 15 месяцев. В данной лабораторной работе было исследовано влияние хранения древесины сосны и ели на производственной площадке в виде балансов на физико-механические показатели сульфатной целлюлозы. Была срублена свежая древесина диаметром 15-20 см, раз в месяц отрезались диски толщиной 25 мм, вручную разделялись на щепу толщиной 3-4 мм. Варку проводили в лабораторном автоклаве при расходе белого щелока 18,5 % и температуре 168 °С. В табл. 1 и 2 представлены показатели щепы и целлюлозы в зависимости от срока хранения древесины.

Таблица 1. Показатели сосновой древесины и сульфатной целлюлозы из сосны и ели от срока хранения

дата	Древесина		Целлюлоза					
	Влажность, %	Смола, %	Число Каппа	Выход, %	Непровар, %	Смола, %	Белизна, %	Разрывная длина, км
Сосна								
Декабрь 24	58,6	3,68	56,5	50,0	1,89	0,18	15,8	11,2
Январь 25	56,4	3,41	58,9	50,4	4,30	0,14	16,1	11,3
Февраль 25	56,6	3,38	50,1	46,7	1,80	0,13	17,1	11,0
Март 25	51,5	3,34	49,7	45,7	1,21	0,10	16,1	10,8
Апрель 25	54,9	3,97	47,0	47,9	0,39	0,15	17,3	11,3
Май 25	54,3	4,06	42,3	47,6	0,99	0,12	18,1	11,2
Июнь 25	51,1	3,48	52,5	48,0	1,15	0,16	16,5	11,1
Ель								
Декабрь 24	45,3	1,14	54,2	53,3	3,7	0,21	16,3	11,5
Январь 25	39,0	0,96	58,8	54,2	9,6	0,21	16,0	11,3
Февраль 25	39,5	0,85	54,9	55,7	7,4	0,20	16,0	11,6
Март 25	35,8	0,83	50,0	49,0	2,71	0,20	16,4	11,0
Апрель 25	36,0	1,17	47,4	49,7	1,91	0,18	17,2	11,7
Май 25	34,8	1,22	41,2	49,7	4,18	0,16	18,2	11,3
Июнь 25	26,2	1,14	55,0	49,4	2,47	0,21	17,0	11,2

Выводы:

1. Влажность только что срубленной сосновой древесины выше, чем влажность только что срубленной еловой древесины.
2. В производственных условиях еловая древесины сохнет быстрее, чем сосновая древесина.
3. Содержание смолы в сосновой древесине значительно выше, чем в еловой древесине. При хранении еловой и сосновой древесины в течение 6 месяцев в виде балансов содержание смолы не снизилось.
4. Содержание смолы в небеленой хвойной целлюлозе низкое, причем в сосновой целлюлозе содержание смолы, примерно, на 0,05 % ниже, чем в еловой, несмотря на то, что в сосновой древесине содержание смолы было значительно выше, чем в еловой.
5. Хранение хвойной древесины в виде балансов не повлияло на снижение разрывной длины хвойной целлюлозы.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ НА ХИМИЧЕСКУЮ ЧИСТОТУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛЁНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

О.С. Анисимова, Е.Ю. Демьянцева, М.С. Мельничук, В.К. Дубовый

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

В работе изучено влияние последовательной водно-щелочной обработки на химическую чистоту и прочностные свойства белёной сульфатной целлюлозы. Обработка при 20–40 °С и концентрациях NaOH 2-10 % повысила содержание α -целлюлозы и степень полимеризации на 10-15 %, увеличила прочность на разрыв на 15-25 % и модуль упругости на 10-15 %, сохранив пластичность волокон. Способ показал высокую эффективность для получения целлюлозы с улучшенными механическими характеристиками, расширяя её применение в производстве функциональных материалов.

INFLUENCE OF ALKALINE TREATMENT ON CHEMICAL PURITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF BLEACHED KRAFT PULP

O.S. Anisimova, E.Yu. Demyantseva, M.S. Melnichuk, V.K. Dubovy

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia

The work studies the effect of sequential aqueous-alkaline treatment on chemical purity and strength properties of bleached kraft pulp. Treatment at 20-40 °C and NaOH concentrations of 2-10 % increased the content of α -cellulose and the degree of polymerization by 10-15 %, increased tensile strength by 15-25 % and elastic modulus by 10-15 %, while maintaining the plasticity of the fibers. The method has shown high efficiency for obtaining cellulose with improved mechanical characteristics, expanding its application in the production of functional materials.

Современная мировая практика получения целлюлозы высокой химической чистоты представляет собой комплекс последовательных технологических этапов, включающих подготовку исходного сырья, предгидролиз, варку (делигнификацию) и отбелку, в состав которой входит одна из ключевых стадий – холодное или горячее облагораживание. Полученный таким образом продукт обладает высокой пригодностью для глубокой химической переработки, в частности для синтеза нитроцеллюлозы, гидрат-целлюлозных и углеродных волокон. Основной технологической задачей при производстве целлюлозы, предназначенной для химической переработки, является максимальное сохранение α -целлюлозы – высокомолекулярной фракции целлюлозы, при одновременном полном удалении сопут-

ствующих компонентов, таких как лигнин, низкомолекулярные фракции целлюлозы, смолы и минеральные примеси.

Целью облагораживания целлюлозы является улучшение её химических и физико-механических свойств, обеспечивающих соответствие материала требованиям целевого применения. В рамках настоящего исследования изучено влияние щелочной обработки на содержание α -целлюлозы, а также на структурные и физико-химические характеристики целлюлозного волокнистого полуфабриката, включающие степень полимеризации (СП), индекс кристалличности и спектральные показатели. Особое внимание уделялось проверке стабильности результатов на различных партиях сырья и оценке потенциала масштабирования технологии.

В исследовании использовались образцы белёной сульфатной лиственной и хвойной целлюлозы. Степень полимеризации определялась по вязкости растворов в кадоксене с применением капиллярного вискозиметра с диаметром капилляра 0,73 мм. ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201, а индекс кристалличности рассчитывался согласно методике [1]. Основные методы обработки включали предварительную водную обработку целлюлозы и щелочную обработку растворами гидроксида натрия при концентрациях 2...10 % и температуре 20...40 °С.

Исходная степень полимеризации составляла 1300 для хвойной и 1030 для лиственной целлюлозы, при этом индекс кристалличности достигал 32 % и 28 % соответственно. Последовательное применение водного предгидролиза и щелочной обработки способствовало повышению степени полимеризации и содержания α -целлюлозы на 10–15 %, что свидетельствует о высокой эффективности предложенного водно-щелочного метода для получения целлюлозы высокой степени чистоты. Применение обработки при относительно низких температурах способствует сохранению структурной целостности целлюлозных волокон, минимизирует термическое разрушение макромолекул, что положительно отражается на механических свойствах материала.

В результате такой обработки было зафиксировано увеличение прочности на разрыв на 15...25 % по сравнению с исходным товарным полуфабрикатом, что обусловлено сохранением высокой степени полимеризации и индекса кристалличности. При концентрациях щелочи выше 12 % наблюдается резкое увеличение степени набухания волокон, что приводит к снижению прочности вследствие разрушения кристаллической структуры. Максимальные прочностные характеристики достигаются при концентрациях NaOH в диапазоне 8–10 %, обеспечивающих оптимальный баланс

между эффективным удалением примесей и сохранением структурной целостности целлюлозы.

Дополнительно установлено, что модуль упругости волокон увеличивается на 10...15 %, что свидетельствует о повышении жесткости и устойчивости структуры. При этом удлинение при разрыве сохраняется на уровне 3...5 %, что указывает на сохранение пластичности и снижение хрупкости материала. Эти показатели имеют важное значение для дальнейшего использования целлюлозы в производстве функциональных волокон.

Таким образом, описанный вид обработки может применяться не только как одна из стадий многоэтапного процесса облагораживания целлюлозы, но и как самостоятельная предобработка в различных технологических схемах. Это позволяет получать целлюлозу с улучшенными механическими свойствами, что существенно расширяет возможности её применения в производстве высокотехнологичных материалов.

Список литературы

1. Fiskari J., Derkacheva O., Kulomaa T., Sukhov D. Quick non-destructive analysis of lignin condensation and precipitation by FTIR // Cellulose Chemistry and Technology. 2016. № 50(2). pp. 213–217.

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАРТОНА, ОБРАБОТАННОГО АНТИПИРЕНАМИ

К.И. Балыбердин¹, М.Е. Романов², Я.В. Казаков¹

¹Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

²ООО «БКТ-Сервис», Санкт-Петербург, Россия

Представлены результаты исследования деформационных свойств картона из первичного и вторичного волокна, обработанных антипиреном на основе водорастворимой соли полифосфорной кислоты. Обнаружено, что при установленном снижении жесткости картона после обработки, антипирен не проявляет свойств структурного модификатора и может быть применен для обработки картона, без существенных потерь его механической прочности.

DEFORMATION PROPERTIES OF PAPERBOARD TREATED BY ANTIPYRENE

K.I. Balyberdin¹, M.E. Romanov², Y.V. Kazakov¹

¹Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

²BKT-Service LLC, Saint Peterburg, Russia

The results of a study of the deformation properties of cardboard made from primary and secondary fiber treated with a fire retardant based on a water-soluble salt of polyphosphoric acid are presented. It was found that with the established decrease in cardboard stiffness after processing, the fire retardant does not exhibit the properties of a structural modifier and can be used for processing cardboard without significant losses in its mechanical strength.

Картон, пожалуй, самый распространённый упаковочный материал, который используется в современной упаковке, он доступен, обладает лёгкостью, высокой прочностью и способностью к переработке. Однако, одним из ключевых недостатков картона – его горючесть, которая представляет опасность в ряде промышленных, складских и бытовых условий. Для повышения пожаробезопасности картона и материалов на его основе, используются специальные добавки – антипирены, которые замедляют процесс возгорания и снижают риск распространения огня [1,2].

Вместе с тем, добавка антипирена может влиять на прочностные свойства картона, включая деформационные характеристики. В данном исследовании было изучено влияние пропитки картона антипиреном на основные механические свойства картона.

Для исследований был выбран картон-лайнер отечественного производства: из макулатуры – тестлайнер 155 г/м² и из первичных волокон –

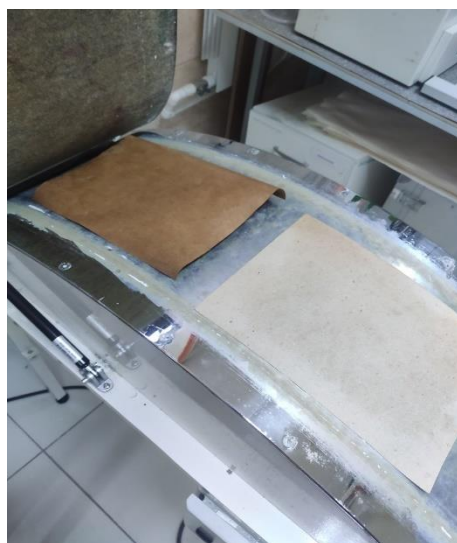
крафтлайнер и 135 г/м^2 . Картон был нарезан на образцы размерами 293 ± 5 и 205 ± 2 мм (площадь образцов составила $\approx 0,06 \text{ м}^2$). В качестве антипирена использовали состав на основе водорастворимой полифосфорной кислоты и аммиака.

Полифосфорная кислота (ПФК) при нагревании обладает способностью образовывать защитный угольный слой, который замедляет процесс горения и распространения пламени по поверхности [2,3]. Для поверхностной пропитки использовали 20 %-й раствор антипирена с расчетным расходом 10 % от массы а.с.в. Контроль расхода проводили по массе листа до и после сушки.

Антипирен в виде 20 %-го раствора наносили на поверхность образцов с помощью кисти, рис. 1, а. Сушка образцов производилась на лабораторной сушилке с регулируемой температурой в течение 15...20 минут при температуре $92 \dots 95^\circ\text{C}$, рис.1, б. Картон при сушке прижимался к греющей поверхности с помощью натянутого сукна для минимизации усадки картона в процессе сушки. После сушки следов коробления не наблюдалось.



а



б

Рис. 1. Процесс поверхностной обработки картона:
а – нанесение кистью; б – сушка на лабораторной сушилке

У исходных и обработанных образцов были определены целевые характеристики огнестойкости, а также прочностные и деформационные свойства для контроля сохранения уровня прочности картона. Для получения воспроизводимых результатов перед испытанием производилось кондиционирование образцов в стандартных условиях (относительная влажность воздуха $(50 \pm 2) \%$, температура $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$).

Оценка огнестойкости образцов картона, пропитанных антипиреном, производилась согласно ГОСТ Р 50810-95 [4]. Результаты приведены в табл.1.

Таблица 1. Результаты испытаний картона-лайнера на огнестойкость

Характеристика	До обработки		После обработки	
	Тест-лайнер	Крафт-лайнер	Тест-лайнер	Крафт-лайнер
Минимальное время воспламенения, с	3,0	3,5	11,0	4,5
Время остаточного горения, с	45	50	65	35
Средняя длина обугливания, мм	–	–	175	165

Исходя из визуальных наблюдений и полученных результатов, можно сказать, что обработка картона антипиреном на основе водорастворимой соли полифосфорной кислоты и аммиака заметно повышает огнестойкость, без влияния на внешний вид картона. Контрольные образцы картона при прямом воздействии пламени почти сразу воспламеняются и быстро сгорают. В то время как образцы, прошедшие обработку антипиреном, показали измеримую длину обугливания и видимое снижение распространения пламени по поверхности картона.

В процессе обработки картона антипиреном последовательно производятся операции увлажнения и сушки. Для картона, изготовленного из целлюлозных волокон, обладающих гидрофильностью, такие операции обычно приводят к изменению структуры и уровня механических свойств. Для количественной оценки влияния процедуры пропитки антипиреном на прочностные характеристики картона, были выполнены основные физико-механические испытания, характеризующие механическую прочность картона. Параллельно с основным опытом, был проведен холостой (раствор антипирена был заменен водой) для оценки влияния самой операции увлажнения и последующей сушки.

На рис. 2 представлены графики зависимости «нагрузка-удлинение», для исследованных образцов, полученные при испытании на растяжение и обработанных по методике Комарова-Казакова [5].

Выбранные для исследования тароупаковочные материалы изначально обладают разным уровнем прочности уже в исходном состоянии. Тестлайнер (ТЛ), как материал из вторичного волокна, прошедшего несколько циклов переработки, по сравнению с крафтлайнером (КЛ) – материалом из первичного волокна, закономерно обладает пониженным уров-

нем прочности, жесткости и растяжимости, как в машинном (MD), рис.2, *а*, так и в поперечном машинному (CD) направлении, рис.1, *б*, кривые 1 и 4.

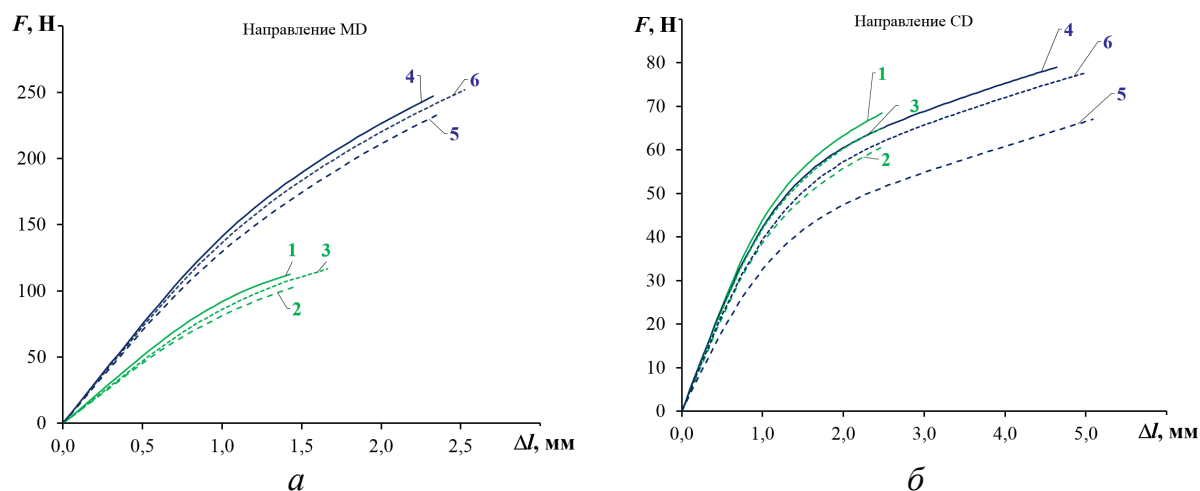


Рис. 2. Зависимости «нагрузка-удлинение» для исследованных образцов:
а – направление MD; *б* – направление CD

— 1 - Тестлайнер до пропитки	— 4 - Крафт-лайнер до пропитки
- - 2 - Тестлайнер после пропитки	- - 5 - Крафт-лайнер после пропитки
... 3 - Тестлайнер после пропитки водой	... 6 - Крафт-лайнер после пропитки водой

Влияние пропитки картона водой и раствором антипирена, и последующей сушки имеет схожий характер. При обработке только водой (холостой опыт) кривые нагружения (3 и 5 на рис.1) проходят несколько ниже у всех образцов, то есть несколько снижается жесткость при растяжении картона. При это несколько возрастает растяжимость материала, о чем свидетельствует увеличение деформации разрушения. При пропитке раствором антипирена в структуру лайнера вводится химикат, обычно не использующийся в технологии картона, что отражается на прочности межволоконных связей, и кривые нагружения для всех образцов проходят ниже. При этом для образцов в машинном направлении растяжимость понижается по сравнению с холостым опытом. Для образцов, испытанных в поперечном направлении, различия в ходе кривых проявляются сильнее, чем для образцов, испытанных в машинном направлении, что подтверждает влияние введенного химиката на прочность межволоконных сил связи.

Результаты измерения физических, прочностных и деформационных характеристик испытанных образцов тестлайнера (ТЛ) 155 г/м² и крафтлайнера (КЛ) 135 г/м² представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты измерения ключевых характеристик картона лайнера

Характеристика	MD/ CD	до обработки		после обработки		холостая проба	
		ТЛ	КЛ	ТЛ	КЛ	ТЛ	КЛ
Толщина, δ , мкм	–	248	205	267	219	246	203
Плотность, ρ , г/см ³	–	0,63	0,65	0,61	0,66	0,66	0,71
$P_{абс}$, кПа	–	294	682	309	628	292	662
RCT, Н	CD	294	236	346	240	267	207
Разрывная длина, L , м	MD	4750	12200	4100	11000	4900	12450
	CD	2900	3930	2500	3200	2700	3800
Жесткость, S_t , кН/м	MD	680	1000	610	940	630	970
	CD	320	330	290	250	310	300
Разрушающее напряжение, σ_p , МПа	MD	30,1	82,5	25,3	73,6	30,1	84,2
	CD	18,3	25,3	15,2	20,9	16,9	25,8
Деформация разрушения, ϵ_p , %	MD	1,43	2,33	1,45	2,38	1,66	2,53
	CD	2,47	4,64	2,46	5,09	2,49	4,98
Работа разрушения, A_p , мДж	MD	90	330	82	315	110	367
	CD	107	255	93	232	103	269
Модуль упругости, E_1 , МПа	MD	2730	5030	2250	4430	2430	4890
	CD	1300	1570	1090	1190	1200	1510
Модуль упругости, E_2 , МПа	MD	1060	2090	1060	1860	870	1890
	CD	270	180	240	170	220	180

Изначально крафт-лайнер, несмотря на более низкую массу 1 м², до пропитки обладает более высоким уровнем прочностных и деформационных свойств по сравнению с тестлайнером. После обработки (пропитка и сушка) антипиреном у картона увеличивается толщина, и, за счет введения химиката, вносятся поправки в величину плотности.

Сравнительный анализ показывает, что тестлайнер более чувствителен к воздействию пропитывающих веществ, особенно воды, тогда как крафтлайнер проявляет большую устойчивость к таким изменениям.

К стандартным показателям прочности картона-лайнера относятся сопротивление продавливанию и сопротивление сжатию кольца RCT_{CD} . У тестлайнера пропитка практически не отражается на величине сопротивления продавливанию, тогда как для крафтлайнера наблюдается снижение с 680 до 630 кПа, а в холостом опыте – до 660 кПа. Видимо, многократные

циклы сушки-увлажнения макулатурного волокна привели к «привыканию» структуры картона к этим процессам, вводимые химикаты компенсируют ухудшение свойств волокна.

У картона, обработанного антипиреном сопротивление сжатию RCT_{CD} даже несколько, возросло по сравнению с контрольными образцами с 294 до 346 Н у тестлайнера и с 236 до 240 Н у крафтлайнера. При этом у образцов, обработанных обычной водой и прошедших цикл повторной сушки, сопротивление сжатию значительно снизилось (267 против 294 и 207 против 236 Н).

Жесткость, упругость и деформативность при растяжении у всех образцов, подвергнутых обработке антипиреном и водой, снижается, что является нормой т.к. материал подвергался повторному процессу высушивания, при этом растяжимость материала повышается.

По результатам исследования можно сделать вывод, что полученные данные о механических свойствах картона, обработанного антипиреном, свидетельствуют о том, что используемый состав антипирена не является структурным модификатором и может быть применен для обработки картона, без существенных потерь его механической прочности.

Список литературы

1. Анцупов Е.В., Родивилов С.М. Антипирены для пористых материалов // Пожаровзрывобезопасность. 2011. № 10. С. 25–31.
2. Wang N., Liu Y., Liu Y., et al. Properties and mechanisms of different guanidine flame retardant wood pulp paper // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2017. Vol. 128. P. 224–231. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.10.007
3. Антипирены и их роль в обеспечении огнестойкости строительных материалов [Электронный ресурс] // Статья на сайте Stroy-zashita.ru. URL: <https://stroy-zashita.ru/blog/antipiren> (дата обращения: 03.04.2025).
4. ГОСТ Р 50810–95. Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация. Введ. 1996-01-01. М.: Госстандарт России, 1995. 10 с.
5. Комаров В.И., Казаков Я.В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки // Лесной вестник МГУЛ. 2000. № 3 (12). С.52–62.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ

А.Ю. Вититнев, Н.В. Каретникова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

В настоящей работе представлены предварительные результаты исследований, направленных на повышение эффективности использования термомеханической древесной массы для получения композиционных листовых материалов.

OBTAINING COMPOSITE MATERIALS FROM THERMOMECHANICAL WOOD PULP

A.Yu. Vititnev, N.V. Karetnikova

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

This paper presents preliminary results of studies aimed at increasing the efficiency of using thermomechanical wood pulp to produce composite sheet materials.

В нашей стране и по всему миру осуществляется массовый выпуск различных видов листовых композиционных материалов (бумага, картон, древесноволокнистые плиты), которые находят свое применение во многих отраслях промышленности. Основой такой продукции являются волокнистые полуфабрикаты, получаемые из растительного сырья. В зависимости от вида продукции и требуемых свойств, при производстве используются волокнистые полуфабрикаты (целлюлоза, ХММ, ХТММ, ТММ и др.). Термомеханическая древесная масса (ТММ) – волокнистый полуфабрикат высокого выхода (93-97 %), получаемый из щепы при ее предварительной кратковременной (3-5 минут) термогидролитической обработке (120-170 °С) с последующим размолом преимущественно в дисковых мельницах в одну или две ступени [1].

Термомеханическая масса является относительно дешевым и очень распространенным волокнистым полуфабрикатом, входящим, как в композицию многих видов бумаги и картона (коробочного, переплетного и др.), так и является основой для производства древесноволокнистых плит [1,2]. Использование в композиции ТММ, позволяет не только экономить более качественный полуфабрикат (целлюлозу), снижая стоимость готовой продукции, но и улучшить ее печатные свойства, повысить непрозрачность, гладкость, пухлость и жесткость [1]. Исходным сырьем для получения ТММ, преимущественно являются вторичные ресурсы (отходы лесопиле-

ния и деревообработки, некондиционная древесина), что позволяет в процессе ее производства наиболее полно использовать древесное сырье, не используя химической его обработки, исключая опасные выбросы в атмосферу и загрязнение окружающей среды [1,2].

К недостаткам термомеханической массы следует отнести ее низкую механическую прочность и неустойчивость свойств при хранении и воздействии на нее света, тепла и влаги, значительное содержание лигнина (до 28 %), что ограничивает самостоятельное использование для производства картона и бумаги [1]. Процессы предварительной обработки и подготовки волокнистого полуфабриката при размоле, а также условия сушки и прессования, являются важнейшими этапами, определяющими качественные показатели ТММ и готовой продукции из нее [1-3].

В качестве сырья использовали древесное волокно после первичного размола технологической щепы на дефибраторе RT-50, полученное термомеханическим способом из вторичных ресурсов (отходов лесопиления) смешанного хвойного породного состава (99 ± 1) % преимущественно из сосны. Сырье получали на заводе по производству древесноволокнистых плит предприятия ООО «Демьяновский завод ДВП», Кировская область.

На базе кафедры МАПТ СибГУ им. М.Ф. Решетнева производился последующий процесс рафинирования дефибраторного волокна (степень помола 13ДС (6-7°ШР) на второй ступени размола в полупромышленной дисковой мельнице при низкой концентрации волокнистой массы 2,8 %, рабочем зазоре между размалывающими дисками 0,1 мм, при всех прочих равных условиях производства ДВП мокрым способом. Подготовка волокнистого полуфабриката на второй ступени размола осуществлялась при использовании инновационной размольной гарнитуры фибриллирующего воздействия [2]. С целью сравнения эффективности инновационной размольной гарнитуры и традиционно используемой на второй ступени размола действующего производства ДВП, использовался волокнистый полуфабрикат, полученный при аналогичных режимах процесса размола в промышленных условиях.

Для установления возможности использования волокнистого полуфабриката ТММ в качестве сырья для получения картона, влияния условий сушки и прессования, изготавливались отливки (без дополнительных связующих и проклеивающих компонентов) при различной температуре, производилась последующая оценка их физико-механических показателей по общепринятым стандартам [4,5].

При изготовлении картона (170 г/м^2) использовался волокнистый полуфабрикат после второй ступени размола на полупромышленной дисковой мельнице с инновационной размольной гарнитурой (степень помола 25ДС (10 °ШР) и полуфабрикат, полученный на второй ступени размола на промышленной дисковой мельнице (рафинатор) с традиционной гарнитурой (степень помола 20ДС (8,5-9 °ШР)), при одинаковых технологических режимах процесса. Сушка и прессование картонных отливок осуществлялась в лабораторном горячем прессе при удельном давлении прессования 0,6 МПа, время прессования 2,4 минуты, при всех прочих равных условиях.

В исследованиях, проведенных ранее [2], установлено, что использование размольной гарнитуры фибриллирующего воздействия при подготовке волокнистого полуфабриката по сравнению с традиционной гарнитурой, обеспечивает улучшение качественных характеристик волокнистого полуфабриката и его фракционного состава, что позволяет повысить физико-механические свойства древесноволокнистых плит.

На рис. 1 представлены зависимости основных физико-механических свойств картона из ТММ при использовании различных видов гарнитур от температуры сушки.

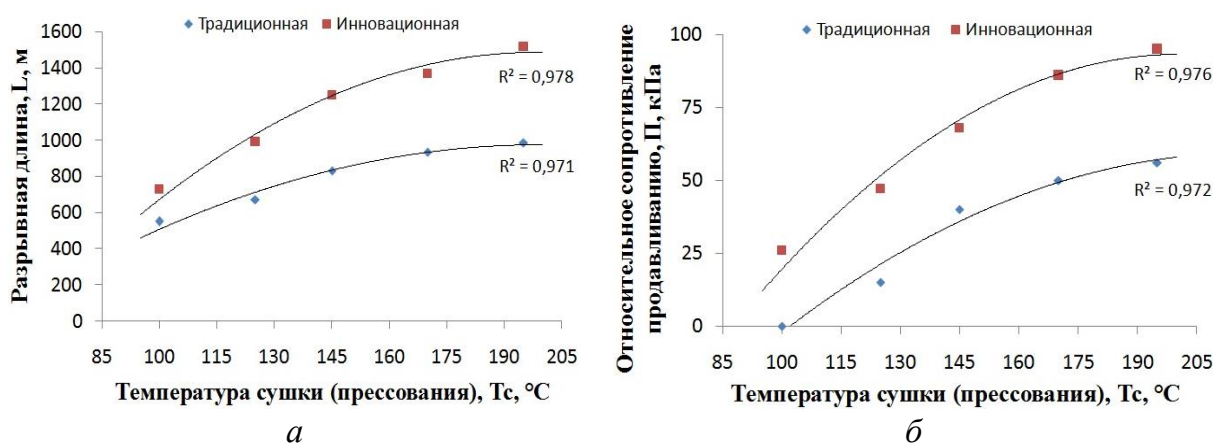


Рис. 1. Влияние температуры сушки (прессования) картона из ТММ при использовании различных видов размольных гарнитур на его физико-механические свойства: а – разрывная длина; б – относительное сопротивление продавливанию

Анализ зависимостей на рис. 1, позволяет сказать, что показатели качества волокнистого полуфабриката и температура сушки оказывают значительное влияние на физико-механические свойства получаемого картона. Стоит отметить, что улучшение размерно-качественных характеристик волокнистого полуфабриката при использовании размольной гарнитуры фибриллирующего воздействия в сравнении с традиционной гарнитурой

позволяет повысить показатели разрывной длины картона на 30-50 % и относительное сопротивление продавливанию до 70 %. При увеличении температуры сушки (прессования) до 150 °С значительно повышаются физико-механические свойства картона на 50-75 %, что обусловлено пластификацией полимерных соединений на поверхности волокон при нагреве, в частности содержащегося лигнина, переходом в вязко-текучее состояние, обеспечивая увеличение силы сцепления, сближение волокон, повышение прочности листового материала [3]. При дальнейшем увеличении температуры сушки до 195 °С прочностные свойства картона повышаются в среднем на 10-20 %. Тенденция изменения физико-механических свойств картона при использовании различных гарнитур аналогична, однако более выраженный эффект наблюдается для волокнистого полуфабриката, полученного при использовании размольной гарнитуры фибриллирующего воздействия.

Таким образом, полученные результаты предварительных экспериментальных исследований свидетельствуют, что эффективное воздействие размольной гарнитуры при подготовке волокнистого полуфабриката, а также условия сушки полотна при повышении температуры в пределах 150-190 °С, могут обеспечить возможность увеличения доли использования термомеханической массы с относительно низкой степенью разработки волокон в составе композиции для производства упаковочных видов картона, при экономии высококачественных полуфабрикатов и энергоресурсов.

Список литературы

1. Шамко В.Е. Полуфабрикаты высокого выхода. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 319 с.
2. Вититнев А.Ю., Алашкевич Ю.Д., Чистова Н.Г., Марченко Р.А., Матугулина В.Н. Исследование физико-механических свойств древесноволокнистых материалов // Химия растительного сырья. 2020. № 4. С. 451–457.
3. Чекунин В.Н. Современные направления совершенствования технологии сушки бумаги и картона. Целлюлоза, бумага и картон, Вып.19: Обзор. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1991. 52 с.
4. ГОСТ 13525.1-79. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении. М: Стандартинформ, 2007. 5 с.
5. ГОСТ Р ИСО 2758-2017. Бумага. Метод определения сопротивления продавливанию. М: Стандартинформ, 2017. 16 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЧНОЙ СИСТЕМОЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ МАКУЛАТУРЫ И МИНЕРАЛЬНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

А.В. Зайцев¹, В.К. Дубовый¹, И.Н. Ковернинский²

¹*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия*

²*ИП Ковернинский Иван Николаевич, Москва, Россия*

Переработка отходов стала актуальной проблемой переработки макулатуры. В исследовании рассмотрена возможность использования отходов макулатуры, которая представляет из себя смесь волокон вторичной переработки целлюлозы, как природного полимера и синтетических полимеров. Показано влияние содержания отходов макулатуры в композиции полимерпесчаных плит на их свойства.

PRODUCTION OF HIGHLY FILLED COMPOSITE MATERIALS WITH A POLYMER MATRIX SYSTEM BASED ON WASTE PAPER AND MINERAL FILLER

A.V. Zaitsev¹, V.K. Dubovy¹, I.N. Koverninsky²

¹*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia*

²*SP Koverninsky Ivan Nikolaevich, Moscow, Russia*

Waste recycling has become an urgent problem in waste paper recycling. The study considers the possibility of using waste paper, which is a mixture of secondary cellulose fibers, as a natural polymer and synthetic polymers. The effect of waste paper content in the composition of polymer sand boards on their properties is shown.

В ОАО «Караваево» ежедневно перерабатывается около 100 т макулатуры марок МС-5Б и МС-6Б и образуется примерно 20 т в сутки влажных отходов. Полимерпесчаные плиты – это композиция песка и полимеров, которые используются в качестве связующего [1]. Отходы макулатуры представляют собой многокомпонентную смесь, большая доля в которой приходится на природные и синтетические полимеры, которые обладают связующей способностью [2].

На первом этапе исследования, была проведена оценка компонентного состава отходов макулатуры (ОАО «Караваево», результаты исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1. Компонентный состав отходов макулатуры

Виды компонентов в отходах макулатуры	Содержание компонентов, %
1 Пластики (полимерные пленки, скотч, изолента)	51
2 Волокно (не распускаемые на волокна бумажно-картонные материалы, мелкое волокно)	20
3 Дерево (щепки, костра, опилки)	2
4 Минералы (гравий, цемент, гипс, песок, мел, земля);	4
5 Металлы (замки для папок, проволока, металлическая лента, скрепки, гвозди, болты, шурупы, гайки)	6
6 Резина	1
7 Ткань	1
8 Вода (влажность)	15

Из данных представленных в табл. 1, следует, что 51 % отходов макулатуры составляют синтетические полимеры, а 20 % волокна вторичной переработки древесной целлюлозы, как природного полимера.

Полимерпесчаные плиты относятся к строительным композиционным материалам, которым присущи положительные необходимые потребительские свойства, согласно ГОСТ Б.В. 2,7. – 139:2007: плотность кг/м^3 , истираемость г/см^2 , водопоглощение %, прочность при статическом изгибе МПа, предел прочности при динамическом изгибе (ударная вязкость) кДж/м^2 .

Для исследования качественных характеристик полимерпесчаных плит с использованием отходов макулатуры МС-5Б и МС-6Б, как эффективного связующего, были определены количественные параметры потребительских свойств при заданных геометрических размерах образцов полимерпесчаных плит которые представлены в табл. 2.

Таблица 2. Необходимые количественные параметры полимерпесчаных плит

Свойство	Значение
Истираемость	не более 0,1 г/см^2
Водопоглощение	не более 2,0 %
Предел прочности при статическом изгибе	не менее 7,5 МПа
Предел прочности при динамическом изгибе (ударная вязкость)	не менее 3,3 кДж/м^2
Плотность	1600 – 2600 кг/м^3
Размер плитки	330 × 330 × 15 мм

Для получения исследуемых образцов плит использовалась технологическая установка ОАО «Каравaeво». Были изготовлены образцы плит размером 330×330×15 мм, с различной композицией – в соотношениях 90/10...100, состоящей из песка и отходов макулатуры. Характеристика компонентов: песок карьерный просеянный – влажность 2...5 %, фракция 1,5...2,0 мм. Отходы макулатурно-бумажного производства (дробленая и высушенная смесь различных полимеров и макулатурного волокна): влажность 3 %, фракция 10 мм.

Все образцы изготавливались при одном и том же температурном режиме: 4 зоны нагрева по порядку: 1 зона (прогрев) – 170 °С, 2 зона (доведение до нужной температуры) – 190 °С; 3,4 зона (расплав и прессование) – 220 °С.

Результаты исследований, полученных образцов полимерпесчаных плит представлены на рис. 1-4.

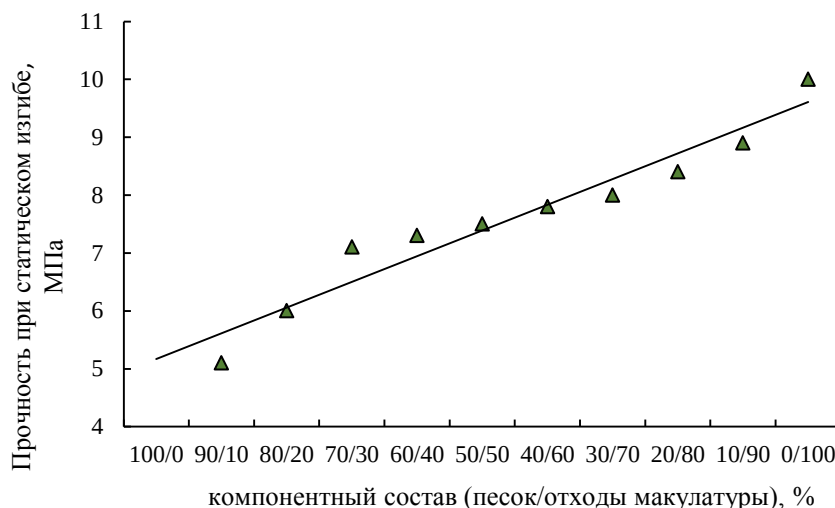


Рис. 1. Влияние компонентного состава полимерпесчаных плит на предел прочности при статическом изгибе

Предел прочности при статическом изгибе плиты пропорционально увеличивается по линейной зависимости, со снижением доли песка в композиции. В пределах содержания песка 90...10 %, возрастает на 78 %. В исследуемых пределах достигаемой прочности были определены композиции «песок/отходы» – 50/50 и 40/60, соответствующие пределу прочности при статическом изгибе 7,5 и 7,8 МПа, обеспечивающему достаточные эксплуатационные свойства полимерпесчаных плит (см. табл. 2).

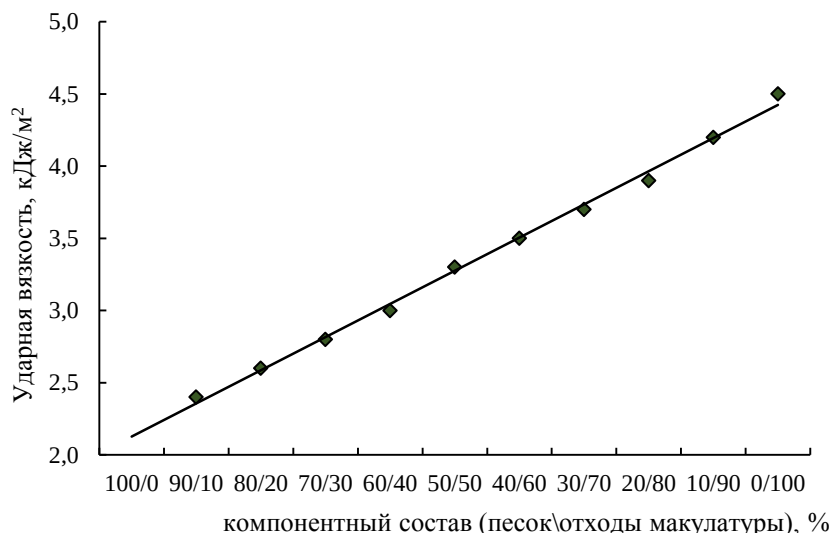


Рис.2. Зависимость влияния компонентного состава полимерпесчаных плит на предел прочности при динамическом изгибе (ударная вязкость)

Предел прочности при динамическом изгибе (ударная вязкость) плит в пределах снижения доли песка 90...10 % повышается на 118 %. Установленные пределы ударной вязкости характеризуют плиты – как материал эффективно поглощающий ударную энергию. Величина ударной вязкости при соотношении «песок/отходы» в композиции 50/50 и 40/60, соответствует значениям 3,3 и 3,5 кДж/м², которые являются минимально достаточными при эксплуатации полимерпесчаных плит.

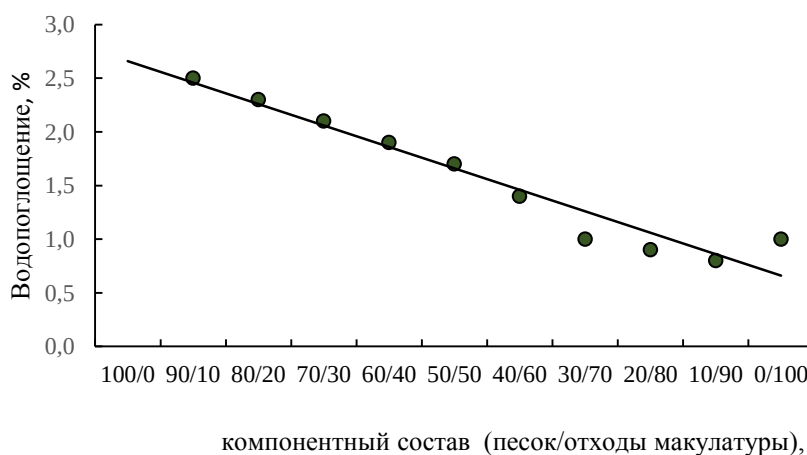


Рис. 3. Зависимость влияния компонентного состава полимерпесчаных плит на водопоглощение

Показатель водопоглощения в пределах снижения доли песка в композиции 90...10 % снижается на 40 %. Установленные пределы водопоглощения характеризуют плиты как гидрофобный материал. Поэтому водопоглощение в пределах соотношения «песок/отходы»

в композициях 50/50 и 40/60, соответствующему значениям водопоглощения 1,7 и 1,4 %, принимается в качестве минимально достаточной эксплуатационной характеристики.

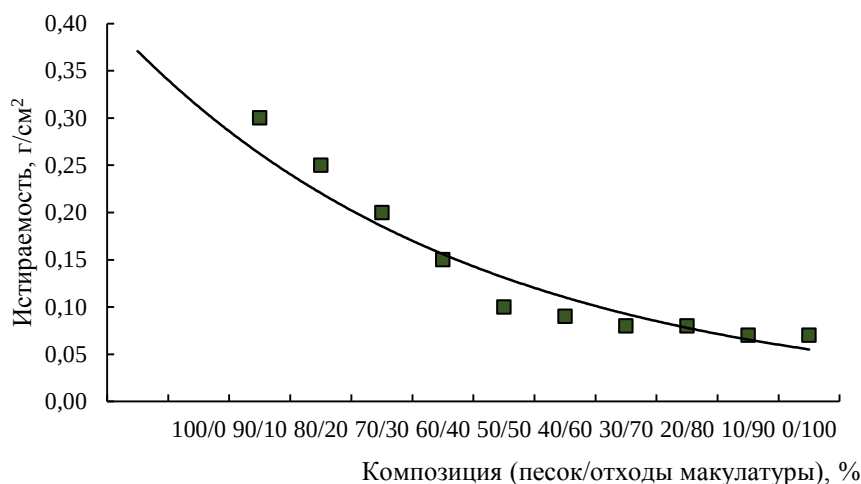


Рис. 4. Зависимость влияния компонентного состава полимерпесчаных плит на истираемость

Полученные результаты исследований композиций полимерпесчаных плит 50/50 и 40/60 на истираемость соответствуют значениям 0,10 и 0,09 г/см².

Результаты исследований позволили установить диапазон показателей потребительских характеристик полимерпесчаных плит, отвечающий условию минимальной достаточности для эффективного использования ресурсов макулатурных отходов и длительной эксплуатационной пригодности, табл. 3.

Таблица 3. Диапазон показателей потребительских характеристик полимерпесчаных плит

Потребительские характеристики	Композиция «песок/отходы макулатуры», 50/50...40/60 %
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	7,5...7,8
Предел прочности при динамическом изгибе (ударная вязкость), кДж/м ²	3,3...3,5
Водопоглощение, %	1,7...1,4
Истираемость, г/см ²	0,10...0,09

Таким образом, испытания экспериментальных образцов плит по основным физико-механическим свойствам подтвердило высокое качество

полимерпесчаных плит, изготовленных на основе макулатурных отходов в ОАО «Караваево» на созданной опытно-промышленной установке.

Установлено, что использование в композиции полимерпесчаных плит отходов макулатуры, представляющих собой в основном смесь вторичных волокон древесной целлюлозы и синтетических полимеров, дает возможность получить широкий спектр материалов для городских и дачных ландшафтов с заданными физико-механическими свойствами.

Показано существенное влияние макулатурных отходов, как связующего, в композиции полимерпесчаных плит на их потребительские свойства.

Определено, что с увеличением содержания отходов макулатуры в композиции полимерпесчаных плит предел прочности при статическом изгибе и ударная вязкость возрастают, при этом водопоглощение и истираемость плит снижаются.

Установлено минимальное содержание отходов макулатуры в композиции полимерпесчаных плит с заданными физико-механическими свойствами, которое составляет 50 %.

Список литературы

1. Khan A.A., Ghafoor K. Innovative Techniques for the Production of Polymer Sand Slabs // Materials Today: Proceedings 50. 2022. P. 986–992.
2. Звягина А.И. Вторичные сырьевые ресурсы и технологии их использования для производства строительных материалов // Экология производства. 2007. № 4. С. 50–51.

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БУМАГИ, ИЗМЕРЕННЫЕ ПРИ МАЛОЙ БАЗЕ ИСПЫТАНИЙ

М.М. Ямова, Я.В. Казаков

Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Показано, что вариация деформационных и прочностных характеристик, измеренных при базе испытаний на растяжение 10 мм на соседних участках образца бумаги, размерами 15×15 мм, увеличивается при переходе от упругой зоны деформирования к зоне разрушения и максимальна для параметров, интегрально описывающих деформационные и прочностные свойства, таких, как работа разрушения.

DEFORMATION PROPERTIES OF PAPER MEASURED WITH A SMALL TEST BASE

M.M. Yamova, Y.V. Kazakov

Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

It is shown that the variation of deformation and strength characteristics measured at a tensile test base of 10 mm on adjacent sections of a paper sample measuring 15×15 mm increases during the transition from the elastic deformation zone to the destruction zone and is maximum for parameters that integrally describe deformation and strength properties, such as the work of destruction.

При оценке качества целлюлозно-бумажных материалов ключевым считается испытание на растяжение. При определении прочности образцов бумаги, их подвергают растяжению под действием возрастающей нагрузки. При растяжении происходит изменение геометрических размеров образца: образец удлиняется, его ширина сокращается, и незначительно уменьшается толщина.

Используемый в отечественной практике стандарты на метод испытания при растяжении бумаги с постоянной скоростью растяжения ГОСТ Р ИСО 1924-2-2012 и ISO 1924-3:2005 регламентируют измерение характеристик: разрушающее усилие F , разрывная длина L и предел прочности при растяжении (разрушающее напряжение) σ_p , кривая нагрузка-удлинение « $F-\Delta l$ »; модуль упругости E , жесткость при растяжении S_t , энергия, поглощаемая при растяжении ТЕА.

Кривая зависимости напряжение-деформация (« $\sigma-\varepsilon$ »), получаемая путем обработки кривой нагрузка-удлинение (« $F-\Delta l$ ») при статических испытаниях на растяжение, позволяет оценить процесс деформирования и является интегральной характеристикой механических свойств.

Как было показано в работах профессора В.И. Комарова [1], при приложении растягивающей нагрузки в образце бумаги наблюдается несколько стадий развития деформаций, предшествующих окончательному разрушению: упругая зона; замедленно-упругая зона; зона предразрушения, деформация в ней происходит в условиях интенсификации процессов разрушения и заканчивается разделением образца на части.

Ход кривой « σ – ϵ » зависит от композиции бумаги, структуры образца, прочности элементов структуры – волокон и межволоконных связей, и изменений в структуре, вызванных возрастающим силовым полем. При этом кривая, фиксирующая процесс деформирования, имеет характер, сложный для математического описания в виде функции $\sigma = f(\epsilon)$. Начальная часть кривой близка к прямолинейной зависимости, которая при возрастании напряжения переходит в криволинейную.

Кривая «напряжение-деформация» может рассматриваться, как индикатор состояния структуры материала, поскольку любые изменения структуры приводят к изменению хода кривой «напряжение-деформация» и, как следствие, величин деформационных характеристик. Кроме того, к изменению хода кривой приводят изменение размеров образца (проявление масштабного фактора), направления приложения нагрузки (из-за анизотропии волокнистой структуры), и скорости растяжения (реологические и релаксационные явления, проявляющиеся благодаря вязкоупругой природе материала) [2].

Как отмечено в работах В.И. Комарова, согласно положений статистической теории прочности [1], разрушение образца происходит благодаря наличию дефектов в структуре материала. При этом, с увеличением объема образца, например, его длины, увеличивается вероятность наличия дефектов в структуре образца. Поэтому, при сокращении длины образца, прочность его несколько повышается, а способность к растяжению резко снижается. Это характерно для бумаги, как вязкоупругого материала, что подтверждается существованием зависимости его деформационного поведения от масштабного фактора [3]. Пример различий в поведения образцов разной длины (10 и 100 мм) бумаги влагопрочной, массой 60 г/м^2 в направления MD продемонстрировано на рис.1. Основное отличие в сопротивлении разрыву коротких образцов – это гораздо меньшая растяжимость, поскольку резко сокращается объем материала, способного к растяжению.

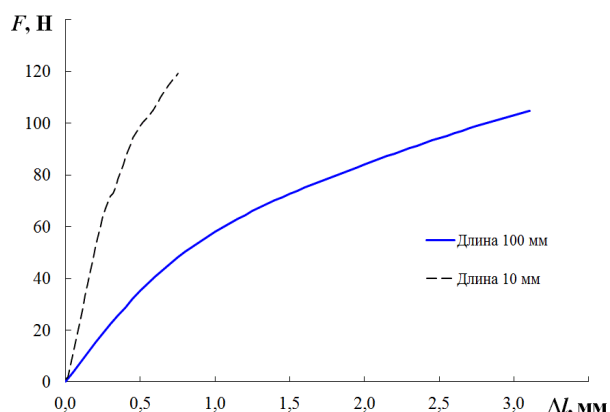


Рис. 1. Влияние длины образца на деформационное поведение бумаги при растяжении

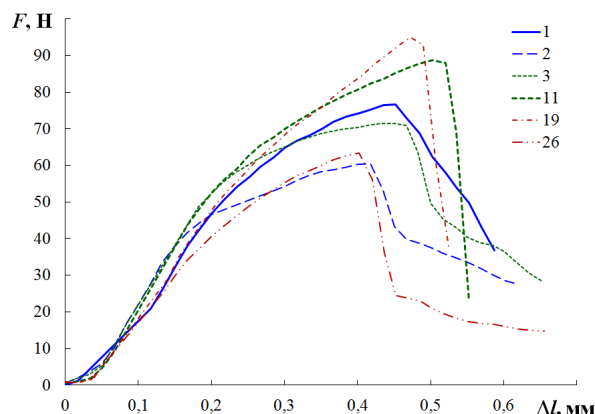


Рис. 2. Примеры диаграмм « $F-\Delta l$ », полученные при испытании фрагментов образца на растяжение

В реальной бумаге волокна в структуре различны по размерам, форме и различно ориентированы. Неоднородность структуры обеспечивают флокулы и промоины. Особенности строения структуры обуславливают анизотропию и неоднородность физико-механических свойств бумаги.

Целью данной работы является сравнительная статистическая оценка локальной вариации параметров деформативности и прочности образцов промышленной бумаги, обладающих анизотропией и неоднородностью структуры и измеренных при испытании на растяжение при малой (10 мм) базе испытания.

Эксперимент проведен на образце упаковочной влагопрочной бумаги массой 60 г/м^2 , композиция по волокну включает хвойную и лиственную сульфатную беленую целлюлозу в соотношении: 50:50 %, а также наполнитель и химикаты для обеспечения влагопрочности и гидрофобности.

Образец бумаги размерами 120×120 мм, был размечен на 64 одинаковых квадрата размером 15×15 мм [4], и на каждом локальном участке измерены характеристики деформативности и прочности, полученные на разрывной машине ИТС-105 0,5Б при испытании на растяжение полосок, шириной 15 мм, вырезанных в машинном направлении, с расположением зажимов в пределах размеченных квадратов, при расстоянии между зажимами 10 мм, скорость – 10 мм/мин.

Для регистрации диаграмм «нагрузка-удлинение» и расчета характеристик деформативности и прочности использовано программное обеспечение [5]. Определены характеристики в характерных точках кривой деформирования: предел упругости, максимальной жесткости (максималь-

ный угол наклона касательной), и максимальной нагрузки – нагрузка F , Н, напряжение σ , МПа, удлинение Δl , мм, деформация ε , %, модуль упругости E , МПа, работа нагружения A_i , мДж.

Примеры получаемых диаграмм «напряжение-деформация» представлены на рис. 2. Обнаружено, что механическое поведение при растяжении у структуры бумаги различается в соседних областях, наблюдаются отличия в ходе кривых на начальном участке, характеризующим жесткость, и в зоне предразрушения, а также различия в максимальной прочности и растяжимости. Соответственно, наблюдается разная прочность и жесткость образцов на локальных участках, что связано с неоднородностью структуры и различиями в локальной анизотропии бумаги. Величины измеренных характеристик на примере точек 1...5 представлены в табл.1.

Таблица 1. Деформационные и прочностные характеристики бумаги ВПМ-60, измеренные на локальных участках при базе испытаний 10 мм

Характеристика	1	2	3	4	5
Толщина образца, δ , мкм	63	59	62	61	59
Разрушающая нагрузка, F_p , Н	76,6	60,4	71,5	78,2	71,7
Удлинение до макс. нагрузки, Δl , мм	0,452	0,417	0,432	0,955	0,555
Максимальное напряжение, σ_p , МПа	81,1	68,2	76,9	85,5	81,0
Деформация при макс. нагрузке, ε_p , %	4,52	4,17	4,32	9,55	5,55
Удельное сопротивление разрыву, $F_{уд}$, кН/м	5,11	4,03	4,77	5,22	4,78
Индекс прочности при растяжении, J_p , кН м/кг	85,2	67,1	79,4	86,93	79,7
Работа разрушения, A_p , мДж	20,5	16,3	19,07	53,8	23,2
Индекс ТЕА, $J_{ТЕА}$, Дж/кг	2281	1814	2187	5977	2576
Начальный модуль упругости, E_1 , МПа	3740	4060	3650	3250	3870
Жесткость при растяжении, S_t , кН/м	235	240	225	200	230
Нагрузка при макс. жесткости, F_t , Н	32,8	16,2	10,2	22,3	26,5
Напряжение при макс. жесткости, σ_t , МПа	34,7	18,4	11,0	24,4	30,0
Удлинение при макс. жесткости, Δl_t , мм	0,152	0,082	0,065	0,117	0,170
Деформация при макс. жесткости, ε_t , %	1,52	0,82	0,65	1,17	1,70
Работа до макс. жесткости, A_t , мДж	2,04	0,46	0,23	0,30	1,49
Модуль упругости в области предразрушения, E_2 , МПа	490	335	345	550	560
Нагрузка упругости, F_1 , Н	38,1	33,3	48,7	31,2	36,8
Предел упругости, σ_1 , МПа	40,3	37,7	52,4	34,1	41,6
Упругое удлинение, Δl_1 , мм	0,167	0,132	0,18	0,20	0,202
Предел упругой деформации, ε_1 , %	1,67	1,32	1,82	1,50	2,02
Работа упругости, A_1 , мДж	2,57	1,69	3,69	1,17	2,51

Данные показывают наличие вариации величин измеренных характеристик, обусловленных неоднородностью структуры образца на локальных участках бумаги. Максимальные и минимальные значения параметров существенно отклоняются от среднего значения, и обеспечивают большой размах варьирования.

Для оценки вариации измеренных параметров, проведена статистическая обработка. Результаты для некоторых характеристик представлены в табл. 2. Величина коэффициента вариации большинства характеристик в несколько раз превышает коэффициент вариации толщины образца, и зависит от области деформирования, в которой они измерены. В упругой области параметры упругости – модуль упругости E_1 и жесткость при растяжении S_t обладают коэффициентом вариации менее 10 %. Силовые параметры (нагрузка, напряжение) имеют коэффициент вариации 13,1...14,4 %. Деформационные показатели – удлинение до разрыва Δl , предел упругой деформации ε_1 имеют коэффициент вариации 13,8...16,0 %. В два раза большую вариацию имеет работа разрушения A_p , оценивающая одновременно и прочность, и растяжимость материала. Для модуля упругости в области предразрушения E_2 коэффициент вариации составил более 41 %.

Таблица 2. Статистическая характеристика результатов измерений

Характеристика	$\bar{X}$	X_{max}	X_{min}	σ_X	$v, \%$	R
Толщина образца, мкм	61	66	55	1,9	3,1	11,0
Разрушающая нагрузка, Н	78,4	119,2	50,7	10,46	13,1	68,5
Удлинение до макс. нагрузки, мм	0,48	0,96	0,34	0,08	16,0	0,62
Максимальное напряжение, МПа	85,6	124,2	53,7	11,62	13,6	70,5
Работа разрушения, мДж	22,7	55,9	7,7	6,6	29,0	48,2
Модуль упругости, МПа	3560	4320	2560	334	9,4	1760
Жесткость при растяжении, кН/м	217	268	153	19,0	8,8	115
Нагрузка в точке предела упругости, Н	37,9	54,2	25,14	5,19	13,7	29,1
Предел упругости, МПа	41,5	61,3	26,6	5,97	14,4	34,7
Предел упругой деформации, %	1,64	2,55	0,50	0,23	13,8	2,05
Работа упругости, мДж	2,50	4,94	0,70	0,61	24,5	4,24
Модуль упругости в области предразрушения, МПа	750	1730	170	308	41,3	1550

Для визуального представления полей локальной анизотропии структуры и деформационных свойств бумаги, были построены поверхности, рис. 3. Более темный цвет соответствует большим значениям характеристик. У разных свойств места расположения максимумов и минимумов отличаются, и сложно выделить участок бумаги, про который можно ска-

зять, что он имеет наилучшее или наихудшее качество. Однако, наблюдается некоторое соответствие полей для прочностных характеристик максимальное напряжение, рис.3, б, удлинение до максимальной нагрузки, рис.3, в, и работа разрушения, рис.3, г. Это связано с тем, что, интегральный показатель работа разрушения зависит одновременно и от прочности, и от растяжимости материала.

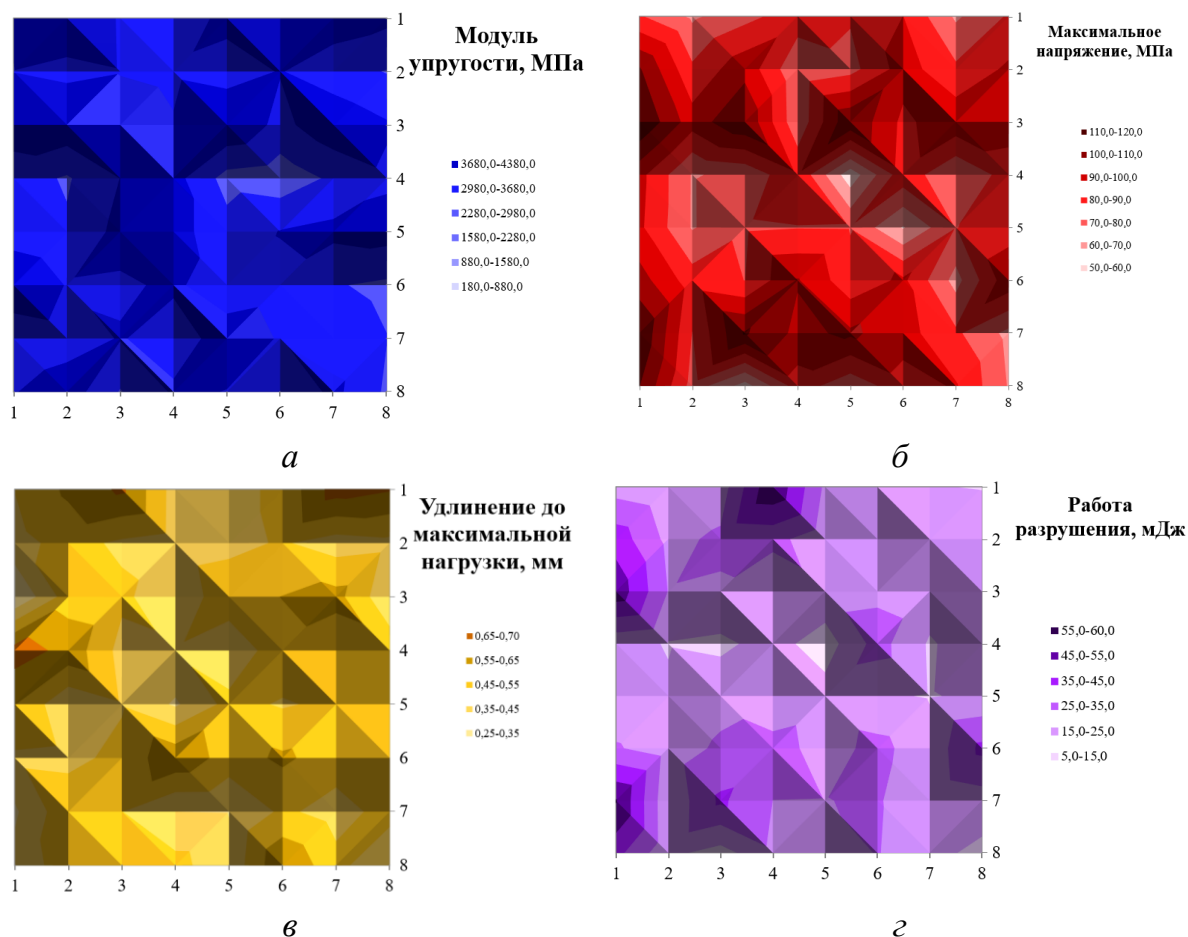


Рис. 3. Поверхности, отражающие изменение локально измеренных характеристик бумаги на площади 120×120 мм: а – модуль упругости, МПа; б – максимальное напряжение, МПа; в – удлинение до максимальной нагрузки, мм; г – работа разрушения, мДж

Таким образом, в работе исследованы физико-механические свойства упаковочной влагопрочной бумаги, измеренные на образце, размеченном на локальные участки. Наличие флокул и промоин в листе бумаги, визуально выражающееся в неоднородности просвета, определяет локальную вариацию деформационных и прочностных характеристик бумаги.

При анализе экспериментальных данных и их статистической обработке дано визуальное представление о характере распределения деформа-

ционных и прочностных свойств, измеренных на локальных участках. Показано, что вариация механических характеристик увеличивается при переходе от упругой зоны к зоне разрушения и максимальна для параметров, интегрально описывающих деформационные и прочностные свойства, таких, как работа разрушения.

Список литературы

1. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, Изд-во АГТУ, 2002. 440 с.
2. Казаков Я.В. Практика использования характеристик деформативности для оценки качества бумаги и картона. / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. I Междунар. науч.-техн. конфер. Архангельск; Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2011. С.88–94.
3. Комаров В.И., Кузнецова М.Ю., Казаков Я.В. Влияние геометрического фактора на механическое поведение образцов флутинга при растяжении // В сб. «Проблемы химической переработки древесного сырья». С.Пб.: Изд-во ЛТА, 2000. С.124–130.
4. Лысаченкова М.М., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г. Характеристика полей локальной анизотропии структуры и деформационных свойств бумаги // Изв. вузов. Лесн. журн. 2025. № 3. С.169–183. DOI: 10.37482/0536-1036-2025-3-169-183
5. Свид. № 2001610526 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Программное обеспечение лабораторного испытательного комплекса для оценки деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов (KOMPLEX). / Я.В. Казаков, В.И. Комаров; заявитель и правообладатель ГОУ ВПО АГТУ (RU). – № 2001610250; заявл. 11.03.2001; опубл. 10.05.2001, Реестр программ для ЭВМ. – 1 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ДРЕВЕСНОЙ МУКИ, NPK-УДОБРЕНИЯ И ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ

П.С. Захаров, А.Е. Шкуро, К.А. Усова, В.Г. Глухих

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

В ходе исследования были получены образцы композитов, на основе этилцеллюлозы, древесной муки, NPK-удобрения и полиакрилата натрия. Определены ключевые физико-механические свойства композитов, а также степень их разложения в почвенной среде в течение 60 суток. Были установлены закономерности влияния содержания компонентов на свойства композитов. Результаты исследования дают основания полагать, что эти композиты могут стать основой для разработки инновационных удобрений длительного действия. Такие удобрения будут не только обеспечивать растения питательными веществами, но и способствовать сохранению влаги в почве.

STUDY OF COMPOSITES BASED ON ETHYL CELLULOSE, WOOD FLOUR, NPK FERTILIZER AND SODIUM POLYACRYLATE

P.S. Zakharov, A.E. Shkuro, K.A. Usova, V.G. Glukhikh

Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia

During the study, samples of composites were obtained based on ethylcellulose, wood flour, NPK fertilizer and sodium polyacrylate. The key physical and mechanical properties of the composites were determined, as well as the degree of their decomposition in the soil environment within 60 days. The patterns of the influence of the component content on the properties of the composites were established. The results of the study give grounds to believe that these composites can become the basis for the development of innovative long-acting fertilizers. Such fertilizers will not only provide plants with nutrients, but also help to retain moisture in the soil.

Удобрения являются одним из важнейших факторов, существенно влияющих на продуктивность сельского хозяйства. Однако их чрезмерное применение может нанести серьёзный вред окружающей среде, поскольку лишь ограниченное количество питательных веществ усваивается почвой и растениями. В связи с этим актуальной задачей остаётся разработка более эффективных и экологически безопасных форм удобрений [1-2]. Одним из перспективных направлений является создание композитных удобрений пролонгированного действия, обеспечивающих постепенное высвобождение питательных веществ. Такой подход способствует равномерному питанию растений и их активному росту, одновременно снижая экологическую нагрузку.

Для производства композитных удобрений в качестве полимерной матрицы, как правило, используют материалы с гидрофобными свойствами и высокой механической прочностью. При этом скорость разложения полимерного компонента в почве должна быть оптимальной – не слишком высокой и не слишком низкой – чтобы обеспечить равномерное высвобождение удобрений на протяжении всего периода действия [3].

Некоторые эфиры целлюлозы, например, этилцеллюлоза, обладают подходящими характеристиками: высокой прочностью и способностью к биоразложению в почве [4-5]. Целью настоящего исследования является изучение физико-механических свойств композиционных материалов на основе этилцеллюлозы (ЭЦ), древесной муки (ДМ), NPK-удобрения и полиакрилата натрия (ПАН). Кроме того, исследование направлено на выявление закономерностей влияния содержания модифицирующих добавок на характеристики материалов на основе этилцеллюлозы. Для установления этих закономерностей были изготовлены образцы согласно рецептурам, приведённым в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры композитов

№ опыта	Содержание компонента, мас. ч.			
	Этилцеллюлоза	ДМ	NPK-удобрение	ПАН
1	100	36,0	4,5	14,4
2	100	35,1	17,5	3,5
3	100	12,0	23,8	4,8
4	100	40,8	10,2	8,2
5	100	10,5	20,8	16,6
6	100	25,6	12,8	10,3
7	100	23,3	11,6	18,6
8	100	29,4	0,0	11,8
9	100	22,7	22,7	9,1
10	100	25,6	12,8	10,3
11	100	31,7	15,9	12,7
12	100	25,6	12,8	10,3
13	100	40,3	5,1	4,1
14	100	12,4	6,2	19,7
15	100	28,6	14,3	0,0
16	100	14,6	7,3	5,8
17	100	0,0	17,2	13,8

У полученных композитов были определены показатели твердости по Шору по ГОСТ 24621-2015, модуля упругости при сжатии по ГОСТ 9550-81, ударной вязкости по Шарпи по ГОСТ-4647-2015. Композиты изготавливались на вальцах марки ПД-320-160/160 при температуре 160 °С. Образцы для испытаний были получены прессованием при давлении 5 МПа и температуре 160 °С. Результаты определения свойств композитов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты испытаний свойств композитов

№ опыта	Твёрдость по Шору (шкала D)	Ударная вязкость по Шарпи кДж/м ²	Модуль упругости при сжатии, МПа
1	76	5,7	983
2	77	4,4	514
3	66	7,2	296
4	77	4,2	697
5	71	10,3	242
6	70	7,4	586
7	73	5,9	616
8	68	7,3	721
9	74	6,8	320
10	72	10,0	390
11	77	6,4	509
12	72	7,9	370
13	77	5,5	738
14	72	7,5	493
15	78	6,2	784
16	65	11,2	374
17	69	8,4	288

В рамках исследования были разработаны статистические модели, описывающие влияние компонентного состава материалов на их свойства. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Твёрдость композитов на основе этилцеллюлозы (рис. 1) возрастает с увеличением содержания всех трёх добавок – древесной муки (ДМ), NPK-удобрения и полиакрилата натрия (ПАН) – в исследуемых диапазонах концентраций. ДМ и NPK обладают относительно высокой собственной твёрдостью, что напрямую способствует повышению жёсткости композиционного материала. В свою очередь, полиакрилат натрия дополнительно увеличивает этот показатель за счёт компатибилизирующего эффекта, улучшая взаимодействие между компонентами смеси. В отсутствии удоб-

рения увеличение доли ПАН приводит к значительному росту жёсткости материала (рис. 1). Однако по мере введения NPK эффективность воздействия ПАН снижается. При максимальном содержании удобрения наблюдается обратный эффект: добавление ПАН приводит к снижению модуля упругости при сжатии, что может быть связано с ухудшением совместимости компонентов или перераспределением фаз в структуре композита.

Таблица 3. Экспериментально-статистические модели влияния содержания ДМ (Z_1 , мас. ч.), NPK-удобрения (Z_2 , мас. ч.) и ПАН (Z_3 , мас. ч.) на свойства композтов

№	Свойство (Y_i)	Уравнение регрессии	Значимость F	Коэф. детерминации R^2	Ст. ошибка
1	Твёрдость ШОР D (Y_1), усл. ед.	$Y_1 = 62,86 + 0,008 \cdot Z_1^2 + 0,026 \cdot Z_3^2 + 0,012 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,013 \cdot Z_1 \cdot Z_3$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	0,90	1,5
2	Ударная вязкость по Шарпи (Y_2), кДж/м ²	$Y_2 = 13,55 - 0,32 \cdot Z_2 - 0,0038 \cdot Z_1^2 - 0,016 \cdot Z_3^2 + 0,021 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	0,0001	0,83	0,9
3	Модуль упругости при сжатии (Y_3), МПа	$Y_3 = 560,3 - 57,56 \cdot Z_3 + 0,15 \cdot Z_1^2 + 2,28 \cdot Z_3^2 + 1,25 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,057 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,90	80,4
4	Потеря массы после выдержки в грунте (Y_4), %	$Y_4 = 1,63 \cdot Z_1 - 3,94 \cdot Z_2 - 0,028 \cdot Z_1^2 + 0,094 \cdot Z_2^2 + 0,105 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,34 \cdot Z_2 \cdot Z_3 - 0,0085 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,98	7,9

Содержание древесной муки в составе композитов практически не оказывает влияния на их ударную вязкость (рис. 3, а). При низкой концентрации ПАН увеличение доли NPK-удобрения приводит к резкому снижению ударной вязкости материала. Вместе с тем, добавление полиакрилата натрия способствует повышению этого показателя и частично компенсирует негативное влияние удобрения. Таким образом, ПАН выполняет роль модификатора, стабилизирующего механические свойства композита при варьировании состава. Высокая ударная прочность является одним из ключевых преимуществ композитов на основе этилцеллюлозы.

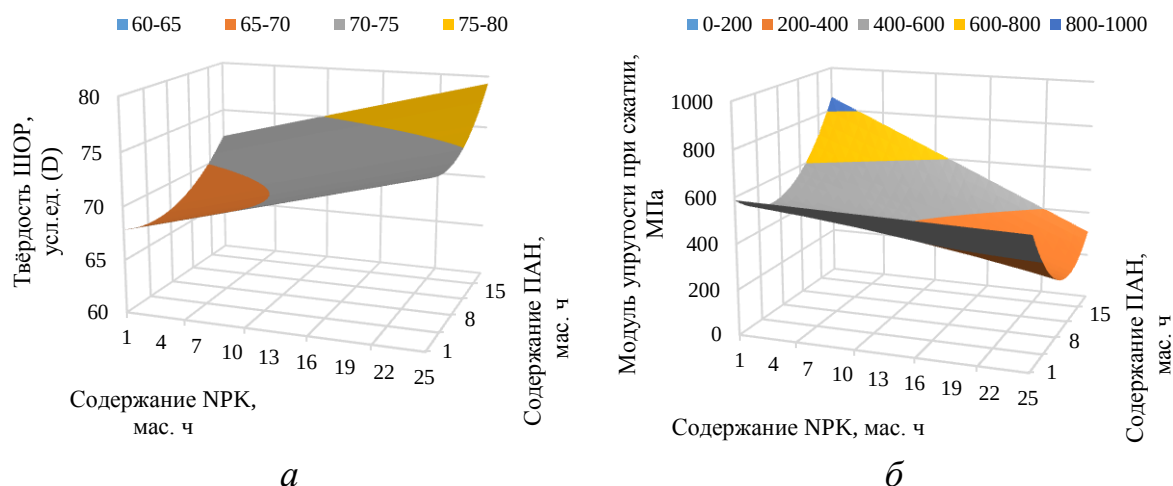


Рис. 1. Зависимость твердости (а) и модуля упругости при сжатии (б) от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

Все наполнители, исследованные в данной работе, способствуют увеличению потери массы образцов после их выдержки в почве в течение 60 суток (рис. 2, б). Особенно выраженный синергетический эффект наблюдается при совместном введении минерального водорастворимого удобрения и водоудерживающего полиакрилата натрия, что указывает на ускорение процессов деструкции и разложения полимерной матрицы под действием влажной почвенной среды.

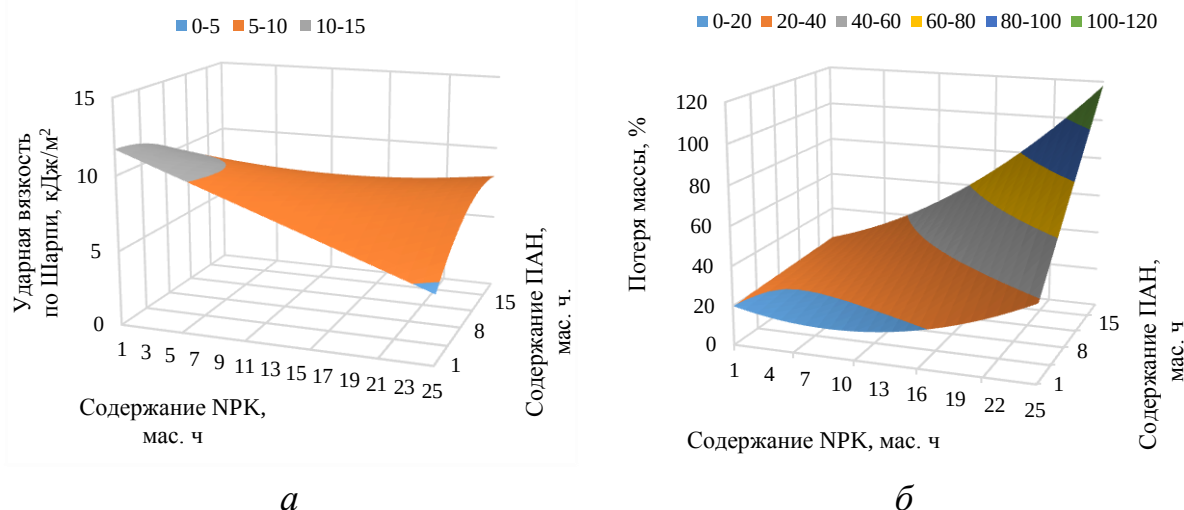


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости по Шарпи (а) и потери массы после выдержки в грунте в течении 60 суток (б) от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

В результате проведённого исследования установлены зависимости между составом композитных материалов и их свойствами. Выявлено, что материалы на основе этилцеллюлозы и древесной муки с добавлением NPK-удобрений и полиакрилата натрия обладают удовлетворительными физико-механическими характеристиками и высокой способностью к биоразложению в почвенной среде.

Полученные результаты позволяют рассматривать данные композиты как перспективные материалы для создания композиционных удобрений пролонгированного действия, способных одновременно выполнять функции источника питания и влагоудерживающей системы для растений.

Список литературы

1. Волынкин В.И., Волынкина О.В., Копылов А.Н., Эколого-агрохимические аспекты систематического применения удобрений // Земледелие. 2010. № 8. С. 18–20.
2. Кочуров Б.И., Блинова Э.А. Оценка экологических последствий использования полимерных изделий // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 210–215. DOI 10.25750/1995-4301-2020-4-210-215.
3. Rekhi G. S., Jambhekar S.S. Ethylcellulose – A Polymer Review // Drug Development and Industrial Pharmacy. 1995. V. 21 (1). P. 61–77. doi:10.3109/03639049509048096.
4. Чирков Д.Д., Шкуро А.Е., Глухих В.В., Власова Е.И. Физико-механические свойства полимерных композиционных материалов на основе этилцеллюлозы и древесной муки // Вестник Технологического университета. 2022. Т. 25, № 11. С. 122–127. doi:10.55421/1998-7072_2022_25_11_122.
5. Мамадгулова Ш.Р., Шкуро А.Е., Захаров П.С., Глухих В.В. Исследование биоразложения и водопоглощения композитов на основе простых эфиров целлюлозы // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: Матер. XV Междун. научн.-технич. конфер., Екатеринбург, 08 февраля 2024 года. Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет. 2024. С. 596–600.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ НЕИОНОГЕННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Е.А. Иванчина¹, М.А. Садыева¹, А.С. Чудинов², М.Г. Щербань²

¹ООО «ПЦБК», Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ),
Пермь, Россия

Исследованы возможности и перспективы добавления неионогенного ПАВ (НПАВ) неонол АФ 9-10 при получении полуцеллюлозы (ПЦ) нейтрально-сульфитным способом. Показано влияние разных расходов НПАВ на жесткость, выход и обессмоливание ПЦ, на ее механические показатели.

THE INTENSIFICATION OF NEUTRAL SULFITE PULPING OF SEMICHEMICAL PULP WITH NON-IONIC SURFACTANTS

E.A. Ivanchina¹, M.A. Sadyeva¹, A.S. Chudinov², M.G. Shcherban²

¹LLC "PCBK", Perm, Russia

²Perm State University (PSU), Perm, Russia

The possibilities and prospects of adding non-ionic surfactant neonol AF 9-10 in the production of semichemical pulp (SCP) by the neutral sulfite pulping are studied. The influence of different surfactant consumption on the rigidity, yield and reduction of resin of SCP, and on its mechanical parameters is shown.

Нейтрально-сульфитный способ варки используется для переработки, в основном, лиственных пород древесины с целью выработки волокнистого полуфабриката – полуцеллюлозы (ПЦ), выход которой согласно классификации Н.Н. Непенина составляет от 60 до 80% [1]. В данной исследовательской работе рассматриваются возможности и перспективы добавления к нейтрально-сульфитной варке ПЦ вспомогательных компонентов - поверхностно-активных веществ (ПАВ), в частности, неионогенного ПАВ (НПАВ) неонол АФ 9-10 (оксиэтилированный алкилфенол), промышленный выпуск которого начался в 1987 году.

В литературе [2] приводятся результаты по применению данного НПАВ при кислой сульфитной варке древесины различных пород (ель, сосна, берёза), при этом выявлено, что оптимальный расход составляет до 0,1 % к а.с.в. древесине, поскольку обессмоливание целлюлозы протекает наиболее эффективно – отмечено снижение содержания смолы на 40 %, при этом выход готовой целлюлозы повысился на 1,6-3,0 %. При разном времени варки удалось получить целлюлозу одинаковой жесткости, в свя-

зи с чем пришли к выводу, что добавка неонола может сократить продолжительность варки.

Добавление неонола АФ 9-10 к другому типу варки – бисульфитной варке сосны показало аналогичную эффективность по снижению смолистости целлюлозы на 30-45 % и повышению выхода целлюлозы на 4 %.

В то время как добавление НПАВ неонола АФ 9-10 было хорошо изучено в случае сульфитной и бисульфитной варок целлюлозы, практически нет результатов не только по применению химического реагента при нейтрально-сульфитной варке ПЦ, но и, в целом, по применению различных ПАВ при данном способе варки. Данный способ отличает использование преимущественно лиственных пород древесины и серосодержащих агентов (сульфитов натрия (Na_2SO_3) или аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$)) в сочетании с буферными добавками (гидроксид натрия (NaOH), аммиак водный ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), карбонаты или бикарбонаты натрия (Na_2CO_3 или NaHCO_3) [3,4]. В связи с данными отличиями одной из задач исследовательской работы являлся подбор количества (% от а.с.в. древесины) добавки для нейтрально-сульфитной варки древесины с учетом коллоидно-химического поведения НПАВ в варочном растворе.

На рис. 1. представлены изотермы поверхностного натяжения ПАВ в дистиллированной воде и в варочном растворе, в соответствии с которыми были подобраны расходы химиката. При добавлении ПАВ в варочный раствор поверхностная активность неонола АФ 9-10 снижается, что выражается большим значением критической концентрации мицеллообразования (ККМ), равной 0,00316 моль/л. В связи с полученными результатами расходы ПАВ подобраны в соответствии с ККМ как в воде, так и в варочном растворе, а также в среднем между обеими средами, расчет приведен в табл. 1.

Для всех лабораторных варок применялись пропаренная берёзовая щепа в количестве 500 г. с влажностью около 50 % и 500 мл варочного раствора. Расход диоксида серы (сульфит натрия – Na_2SO_3) составил 14,0-15,0 % в ед. SO_2 от а.с.в. древесины, расход буферной добавки (гидроксид натрия – NaOH) – 0,7-0,9 % в ед. Na_2O от а.с.в. древесины. Расход ПАВ в соответствии с табл. 1. Лабораторные варки проводились во вращающемся автоклаве компании WEVERK (Швеция) объемом 15 л. Установлен одинаковый режим варок: пропитка (25-30 минут с подъемом температуры до 168 °С), варка (40 минут при температуре 168-175 °С и давлении 7,0-7,5 бар) и сдувка (10 минут). После каждой варки осуществлен горячий размол массы в лабораторном дефибраторе типа LDC компании AKTIEBOLAGET DEFIBRATOR в течение 5 секунд до 7-9 °ШП с после-

дующим холодным размолотом на центробежно-размалывающем аппарате ЦРА до 16-20 °ШР. На листоотливном аппарате ЛА-3 отлиты образцы 100 г/м² и 125 г/м² для их дальнейшего испытания на механические показатели (разрывная длина (L , м), абсолютное сопротивление продавливанию (Π , кПа), сопротивление торцевому сжатию (CCT_{30} , кН/м) и сопротивление плоскостному сжатию (CMT_{30} , Н).

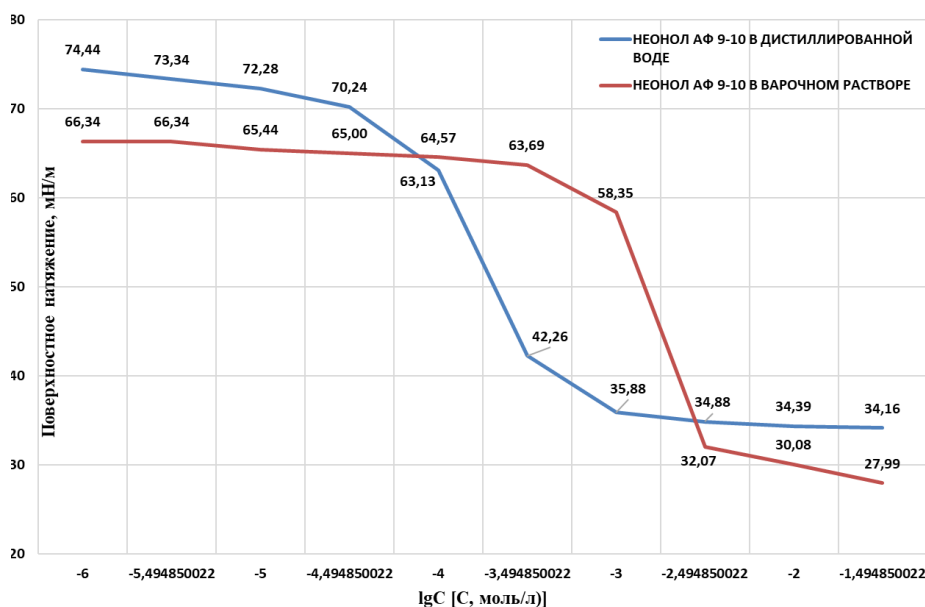


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения в полулогарифмических координатах раствора ПАВ в дистиллированной воде и в варочном растворе

Таблица 1. Расход НПАВ неонол АФ 9-10 на лабораторные варки

Параметры \ Номер варки	2	3	4
Выбранная ККМ, lgC [моль/л]	-3,3	-3,0	-2,5
Выбранная ККМ, моль/л	0,000479	0,001000	0,003160
Расход ПАВ на 500 мл варочного раствора, г	0,158	0,330	1,045
Расход ПАВ от а.с.в. древесины, %	0,07	0,15	0,44

Результаты лабораторных варок представлены в табл. 2.

В целом, при расходе неонла АФ 9-10 0,15 % достигается максимальное увеличение таких механических показателей, как L (на 5 %) и CMT_{30} (на 17 %). Меньший расход (0,07 %) не оказывает значительного влияния на механические показатели, а больший расход (0,44 %) ухудшает показатели следующим образом: L на 26 %, Π на 14 %, CCT_{30} на 13 %, CMT_{30} на 9 %.

Замечено, что незначительный расход ПАВ (0,07 %) обеспечивает значительное снижение общего содержания смол и жиров (на 41 %) и бо-

лее высокий выход ПЦ (на 4 %). Повышение дозировки ПАВ способствует осаждению смолы на волокнах целлюлозы. Большой выход ПЦ и оптимальная жесткость при идентичном режиме варки свидетельствует о возможности сокращения времени варки примерно на 4-5 % от установленного.

Таблица 2. Обобщенные результаты нейтрально-сульфитных варок ПЦ с добавлением неионогенного ПАВ неонол АФ 9-10

№ варки	Расход ПАВ, % от а.с.д.	Число Каппа	Выход ПЦ, %	Массовая доля смол и жиров, %*	Механические показатели			
					L, м	П, кПа	CCT ₃₀ , кН/м	СMT ₃₀ , Н
1	-	93,0	71,8	7,4	7700	454	3,40	374
2	0,07	91,5	74,8	4,4	7800	347	3,49	360
3	0,15	91,5	71,5	5,2	8100	412	3,02	451
4	0,44	94,5	73,4	7,0	5700	390	2,95	340

*Метод определения смол и жиров по ГОСТ 6841-77 в непромытой ПЦ с автоклава

Таким образом, удалось установить заметное влияние добавки НПАВ неонол АФ 9-10 при нейтрально-сульфитной варке на обессмоливание (в сторону снижения) и механические показатели ПЦ (в сторону увеличения). Выявлена возможность сокращения продолжительности варочного процесса ввиду увеличения выхода ПЦ и сохранения её жесткости.

Список литературы

1. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 624 с.
2. Ерошева И.Г., Иозеф Р.Ф., Вишневская С.С. Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) для интенсификации сульфитной варки целлюлозы // Совершенствование технологии производства волокнистых полуфабрикатов: Сб. науч. тр. ВНИИБа ВНПОбумпрома. 1987. С. 16–21.
3. Галеева Н.А. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. М.: Лесн. пром-сть», 1970. 320 с.
4. Бутко Ю.Г., Пелевин Ю.А. Современные методы приготовления сульфитных варочных растворов. М.: Лесн. пром-сть, 1970. 304 с.

МИКРОФИБРИЛЛИРОВАННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА И КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – УПРОЧНЯЮЩИЕ ДОБАВКИ БУМАЖНОЙ И КАРТОННОЙ ПРОДУКЦИИ

А.М. Кряжев¹, В.Г. Мосеев², Я.А. Гареева¹, Д.Н. Платонов¹, И.Б. Филиппов²,
Е.В. Старжинская¹, Р.Н. Воронцов¹

¹ООО «Техсервис», Новодвинск, Россия

²АО «Архангельский ЦБК», Архангельск, Россия

В последние годы за рубежом снижение затрат в производстве бумаги и картона успешно решается введением в состав по волокну экономически эффективных добавок микрофибриллированной целлюлозы (МФЦ) или композитных добавок (целлюлоза/минеральный наполнитель). Данный доклад посвящен использованию МФЦ и композитов, полученных ООО «Техсервис», в производстве картона.

MICROFIBRILLATED CELLULOSE AND COMPOSITE MATERIALS – STRENGTHENING ADDITIVES OF PAPER AND CARDBOARD PRODUCTS

A.M. Kryazhev¹, V.G. Moseev², Ya.A. Gareeva¹, D.N. Platonov¹, I.B. Filippov²,
E.V. Starzhinskaya¹, R.N. Vorontsov¹

¹LLC «Techservice», Novodvinsk, Russia

²JSC Arkhangelsk Pulp and Paper Mill, Arkhangels, Russia

In recent years, cost reductions in paper and cardboard production have been successfully achieved abroad by introducing cost-effective microfibrillated cellulose (MFC) or composite additives (cellulose/mineral filler) into fiber. This report is devoted to the use of MFCs and composites obtained by Techservice LLC in the production of cardboard.

В 1970-ые годы было показано [1], что с помощью только механического воздействия в специальном гомогенизаторе целлюлозные волокна можно размолоть, высвобождая из фибрилл их более мелкие структурные элементы – нанофибриллы, которые значительно увеличивают удельную поверхность волокон и повышают их способность к образованию водородных связей. Получаемый высококачественный продукт получил название нанофибриллированная целлюлоза (НФЦ). Ее получение и применение достаточно полно освещено в отечественной литературе, в частности для ЦБП [2] Однако очень высокая стоимость НФЦ не позволила найти ей промышленное применение.

Изменение технологии с целью получения микрофибриллированной целлюлозы (МФЦ) вместо НФЦ с применением аппарата аттритор опубликовано в работе [3]. С целью снижения затрат был также предложен совместный размол целлюлозы с неорганическим наполнителем для получе-

ния композитного материала. В статье показано применение полученной МФЦ и композитов в качестве экономически эффективных упрочняющих добавок в бумажно-картонной продукции. Данная технология не предполагает выделения отдельных нанофибрилл целлюлозного волокна, а получает фибриллярные структуры, с различной степенью их разрушения до микрофибрилл. Такой подход обеспечил приемлемую себестоимость МФЦ и композитов и уже находит широкое применение в мировой целлюлозно-бумажной промышленности.

Ранее в работе [4] ООО «Техсервис» и АО «Архангельский ЦБК» совместно с сотрудниками Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и ФИЦ Биотехнологии РАН, Институт биохимии им. А.Н. Баха, г. Москва, было показано, что на аппарате атритор прямой механический размол промышленных отходов тонкого сортирования сульфатной целлюлозы из смешанных лиственных пород древесины (50 % осина и 50 % береза) повышает их реакционную способность к ферментативному гидролизу более чем в два раза, по сравнению с реакционной способностью, достигнутой за счет кислотного гидролиза и размола в процессе получения МКЦ. При продолжительности размола на атриторе 10-30 минут средний размер частиц целлюлозных волокон составил 45-47 мкм, аналогичный размеру частиц, полученной ранее МКЦ.

Лабораторные образцы МФЦ были получены нами из различных видов целлюлозы: отходов тонкого сортирования сульфатной целлюлозы и макулатурных волокон из трехслойного тарного картона. Помимо получения МФЦ в процессе размола на атриторе использовали минеральные наполнители (мел, коллоидный диоксид кремния) с целью получения композитных добавок. Показано, что применение минеральной составляющей в композите может сократить продолжительность размола до одинакового градуса помола в 2-3 раза. Полученная МФЦ и композиты были использованы в качестве упрочняющих добавок в количестве 2 мас. % при получении картона. Выбор количества добавки был определен исходя из обзора литературных источников [4], и известной практики, что внесение оборотного брака в количестве ~2 мас. % не вызывает ухудшение механических свойств бумаги и картона. Результаты экспериментов представлены в табл. 1-3.

Из данных табл.1 можно сделать следующие выводы:

1. Наилучшие результаты получены с добавкой 2 мас. % МФЦ (колонка 3), относительно контрольной отливки картона (колонка 2), так абсолютное сопротивление продавливанию возросло на 11 %; разрушающие

усилия при сжатии кольца также на 11 %, кроме показателя сопротивления сжатию на коротком расстоянии, которое снизилось на 4 %.

Таблица 1. Механические свойства картона 70 г/м² композицией ЦВВ 25 %+ПЦ 75 % с добавкой 2 мас.% МФЦ, полученной из отходов тонкого сортирования или 2 мас.% композитов, полученных из макулатурных волокон (тарный картон) при различном расходе электрической энергии (№№37-39)

Наименование показателей	без добавок	с доб. 2 % МФЦ	с доб. 2 % композита №37	с доб. 2% композита №38	с доб. 2% композита №39
1	2	3	4	5	6
Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа	320	360 +11 %	340 +6 %	340 +6 %	320
RCT_{CD} , Н, при ширине полосы 12,7 мм	80	90 +11 %	80	90 +11 %	80
Сопротивление сжатию на коротком расстоянии (SCT_{CD}), кН/м	2,4	2,3 -4 %	2,2 -8 %	2,2 -8 %	2,3 -4 %

2. Композиты № 37 (колонка 4) и № 38 (колонка 5) между собой показали практически идентичные результаты, которые уступают добавке МФЦ (колонка 2) на 6 % по величине абсолютного сопротивления и на 4 % по сопротивлению сжатию на коротком расстоянии. Однако композит № 38 имеет выше на 11 % разрушающие усилия при сжатии кольца, чем контрольная отливка (колонка 2).

3. При введении композита № 39 (колонка 6) механические свойства относительно контрольной отливки (колонка 2) не изменились, кроме показателя сопротивления сжатию на коротком расстоянии, которое снизилось на 4 %.

4. Добавки 2 мас.% МФЦ или 2 мас.% композита № 38 придают наиболее высокие показатели механических свойств образцам картона. Следовательно, расход электроэнергии на размол при получении композита № 38 является оптимальной величиной. Композиты № 37 и № 39 получать и использовать нецелесообразно.

Представляло интерес определить поведение добавок в той же композиции по волокну, но с увеличенным расходом 3 мас. %. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Таблица 2. Механические свойства картона 70 г/м² композицией ЦВВ 25 %+ПЦ 75 % с добавкой 3 мас.% МФЦ и 3 мас.% композитов №37,38,39

Наименование показателей механических свойств	без добавок	с доб. 3% МФЦ	с доб. 3% композита №37	с доб. 3% композита №38	с доб. 3% композита №39
Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа	320	340 +6 %	310 -3 %	310 -3 %	310 -3 %
RCT_{CD} , Н, при ширине полоски 12,7 мм	80	90 +11 %	90 +11 %	90 +11 %	80
Сопротивление сжатию на коротком расстоянии (SCT_{CD}), кН/м	2,4	2,3 -4 %	2,2 -8 %	2,2 -8 %	2,1 -13 %

Из данных табл.2 можно сделать следующие выводы:

1. Увеличение расхода композитов с 2 мас. % до 3 мас. % привело к снижению показателей механических свойств отливок картона по величине абсолютного сопротивления продавливанию на 3 % и величине сопротивления сжатию на коротком расстоянии на 8-13 %

2. Увеличение расхода МФЦ с 2 мас. % до 3 мас. % увеличило механические свойства отливок картона по величине абсолютного сопротивления продавливанию на 6 %, разрушающего усилия при сжатии кольца на 11 % и только по величине сопротивления сжатию на коротком расстоянии снизилась на 4 %.

3. Оптимальный расход МФЦ и композитов в экспериментах табл. 1 и 2 при получении картона составляет 2 мас. %.

Влияние добавок МФЦ на возможность снижения затрат при производстве картона при изменении состава по волокну за счет замены более дорогостоящего волокна на более дешёвое, представлено в табл. 3.

По данным табл. 3 можно констатировать: показана принципиальная возможность за счет добавки МФЦ в количестве 2 мас. % к составу по волокну картона плотностью 100 г/м² снижать долю дорогой сульфатной целлюлозы высокого выхода с 25 % до 15 % или до 5 % за счет соответствующего повышения доли содержания более дешёвой полуцеллюлозы с 75 % до 85 % или до 95 %.

На основании представленной работы сделаны следующие выводы:

1. Подобраны технологические режимы размола на аппарате аттриктор, которые позволяют получать МФЦ из отходов тонкого сортирования сульфатной целлюлозы и композитные добавки из макулатурного волокна.

Таблица 3. Механические свойства картона 100 г/м² различного состава по волокну

Наименование показателей	ЦВВ 25 % +ПЦ 75 %		ЦВВ 15 % + ПЦ 85 %		ЦВВ 5 % +ПЦ 95 %	
	без добавки МФЦ	с доб. 2 % МФЦ	без добавки МФЦ	с доб. 2 % МФЦ	без добавки МФЦ	с доб. 2% МФЦ
Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа	430	460 +7 %	380	410 +8 %	340	400 +18 %
RCT_{CD} , Н, при ширине полоски 12,7 мм	170	170	160	170 +6 %	170	170
Сопротивление сжатию на коротком расстоянии (SCT_{CD}), кН/м	3,2	3,3 +3 %	3,1	3,2 +3 %	3,2	3,2

2. Использование МФЦ и композитных добавок повышает механические свойства картонной продукции, что позволяет снижать производственные затраты за счет замены более дорогих волокнистых полуфабрикатов на более дешевые или снижать плотность картона.

Список литературы

1. Кряжева Е.А. Получение микрофибриллированной, нанофибриллированной целлюлозы и их применение в ЦБП (обзор редактора) // Новые технологии в ЦБП. Экономическая и экологическая оценка зеленых технологий. Архангельск. 2025. С.113–135.
2. Воскобойников И.В., Кондратюк В.А., Никольский С.Н., Константинова С.А., Коротков А.Н. Применение гидрогелей наноцеллюлозы при формировании бумаги и картона из различных видов волокнистого сырья // Лесной вестник. 2012. № 8. С. 110–116.
3. Скъюз Д. Микрофибриллированная целлюлоза фирмы FiberLean – демонстрация новых технологий // Междун. конфер. посвящ. нанотехнологиям из возобновляемых материалов: Ванкувер. 12-16 июня 2023. <https://www.tappi.org/globalassets/v4-fiberlean-tappi-nano-skuse-tech-showcase.pdf>
4. Кряжев А.М., Мосеев В.Г., Гареева Я.А., Старжинская Е.В., Сеницын А.П., Сеницына О.А., Семенова М.В., Андреев А.И., Платонов Д.Н. Квалифицированное использование отходов тонкого сортирования сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины // Матер. XI междун. конфер. «Физикохимия растительных полимеров» (Архангельск, 30 июня – 03 июля 2025 года). Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2025. С. 230–234.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ БУМАГИ С ЦЕЛЮ ПРИДАНИЯ ЗАДАННЫХ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ

И.А. Кузьмин¹, М.Е. Романов²

¹Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

²ООО «БКТ-Сервис», Санкт-Петербург, Россия

Рост загрязнения окружающей среды упаковочным пластиком это проблема, которая требует экологически безопасного решения. В работе рассматриваются угрозы, связанные с разложением пластика и микропластика. Авторами предлагается альтернатива – барьерные покрытия с биоразлагаемым составом. Описаны методы подбора составов и технологии нанесения, а также опубликованы результаты лабораторных испытаний.

RESEARCH ON PAPER TREATMENT METHODS TO ACHIEVE SPECIFIC BARRIER PROPERTIES

I.A. Kuzmin¹, M.E. Romanov²

¹Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

²BKT-Service, Saint-Petersburg, Russia

The increasing pollution caused by petroleum-based packaging materials calls for environmentally safe solutions. This study examines the threats associated with plastic degradation and microplastic contamination, and proposes an alternative – barrier coatings made from biodegradable raw materials. It describes methods for selecting formulations, application technologies, and presents laboratory test results.

Введение

В настоящее время около 40 % всей пластиковой продукции – это упаковка, причём плёнки составляют 25 %. Полиэтилен, ПВХ, ПЭТ, полипропилен и полистирол – основные материалы, применяемые в упаковочной индустрии. Однако, устойчивость этих материалов к разложению серьезно угрожает окружающей среде [1]. Скорость разложения зависит от влажности, температуры, интенсивности ультрафиолета, этот процесс занимает 900 – 1000 лет. Выброшенный пластик накапливается в почве и водоемах, загрязняя окружающую среду. В России для хранения отходов уже выделено более 5 млн гектаров, и площадь продолжает увеличиваться [2].

Кроме проблем загрязнения, полимеры выделяют токсичные вещества при разложении и производстве, что способствует выбросу углекислого газа и других вредных соединений в атмосферу [3]. Еще одной серьезной угрозой является микропластик, обнаруженный в 2004 году. Эти твердые синтетические частицы размером от 0,01 до 5 мм распространены

в воде и почве. Они могут переносить тяжелые металлы и патогены, накапливаясь в живых организмах и провоцируя развитие опасных заболеваний, включая онкологию [4].

С целью минимизации воздействия пластиковой упаковки на окружающую среду была начата разработка биоразлагаемых покрытий – барьеров, которые должны соответствовать следующим требованиям:

- производятся из природного сырья;
- перерабатываются аналогично целлюлозным материалам;
- обладают необходимыми барьерными свойствами (защита от жиров, масел, жидкостей) согласно ГОСТ.

Использование природных барьерных химикатов вместо пластиков может стать решением проблемы. Такие покрытия разлагаются под воздействием микроорганизмов, превращаясь в безопасные компоненты – воду, CH_4 , CO_2 и биомассу.

Цель работы – технологическое обоснование использования химических добавок для придания барьерных свойств упаковочной бумаге.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- освоить методику изготовления и испытания лабораторных образцов бумаги с барьерными свойствами;
- изготовить и испытать образцы бумаги с барьерными свойствами с применением различных волокнистых полуфабрикатов и нанесением барьерных покрытий с разными дозировками;
- установить влияние различных барьерных покрытий на прочностные и деформационные характеристики бумаги с барьерными свойствами;
- подобрать оптимальные условия для производства бумаги, обладающие повышенным уровнем барьерных свойств.

Экспериментальная часть

В ходе исследования барьерных свойств испытывались три химиката под номерами 1, 2 и 3. Они наносились с помощью анилоксовых стержней, представленных на рис. 1, следующих типов: с глубиной ячеек 8 мкм (белый), 20 мкм (красный) и 30 мкм (зеленый).



Рис. 1. Фотографии анилоксовых стержней

Были подготовлены образцы картона «лайнер» массой 120 г/м^2 и шириной $160 \times 297 \text{ мм}$ (рис. 2). В предыдущих испытаниях химиката №1 барьерные свойства не были достигнуты при массе слоя меньше 10 г/м^2 , в связи с этим исследование других барьерных покрытий было начато с нанесения слоя 10 г/м^2 .

Нанесение производили в один слой, рассчитав необходимое количество химиката по формуле:

$$m = x \cdot S / 1000, \quad [1]$$

где x – количество химиката на 1 см^2 , мг/см^2 ; S – площадь образца бумаги, см^2 ; m – искомая масса навески, г.

Химикаты были нанесены в следующих дозировках:

- для химиката №1 – 20 г/м^2 ;
- для химикатов №2 и №3 – 10 г/м^2 , 15 г/м^2 и 20 г/м^2 .

После переноса барьера на бумагу образцы помещались в сушильный шкаф на 2 минуты для быстрого образования пленки. Для каждой дозировки сделаны четыре экземпляра картона с барьерными свойствами.

На рис. 2 представлена фотография конечного вида картона с барьерными свойствами. Плёнка у всех экземпляров образовалась без видимых дефектов, слой равномерный по всей площади.



Рис. 2. Картон с нанесенным барьерным покрытием

Для определения барьерных свойств использовали следующие методы испытаний: определение поверхности впитываемости по Кобб, метод «коробочки», испытание на водопроницаемость.

На рис. 3 показан испытанный образец с нанесенным химикатом №3. По прошествии 30 минут образец размяк (рис. 3, б), появились бугры, в некоторых местах видны отчетливые следы влаги. Результаты испытаний барьерных покрытий №1 и №2 оцениваются как удовлетворительные.



Рис. 3. Испытание на впитываемость по методу Кобб₁₈₀₀: *а* – внешний вид образца во время испытаний; *б* – внешний вид образца после испытаний

Метод определения водопроницаемости по методу «коробочки» представлен на рис. 4. Образцы нарезаются на квадраты 120×120 мм, далее из них изготавливаются коробочки с основанием 50×50 мм. Коробочки располагаются на стекле или фильтровальной бумаге, затем в них заливается 75 мл дистиллированной воды с температурой 23 °С, и замеряется время с момента заполнения коробочки до появления воды на ее внешней стороне. До промокания коробочки должны простоять не менее 7 часов.



Рис. 4. Метод «коробочки»

Интервал времени с момента наполнения коробочки водой до появления капли воды на внешней поверхности является показателем водонепроницаемости испытуемого образца.



Рис. 5. Механическое повреждение слоя:

а – внешний вид; *б* – под микроскопом

В ходе анализа было обнаружено, что при загибании поверхности картона барьерный слой разрушается с образованием микротрещин (рис. 5), и вода просачивается сквозь пленку в месте изгиба. В связи с этим метод «коробочки» не подходит для определения водонепроницаемости, поэтому для последующего испытания оставили только основание без загибов, сделав по одному образцу для каждой дозировки. В центр образцов налили по 5 мл дистиллированной воды. При таком способе определения водонепроницаемости (рис. 6) образцы химикатов № 1 и № 2 смогли удерживать каплю более 7 часов, что показывает хорошие водонепроницаемые свойства. Все образцы химиката № 3 пропустили влагу через 2 часа после добавления жидкости.

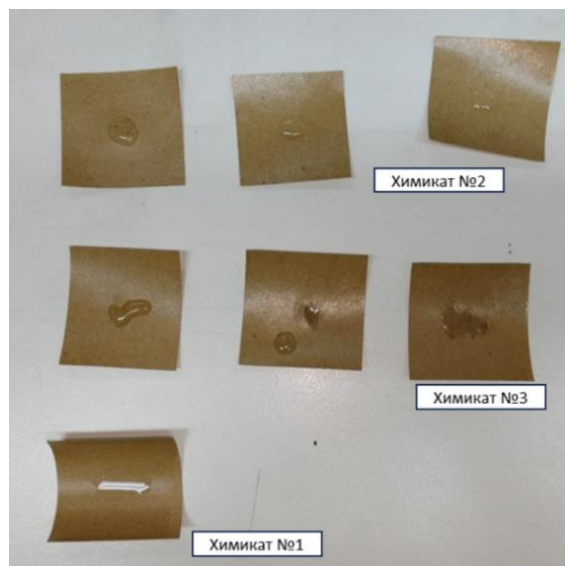


Рис. 6. Упрощенный метод испытания на водопроницаемость

Результаты проведенных испытаний на водопроницаемые и механико-прочностные характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Итоговый результат проведенных испытаний

Показатели	Метод испы- тания	Бумага- основа	Бумага с нанесенными химикатами						
		№1	№2			№3			
		Масса покрытия, г/м ²							
		—	20	10	15	20	10	15	20
Масса 1 м ² , г	ГОСТ Р ISO 536- 2013	123,5	143,4	133,3	137,9	142,7	132,3	137,3	141,0
Разрушающее усилие, Н	ISO 1924- 3-2005	142	152	138	161	158	152	148	156
Удельное сопротивление разрыву, кН/м		9,4	10,1	9,2	10,7	10,5	10,1	9,9	10,4
Индекс прочности при растяжении, Н·м/г		76	71	69	78	74	77	72	74
Деформация при разрушении, %		1,8	2,1	1,7	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1
Поглощение энергии при растяжении (ТЕА), Дж/м ²		103	124	99	138	134	127	122	130
Индекс ТЕА, Дж/г		0,84	0,86	0,74	1,00	0,94	0,96	0,89	0,92
Жёсткость при растяжении, кН/м		846	802	819	845	807	782	799	823
Сопротивление раздиранию, мН	ГОСТ 13525.3- 97	1240	1244	1181	1184	1234	1171	1213	1246
Индекс сопротивления раздиранию, мН·м ² /г		10,0	8,7	8,9	8,6	8,6	8,9	8,8	8,8
Поверхностная впитываемость воды, г/м ² Кобб ₆₀ , Кобб ₁₈₀₀	ГОСТ 12605-97	34	—	—	—	—	6	3	9
		—	29	22	11	11	49	43	52
Толщина, мкм	ГОСТ Р ИСО 534-2012	182	193	190	192	197	185	191	199
Плотность, г/см ³		0,679	0,743	0,702	0,718	0,724	0,715	0,719	0,709
Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа	ГОСТ 13525.8- 86	362	364	358	355	392	398	410	420
Индекс сопротивления продавливанию, кПа·м ² /г		2,9	2,5	2,7	2,6	2,7	3,0	3,0	3,0
Водонепроницаемость по гидростатическому методу, мин	п.4.5 ГОСТ 2228-81	—	>420	>420	>420	>420	110	120	120

В ходе проведения исследований по изучению свойств картона с различными барьерными покрытиями установлено:

1. Механико-прочностные показатели картона с барьерным покрытием практически не изменились по сравнению с картоном без барьерного покрытия.

2. Увеличение наносимого количества химикатов влияет на барьерные свойства незначительно. Оптимальный привес составляет 8–18 г/м², что обеспечивает требуемые показатели водонепроницаемости.

3. Образование пленки происходит за достаточно короткий промежуток времени, но по этой же причине происходит налипание химиката на вал, что требует тщательной чистки.

4. Данные барьерные покрытия могут быть использованы для производства мешочной бумаги, одноразовой посуды и аналогичных изделий, если их конструкция включает отдельные склеиваемые элементы.

В дальнейшем планируется продолжить испытание барьерных покрытий с различными добавками с формированием слоя на автоматической машине для нанесения покрытий, который недавно был приобретен «САФУ Инжиниринг».

Список литературы

1. Легонькова О.А., Федотова М.С., Селицкая О.В. Биоутилизация крупнотоннажного упаковочного материала в пищевой промышленности // Пищевая промышленность. 2011. №5. С. 74–77.
2. Zheng J., Suh S. Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics // Nature Climate Change. 2019. V.9. №.5. P.374–378.
3. Kamarudin S.H., Rayung M., Abu F., Ahmad S.B., Fadil F., Karim A.A., Abdullah L.C. A Review on Antimicrobial Packaging from Biodegradable Polymer Composites // Polymers. 2022. V.14. №. 1. P. 174.
4. Cao Y., Zhao M., Ma X., Song Y., Zuo S. A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans // Science of The Total Environment. 2021. V. 788. P. 147–620.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА НА ПРОЦЕСС РАЗМОЛА

И.Р. Лапин, В.А. Кожухов, А.В. Ушаков

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия

В статье анализируется размол волокнистой массы при разной концентрации, сравниваются их достоинства и недостатки. Предложены пути повышения эффективности процесса размола. Данная работа станет основой для дальнейших исследований влияния концентрации на размол волокнистых полуфабрикатов при получении бумажной продукции.

THE EFFECT OF FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCT CONCENTRATION ON THE GRINDING PROCESS

I.R. Lapin, V.A. Kozhukhov, A.V. Ushakov

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

The article analyzes the refining of fibrous mass at different concentrations, comparing their advantages and disadvantages. Ways to increase the efficiency of the refining process are proposed. This work will become the basis for further studies of the effect of concentration on the grinding of fibrous semi-finished products in the production of paper products.

Целлюлозно-бумажная отрасль играет значимую роль в промышленности и нуждается в постоянном развитии технологий. Один из основных этапов в производстве бумаги и картона – размол, который влияет на качество готового продукта. Эффективность этого процесса напрямую определяет уровень производства и, как следствие, свойства готовой продукции.

Размол волокнистого полуфабриката традиционно осуществляется при низкой концентрации в ножевых размалывающих машинах с преобладанием доли гидравлической составляющей, что способствует более равномерной разработке волокна и способствует повышению качества получаемого продукта. Однако этот процесс протекает на ограниченной площади кромок ножей и сопровождается увеличением силового давления в зоне размола, что приводит к укорачиванию волокна и снижению его механической прочности. Особенно негативно это сказывается на прочности древесины лиственных пород при низких концентрациях массы. Уменьшение удельной нагрузки на кромку ножа при росте осевого зазора создаёт более щадящие условия для размола, что, в свою очередь, повышает механическую прочность волокон. Но при этом увеличивается длительность

процесса размола, повышается удельный расход энергии и возрастает количество ступеней размола [1]. В связи с этим, возникает необходимость в оптимизации процесса размола для достижения баланса между качеством продукта, энергозатратами и производительностью.

Решением данной проблемы может стать ступенчатый размол (при высокой, затем низкой концентрации), что открывает возможности для более качественной разработки целлюлозной массы, с учётом морфологических особенностей волокон. Например, на первой ступени, при высокой концентрации, можно обрабатывать волокна, когда их структура имеет высокую грубость, подготавливая их к последующему этапу. Обработка на второй ступени, при низкой концентрации, позволяет снизить латентность волокна, что способствует повышению прочностных характеристик и придания равномерной структуры бумаги. Такой подход позволяет создавать композиционные материалы с заданными характеристиками, максимально используя потенциал каждого этапа процесса размола. Это особенно актуально в условиях растущей конкуренции и повышения требований к качеству бумаги, когда необходимо производить материалы с заданными свойствами, адаптированными к конкретным условиям эксплуатации [2].

Практическая реализация двухступенчатого размола требует тщательной настройки оборудования и параметров процесса. Важно учитывать тип и характеристики исходного сырья, требуемые свойства готовой продукции, а также возможности имеющегося оборудования. Оптимизация параметров размола на каждой ступени (концентрация, межножевой зазор, время обработки) позволяет достичь оптимального баланса между энергозатратами и качеством конечного продукта [3].

Исследования, проведенные Халандовским и Лаптевым, выявили, что при размоле высокой концентрации эффект размола в основном обусловлен трением между волокнами в упругой сети, а не так сильно зависит от прямого действия ножей. Размол при высокой концентрации способствует получению однородной волокнистой массы с более высокими механическими свойствами по сравнению с процессом при низкой концентрации. Сохранение длины и прочности волокон улучшает их растяжимость, сопротивление продавливанию, раздиранию и излому. При этом разрывная длина может быть одинаковой или немного ниже в сравнении с целлюлозой, размолотой при низкой концентрации. Это объясняется тем, что при высокой концентрации волокна подвергаются более интенсивному механическому воздействию, что приводит к их деформации и изменению структуры [3].

Следовательно, проблемы, связанные с неравномерной разработкой и сниженным качеством конечного продукта, возникающие при размоле высокой концентрацией, а также использование большого объема воды, что может вызвать увеличение производственных расходов при размоле с низкой концентрацией, таким образом, могут быть устранены путем применения двухступенчатого размола. Данный подход позволяет сочетать преимущества обоих методов и минимизировать их недостатки, обеспечивая оптимальное качество продукции при минимальных затратах.

В исследованиях В.Н. Лаптева указано, что использование комбинированного двухступенчатого размола при различных концентрациях массы способствует улучшению физико-механических характеристик волокнистых материалов. Это преимущество особенно заметно по сравнению с одноступенчатым размолем при высоких концентрациях до аналогичного уровня финишной обработки. Это связано с тем, что двухступенчатый размол позволяет более точно контролировать процесс обработки волокон и достигать оптимальной степени их размола и фибрилляции [4].

Также комбинированный – двухступенчатый способ размола целлюлозы позволяет использовать преимущества размола при высокой и низкой концентрациях. Размол целлюлозы при высокой концентрации массы на первой ступени (высокая концентрация) может сообщить волокну свойства, обеспечивающие повышение межволоконных сил связи без значительного снижения длины и прочности волокна, что позволяет увеличить растяжимость и сопротивление раздиранию. Размол на второй ступени при низкой концентрации увеличивает показатели прочности на разрыв, продавливание, излом и значительно улучшает структуру листа. Регулирование степени разработки волокна на первой ступени по удельному расходу энергии позволяет снизить суммарный удельный расход энергии. Таким образом, двухступенчатый размол позволяет оптимизировать процесс производства бумаги и получать материалы с заданными свойствами, адаптированными к конкретным условиям эксплуатации [5].

Проанализировав экспериментальные исследования авторов, сделаны выводы о перспективах использования двухступенчатого размола массы. Применение данной технологии позволяет получить готовую продукцию с высокими физико-механическими показателями. Так размол волокнистого полуфабриката при высокой концентрации повышает фибриллированность волокна, без его значительного укорочения. А благодаря размолу при низкой концентрации снижается латентность волокна, масса по-

лучается более однородной, оптимизируются энергозатраты и производительность процесса.

В заключение, двухступенчатый размол представляет собой перспективное направление в развитии целлюлозно-бумажной промышленности. Комбинируя преимущества размолы при высокой и низкой концентрациях, данная технология позволяет получать продукцию с улучшенными физико-механическими свойствами, снижать энергозатраты и оптимизировать использование сырья. Дальнейшие исследования и разработки в этой области будут способствовать повышению эффективности и конкурентоспособности предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.

Список литературы

1. Матвеев Б.П., Бутко Ю.Г., Антонович Л.Н., Коршунов А.И. Некоторые особенности процесса размолы целлюлозы высокой концентрации в дисковой мельнице // Целлюлоза, бумага и картон. 1972. № 27. С. 6–9.
2. Халандовский И.Н., Лаптев Л.Н., Трухтенкова Н.Е. Размол целлюлозы высокой концентрации из лиственной древесины // Бумажная промышленность. 1971. № 6. С. 5–7.
3. Матвеев Б.И. Исследование основных факторов процесса размолы сульфатной небеленой целлюлозы в дисковой мельнице при высокой концентрации. Дисс. ... канд. техн. наук. Л., ЛТИ ЦБП. 1974. 112 с.
4. Andersson S., Sandberg Ch. Engstrand P. Comparison of mechanical pulps from two stage HC single disc and HC double disc - LC refining // Appita Journal. 2012. pp. 1–7.
5. Andersson S., Sandberg Ch. Comparison of two different refining strategies; HC-HC and HC-LC // Appita Annual Conference. 2010. pp. 1–5.

ГЕНЕРАТОР ДИОКСИДА ХЛОРА EMEC LOTUS EASY В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

В.А. Липин, О.И. Ширин, М.Г. Петрова, П.А. Григорьева, Е.Д. Софронова
*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и
дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия*

Получение бленой целлюлозы высокого потребительского качества, в том числе растворимой, невозможно без использования, хотя бы на одной из стадий отбелики, диоксида хлора. Показаны технологические возможности использования в качестве источника диоксида хлора генератора EMEC LOTUS EASY.

EMEC LOTUS EASY CHLORINE DIOXIDE GENERATOR IN CELLULOSE- CONTAINING RAW MATERIAL PROCESSING TECHNOLOGY

V.A. Lipin, O.I. Shirin, M.G. Petrova, P.A. Grigorieva, E.D. Sofronova
*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg,
Russia*

Obtaining bleached pulp of high consumer quality, including soluble pulp, is impossible without the use of chlorine dioxide at least at one of the bleaching stages. Technological possibilities of using the EMEC LOTUS EASY generator as a source of chlorine dioxide are shown.

Современные тенденции в целлюлозно-бумажном производстве включают превращение перерабатывающие древесное сырье предприятия, в комплекс по производству рыночных продуктов, включая целлюлозные волокна различного назначения, топливо и химикаты. Помимо целлюлозы «бумажного» качества, все большее значение приобретает растворимая целлюлоза и ее производные, используемые во многих отраслях включая получение вискозы, на долю которой приходится три четверти мирового производства такой целлюлозы, санитарно-гигиенических изделий (СГИ) и других изделий медицинского назначения, микро- и наноцеллюлозы. Особый интерес к растворимой целлюлозе вырос в последние годы в связи с получением из нее волокон лиоцелла – полусинтетического текстильного волокна.

К свойствам растворимой целлюлозы производителями предъявляются более высокие требования, как по химическому составу, так и по ряду физических свойств, в том числе это высокое содержание альфа-целлюлозы, низкое содержание гемицеллюлозы, высокая реакционная способность и определенный диапазон численных значений вязкости вязкость.

Для СГИ помимо всего прочего, очень важно контролировать количество хлора и хлорпроизводных в сырье, так как его содержание в продукции, контактирующей с человеческой кожей должно быть минимизировано.

Несмотря на то, что наиболее качественная растворимая целлюлоза получается из хлопка, 85 % её производится из древесины, в частности лиственных пород деревьев – эвкалипта, берёзы, осины. Достоинствами такого сырья являются высокий уровень возобновляемости этого ресурса. возможности плантационного выращивания, отсутствия специального ухода при выращивании, характерного для хлопковых плантаций. Кроме того, необходимо учитывать мировую тенденцию сокращения посадок хлопчатника.

Производство растворимой целлюлозы в РФ носит ограниченный характер, большая её часть является импортной, ставится задача возобновления массового производства растворимой целлюлозы. При выборе технологии получения растворимой целлюлозы важно соблюдать баланс трёх факторов: экология, экономика и качество. Для дополнительного удаления гемицеллюлозы и лигнина могут быть применены различные технологии. В частности, обработка потока после варки. Данный способ имеет ряд недостатков, таких как более низкий выход целлюлозы, высокие инвестиционные затраты и высокий расход реактивов. Поэтому зачастую используется доочистка целлюлозы после отбелки, которая может включать в себя холодную/горячую каустическую экстракцию или экстракцию с использованием ферментов [1,2].

Наиболее экологически вредной с точки зрения воздействия на окружающую среду стадией в процессе получения целлюлозы, в том числе и растворимой, является отбелка. В ней используются химические вещества, включая соединения хлора, которые образуют практически неразлагаемые отходы, загрязняющие окружающую среду. Негативное воздействие на окружающую среду отходами процесса отбелки может быть достигнуто за счет использования на отдельных стадиях различных ферментов, например, ксиланазы, способствующей удалению из целлюлозы ксилана, являющегося основным звеном гемицеллюлозы. Однако, практика показывает, что получить целлюлозу с требуемыми свойствами без использования диоксида хлора невозможно. Для минимизации использования диоксида хлора в процессе отбелки целлюлозы была разработана специальная схема отбелки, включающая озонирование – отбелку диоксидом хлора – горячее облагораживание с добавлением пероксида водорода – совместную отбелку пероксидом водорода и кислородом. Использование

данной схемы позволяет получить качественный продукт, в том числе растворимой целлюлозы.

Существующие коммерческие системы получения ClO_2 , применяемого в отбелке, используют диоксид серы, метанол, хлорид натрия и др. в качестве восстановителей. Во многих случаях для получения диоксида хлора обычно требуется один или несколько опасных материалов или они производятся в качестве побочного продукта [3]. Кроме того, существуют проблемы с поставками отдельных реактивов на объекты целлюлозно-бумажной промышленности. Стоимость установок по производству диоксида хлора и необходимость в обученном персонале для эксплуатации и обслуживания этих установок, высокая стоимость реактивов для его синтеза определяют поиск аппаратурно-технологических решений, которые позволяют легко и безопасно производить диоксид хлора для целей отбелки.

Была успешно продемонстрирована возможность использования установки для получения ClO_2 для отбелки целлюлозы. Генераторы диоксида хлора ЕМЕС LOTUS до сих пор использовались, главным образом, для удаления микроорганизмов в системах водоснабжения, а также в целях дезинфекции, например, при обработке воды в бассейнах [4]. Системы получения диоксида хлора LOTUS являются надежными и безопасными, требуемый диоксид хлора образуют соляная кислота (HCl) и хлорит натрия (NaClO_2). Поскольку диоксид хлора производится из разбавленных растворов соляной кислоты (HCl 9 %) и хлорида натрия (NaClO_2 7,5 %), не требуется хранение газообразного хлора или конденсированных растворов.

Обработке диоксидом хлора подвергались несколько типов целлюлозы, включая частично отбеленную промышленную крафт-целлюлозу из древесины лиственных и хвойных пород российской компании, каждая из которых была отбелена с помощью последовательности отбелки КЩО-ЕР, а также неотбеленную крафт-целлюлозу из хвойных пород древесины.

Число Каппа образцов целлюлозы было определено по ISO 302-2015, содержание альфа-целлюлозы – по ГОСТ 6840-78, степень полимеризации образцов определяли по вязкости растворов в кадоксене на капиллярном вискозиметре с диаметром капилляра 0,73 мм – по ГОСТ 25438-82 [5].

Полученные результаты показали, что использование стадии D на последней стадии отбелки привело к улучшению и стабилизации численных значений измеряемых физико-химических параметров: Числа Каппа, содержания альфа-целлюлозы, степени полимеризации и др.

Список литературы

1. Hintz H.L., Lawal S.A. Paper: Pulping and Bleaching. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11233-0
2. Suess H.U. Pulp Bleaching Today. Berlin, Walter de Gruyter, 2010. 319 p. DOI: 10.1515/9783110218244
3. US Pat 6761872B2. Method for generating chlorine dioxide. 13.07.2004.
4. Psakis G., Spiteri D., Mallia J., Polidano M., Rahbay I., Valdramidis V.P. Evaluation of Alternative-to-Gas Chlorination Disinfection Technologies in the Treatment of Maltese Potable Water // Water, 2023. V. 15(8). P. 1450. DOI: 10.3390/w15081450
5. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВКИ БЕЗНОЖЕВОГО РАЗМОЛА ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНОПЛИ

М.М. Литвинова, Ю.Д. Алашкевич, Р.А. Марченко

*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика
М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия*

В статье представлены результаты исследования влияния конструктивных характеристик размольных агрегатов на процесс размол технической конопли. Проведено сравнительное исследование параметров размол при использовании приёмного устройства с различным числом лопастей (8, 12, 24, 36). Выявлены особенности формирования зависимости степени помола от продолжительности размол при различных количествах лопастей приёмного устройства.

INVESTIGATION OF INDIVIDUAL DESIGN PARAMETERS OF A KNIFE-FREE INDUSTRIAL HEMP MILLING PLANT

M.M. Litvinova, Y.D. Alashkevich, R.A. Marchenko

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

The article presents the results of a study of the influence of the design characteristics of grinding units on the process of grinding industrial hemp. A comparative study of the grinding parameters was carried out when using a receiving device with a different number of blades. (8, 12, 24, 36). The peculiarities of the formation of the dependence of the degree of grinding on the duration of grinding for different numbers of blades of the receiving device are revealed.

Основным сырьем для изготовления бумаги является древесина, включая её девять наиболее распространенных видов: ель, сосна, пихта, ольха, лиственница, тополь, береза, осина и бук. Среди менее используемых пород выделяются эвкалипт, каштан, липа, дуб и клен. Все эти источники можно классифицировать на две основные группы: хвойные и лиственные породы. Их различия обусловлены химическим составом и морфологическими характеристиками, которые, в свою очередь, определяют свойства получаемых целлюлозных волокон.

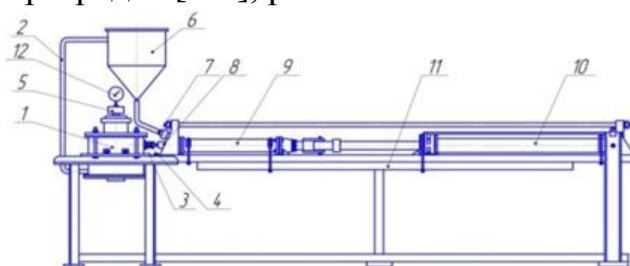
В контексте будущих исследований особый интерес представляет техническая конопля.

Техническая конопля – это однолетнее растение, которое может достигать высоты от двух до семи метров. Толщина стебля у основания составляет от 3,5 до 15 миллиметров [1].

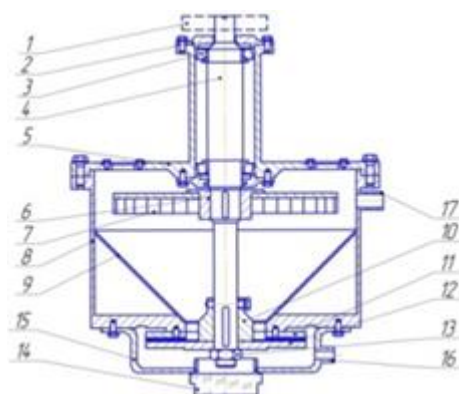
У технической конопли прямой стебель и листья с зубчатыми краями. Вегетационный период может длиться от 80 до 160 дней. Техническая

конопля хорошо приспособляется к различным почвам, освещённости и температуре. Культурные виды растения можно разделить на европейские и восточноазиатские формы. Европейские сорта включают в себя северные низкорослые и скороспелые, среднерусские и высокорослые позднеспелые южные сорта. Волокна технической конопли очень прочные, их предел прочности при растяжении составляет от 550 до 900 МПа.

Для получения готовой продукции (бумаги, картона и т.д.) техническая конопля подвергается размолу. Из существующих способов размола с использованием ножевых машин (конические мельницы, дисковые мельницы и т.д.), наиболее предпочтительным является способ размола без использования ножевых гарнитур. Для исследований процесса размола в рамках работы применяется установка безножевого размола типа «Струя-преграда» [2-3], рис. 1.



- 1 – узел безножевого размола; 2 – трубопровод возврата; 3 – раструб; 4 – насадка;
5 – тормозное устройство; 6 – емкость;
7 – всасывающий клапан; 8 – выпускной клапан; 9 – рабочий цилиндр; 10 – приводной цилиндр; 11 – рама; 12 – тахометр



- 1 – тормозное устройство; 2 – крышка подшипника; 3 – подшипник; 4 – вал;
5 – крышка корпуса; 6 – ступица турбины; 7 – турбина; 8 – корпус; 9 – конус;
10 – ступица подвижного диска ножевой гарнитуры; 11 – неподвижный диск ножевой гарнитуры; 12 – подвижный диск гарнитуры; 13 – прижимная гайка; 14 – крышка; 15 – днище; 16 – патрубок выхода волокнистой массы; 17 – патрубок подачи волокнистой массы

Рис. 1. Схема экспериментальной установки «струя-преграда» с узлом безножевого размола

Экспериментальное исследование проводилось при давлении в рабочем цилиндре 12 МПа. Внутренний диаметр сопла, предназначенного для формирования и направления струи суспензии на преграду, составляет 2 мм. Скорость истечения суспензии из рабочего цилиндра достигала 130 м/с.

На первом этапе технологического процесса лубяная часть растения конопля подвергается процедуре измельчения. Данная операция является необходимой в связи с высокой длиной волокон конопля, которая может достигать 2-4 метров [4].

В рамках исследования был проведен анализ степени помола в зависимости от продолжительности процесса размола с использованием шкалы Шоппер-Риглера, представленной на рис. 2.

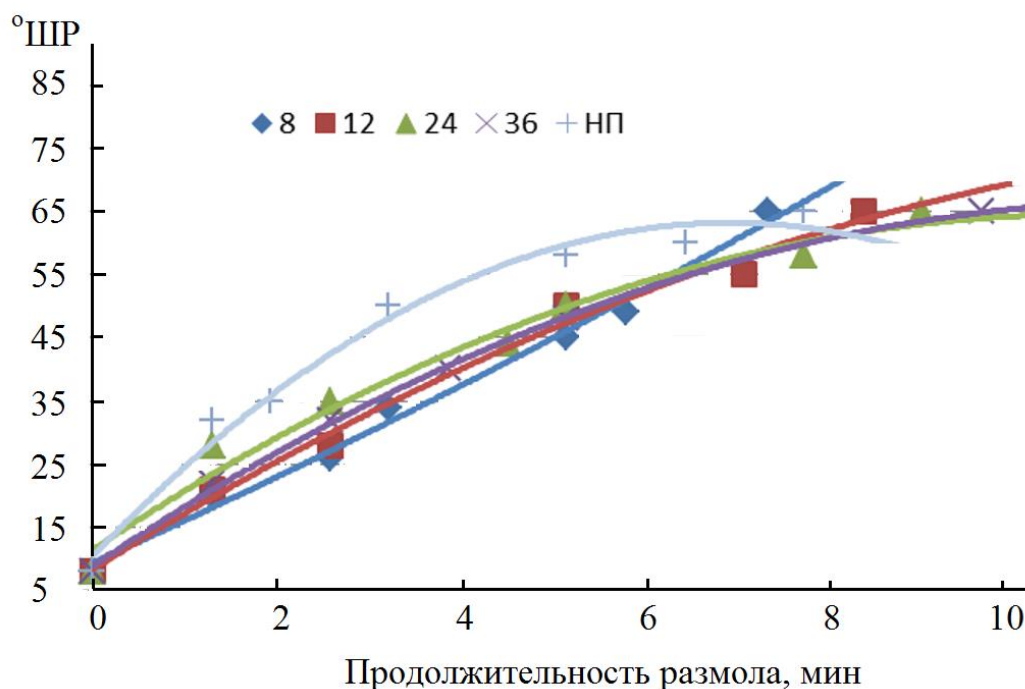


Рис. 2. Кривые размола при концентрации 1 %

На рис. 2 представлена зависимость степени помола по шкале Шоппер-Риглера от времени размола с учётом различного количества лопастей на подвижной преграде и представлены данные по степени помола для неподвижной преграды (НП). Как видно из рисунка качественные зависимости представляют следующую картину. Для минимального количества (8 лопастей), зависимость носит линейный характер. Для остальных – качественные значения представляют собой параболические зависимости, в том числе и для неподвижной преграды. Во всех случаях имеет место увеличение значений степени помола до 65 °ШР. Что касается неподвижной преграды, то после 65 °ШР, интенсивное снижение степени помола. Для подвижной преграды с 12, 24, 36 лопастями наблюдается снижение степени помола, но менее интенсивно.

Выводы: как видно из рис. 2, для рассматриваемых конструкций, независимо от количества лопастей, степени помола по шкале Шоппер-Риглера до достижения 65 °ШР мало отличаются друг от друга. А наилучший результат наблюдается при использовании неподвижной преграды.

Список литературы

1. Desanlis F.; Cerruti N.; Warner P. Hemp agronomics and cultivation // Hemp: Industrial Production and Uses. 2013. pp. 98–124.
2. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дис. ... доктор техн. наук: 05.21.03 / Ю.Д. Алашкевич. Красноярск. 1987. 361 с.
3. Патент № 2363792 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/00. установка для измельчения волокнистого материала: 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».
4. Литвинова М.М., Алашкевич Ю.Д. Марченко Р.А., Савенков С.С. Анализ прироста степени помола однолетних растительных полимеров в целлюлозно-бумажном производстве // Хвойные бореальной зоны. 2024. Т. 42, № 5. С. 61–65. DOI 10.53374/1993-0135-2024-5-61-65.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРОВ РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ: БЕЛОЙ ХИМИКО-ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ И БЕЛОГО ПЕРВИЧНОГО ВОЛОКНА НА СВОЙСТВА МЕЛОВАННОГО КАРТОНА

Д.С. Луцкевич

Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Представлены результаты исследования влияния факторов размол волокнистых полуфабрикатов: белой химико-термомеханической массы (БХТММ) и белого первичного волокна на физико-механические свойства мелованного картона. Выявлены основные технологические проблемы, возникающие при производстве БХТММ, и оценено их влияние на конечные характеристики картона.

STUDY OF THE INFLUENCE OF FACTORS OF REFINING OF PULPS: BLEACHED CHEMICAL-THERMOMECHANICAL PULPS AND BLEACHED PRIMARY FIBER ON THE PROPERTIES OF COATED CARDBOARD

D.S. Lutskevich

Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The article presents the results of a study of the influence of grinding factors of fibrous semi-finished products: bleached chemical-thermomechanical pulp (BCTMP) and bleached primary fiber on the physical and mechanical properties of coated cardboard. The main technological problems arising in the production of BCTMP are identified, and their influence on the final characteristics of the cardboard is assessed.

Мелованный картон, используемый в упаковочной и полиграфической промышленности, должен обладать высокими прочностными и печатными характеристиками. Достижение этих свойств напрямую зависит от выбора и переработки волокнистых полуфабрикатов, применяемых в составе многослойной структуры картона. Традиционно для этого используются первичные сульфатные волокна, однако в условиях необходимости ресурсосбережения и снижения себестоимости возрастающий интерес вызывает использование белой химико-термомеханической массы (БХТММ) [1].

Внутренний слой, формируемый на основе БХТММ, обеспечивает картону объем и жесткость, тогда как внешние слои из целлюлозы способствуют достижению требуемой прочности, гладкости и печатоспособности.

Ключевым технологическим этапом является механическая обработка волокнистых полуфабрикатов – размол, способствующий увеличению площади поверхности волокон, повышению степени их фибрилляции и улучшению межволоконных взаимодействий.

Особую сложность представляет размол беленой химико-термомеханической массы (БХТММ), обладающей неоднородной морфологией и повышенной склонностью к разрушению при интенсивной механической переработке.

В результате исследования было установлено, что при неэффективном размолу беленой химико-термомеханической массы, ухудшаются показатели: степень помола, разрывная длина, пухлость.

Одна из основных причин – это пропитка щепы до и после MSD. Для определения степени пропитки использовали методику фирмы Andritz. Данная методика позволяет определить в щепе процентное соотношение химических реагентов [2].

Полученные результаты показали низкую эффективность пропитки щепы. В щепе сохраняется значительное количество воздуха: показатель теста на пропитку до MSD принимал значения не выше 30 %. Это означает, что из 70 % щепы воздух не был вытеснен, и проникновение химических реагентов оставалось преимущественно поверхностным.

Следовательно, щепка не подвергается должной физико-механической обработке, в частности, не происходит разрушения срединной пластинки межклеточной стенки (рис. 1).

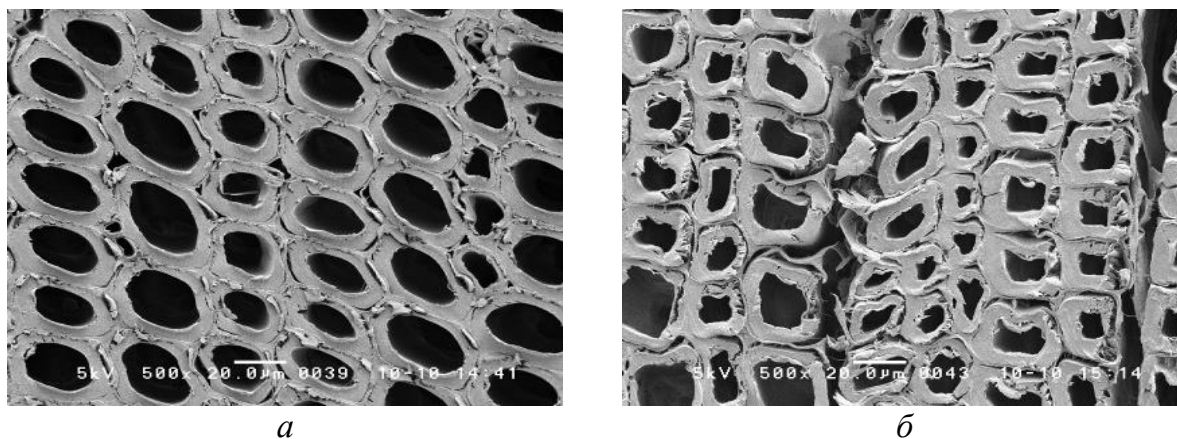


Рис. 1. Воздействие предварительной обработки:
а – щепка до обработки; *б* – щепка после MSD

С учётом того, что щепка не получила достаточного сжатия в MSD и содержит большое количество остаточного воздуха, глубокое проникновение химикатов в её структуру не происходит. В результате щепка поступает в рафинер первой ступени только с поверхностной обработкой. Из-за этого возрастают негативные факторы: неоднородность нагрузки рафинера 1-й ступени, повышенное количество костры (сора), перерасход химикатов.

Таким образом после размола БХТММ, при действующем нормировании регламента не удаётся достичь необходимых показателей, что подтверждается полученными данными (табл. 1).

Таблица 1. Показатели БХТММ после размола

Показатель	Норма по регламенту	Фактические данные
Степень помола, °ШР	32 – 36	29
Белизна, %	76 >	75,1
Пухлость, см ³ /г	2,5 >	2,31
Толщина, мкм	170 >	180
Разрывная длина, м	2300 >	2200
Сорность	> 100	121
Концентрация, %	7 – 10	7,7
pH	6,5 – 7,5	6,5

Так же проводились исследования при продолжительном интенсивном размоле БХТММ. Установлено, что при интенсивном размоле наблюдается прирост базовых показателей (табл. 2).

Таблица 2. Показатели БХТММ при интенсивном размоле

Показатель	Норма по регламенту	Фактические данные
Степень помола, °ШР	32 – 36	38
Белизна, %	76 >	80,1
Пухлость, см ³ /г	2,5 >	2,44
Толщина, мкм	170 >	183
Разрывная длина, м	2300 >	2660
Сорность	> 100	133
Концентрация, %	7 – 10	7,2
pH	6,5 – 7,5	6,5

При исследовании беленого первичного волокна установлено, что с увеличением степени размола наблюдается повышение прочности на разрыв. Однако интенсивный размол приводит к образованию избыточного количества мелкого волокна, которые ухудшают прочность и проклеиваемость.

Для более глубокого понимания влияния характеристик волокна на свойства мелованного картона было проведено сравнение морфологических параметров двух типов волокнистых полуфабрикатов — БХТММ и белёного первичного волокна после размола. Это сравнение позволило оценить различия в длине, форме, степени помола и содержании мелочи, которые напрямую влияют на структуру и эксплуатационные качества картона (табл. 3).

Таблица 3. Сравнение волокнистых полуфабрикатов после размола

Показатель	БХТММ	Беленое первичное волокно
Средневзвешенная длина волокна, мм	0,976	0,999
Средняя ширина волокна, мкм	22,6	22,6
Средний фактор формы, %	91,560	92,363
Мелочь ($\leq 0,2$ мм), %	7,7	12,8
Грубость, мкг/м	115,4	133,3
Степень помола, °ШР	34	33
Концентрация, %	3,50	3,27

Результаты сравнительного анализа морфологических характеристик белёной химико-термомеханической массы (БХТММ) и белёного первичного волокна после размола демонстрируют значительное влияние параметров размола на физико-механические свойства мелованного картона.

Выявлено, что БХТММ, обладая меньшей долей мелочи (7,7 %) и сопоставимой длиной волокон, обеспечивает более однородную структуру внутреннего слоя картона, способствуя увеличению его объёма и жёсткости. В то же время белёное первичное волокно, несмотря на лучшую средневзвешенную длину волокон (0,999 мм) и более высокий фактор формы (92,363 %), при неправильном подборе параметров размола образует избыточное количество мелочи (12,8 %). Это отрицательно влияет на прочность, проклеиваемость и взаимодействие с мелующими композициями в наружных слоях.

Таким образом, неправильно выбранные параметры размола могут привести к ряду производственных и качественных проблем: снижению прочностных характеристик, нарушению взаимодействия с мелующими композициями и, как следствие, к снижению качества готового мелованного картона. Кроме того, чрезмерный размол увеличивает энергетические затраты и ускоряет износ оборудования.

Список литературы

1. Махотина Л. Г. Технология целлюлозных композиционных материалов. Современные тенденции в технологии мелованных видов бумаги и картона: учебное пособие; С.-Пб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. 76 с.
2. ANDRITZ AG. Impregnation technologies and testing methods for pulp and board applications [Электронный ресурс]. – Грац, Австрия: ANDRITZ AG, 2022. – URL: <https://www.andritz.com> (дата обращения: 04.06.2025).

НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНАЯ ВАРКА ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ НА РАЗНЫХ ОСНОВАНИЯХ

А.В. Маслова, Е.А. Иванчина, Е.О. Попова, М.А. Садыева, О.В. Извеков
ООО «ПЦБК», Пермь, Россия

Проведены опытные нейтрально-сульфитные варки березы и осины на натрие-вом и натриево-аммониевом основаниях. Приведена сравнительная характеристика механических показателей полуцеллюлозы (ПЦ), степени её провара и жесткости, физико-химические показатели остаточного щелока.

THE NEUTRAL SULFITE PULPING OF HARDWOOD ON VARIOUS BASES

A.V. Maslova, E.A. Ivanchina, E.O. Popova, M.A. Sadyeva, O.V. Izvekov
LLC "PCBK", Perm, Russia

The experimental neutral sulphite pulplings of birch and aspen on sodium and sodium-ammonium bases were carried out. The comparative characteristic of mechanical parameters of semichemical pulp (SCP), its degree of cooking and rigidity, physicochemical parameters of spent liquor are given.

Нейтрально-сульфитная варка полуцеллюлозы (ПЦ) – наиболее подходящий способ для переработки лиственных пород древесины. В ходе варочного процесса поддерживается слабощелочная или нейтральная среда, не оказывающая сильного гидролитического действия на составные части древесины, но ослабляющая связи между волокнами [1]. С целью достижения нейтральной среды конца варки используются буферные добавки: (карбонат натрия (Na_2CO_3), гидрокарбонат натрия (NaHCO_3), гидроксид натрия (NaOH), аммиак водный $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Количество буферной добавки, которое необходимо добавить, должно быть таким, чтобы обеспечивалась нейтрализация образующихся кислых продуктов при варке – лигносульфоновой и серной кислот, варка должна быть закончена вблизи нейтральной среды [2, 3].

Если рассматривать лиственные породы древесины, то осина и береза – основное древесное сырье для осуществления нейтрально-сульфитного способа варки в России. По количественному и качественному составу полисахаридов эти виды пород схожи (ксиланы – группа гемицеллюлоз, основные полисахариды как березы, так и осины), они также имеют сходство в длине волокна (0,8 - 1,7 мм) [4]. Но несмотря на это, береза имеет более жесткую структуру, чем осина. Относительная плотность

березы составляет $0,600 \text{ г/см}^3$, осины – $0,430 \text{ г/см}^3$ (в абсолютно сухом состоянии) [5].

Проведены опытные нейтрально-сульфитные варки березы и осины на натриевом и натриево-аммониевом основаниях. Рассмотрена возможность сочетания двух видов древесины: осины и березы (на разных основаниях). В совокупности с этим приведена сравнительная характеристика механических показателей качества ПЦ (разрывная длина (L , м), абсолютное сопротивление продавливанию (Π , кПа), сопротивление торцевому сжатию (CCT_{30} , кН/м) и сопротивление плоскостному сжатию (CMT_{30} , Н), жесткости (ед. Каппа), степени провара (%) и основных физико-химических параметров остаточного щелока (уровень pH, содержание остаточного SO_2 (г/л) и содержание сухих веществ (%)). Диаграммы зависимостей жесткости и степени провара ПЦ от композиционного состава лиственных пород древесины при варках на натриевом и натриево-аммониевом основаниях представлены на рис. 1.

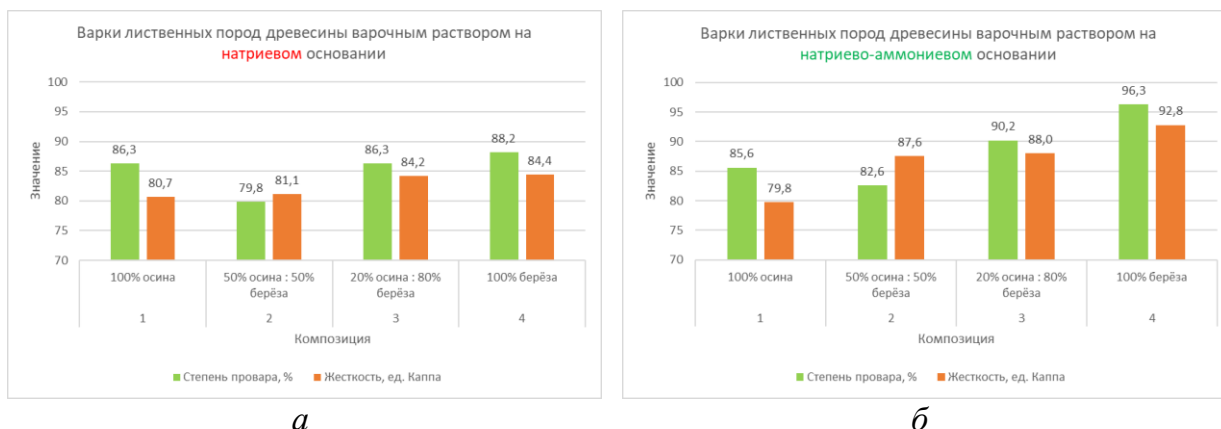


Рис. 1. Диаграммы зависимостей жесткости и степени провара ПЦ от композиционного состава лиственных пород древесины при нейтрально-сульфитных варках на основаниях: *а* – натриевое, *б* – натриево-аммониевое

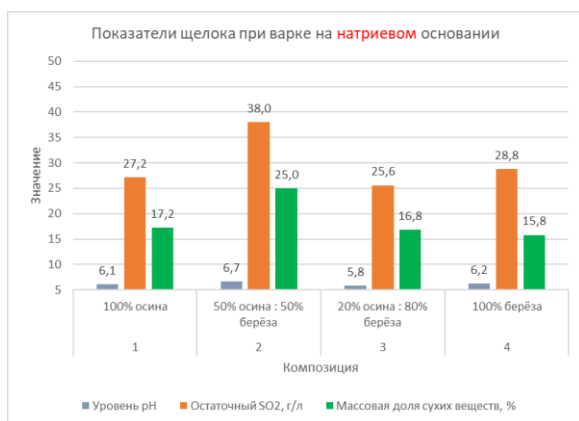
Самая низкая степень провара с использованием обоих варочных оснований, как видно на рис. 1, наблюдается при составлении композиции 50 % березы + 50 % осины. Причина может быть связана с различным анатомическим и химическим строением березы и осины, варочный раствор не может равномерно пропитать щепу и, в дальнейшем, проварить её до необходимой жесткости. Осина – более мягкое сырье по сравнению с березой, исходя из их относительных плотностей, поэтому при добавлении осины в композицию к березе, жесткость ПЦ становится ниже.

Для сравнения механических показателей из ПЦ были изготовлены отливки на листоотливном аппарате ЛА-3. Результаты лабораторных варок приведены в табл. 1.

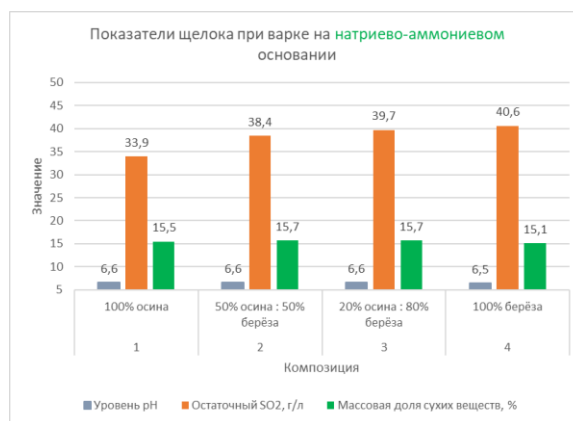
Таблица 1. Результаты лабораторных варок

Тип основания	Композиция	Число Каппа	Степень провара, %	Механические показатели			
				П, кПа	L, м	CCT ₃₀ , кН/м	CMT ₃₀ , Н
Натриевое	100 % осина	80,7	86,3	379	6700	3,14	335
	50 % береза, 50 % осина	81,1	79,8	372	7000	3,21	373
	80 % береза, 20 % осина	84,2	86,3	422	7100	2,83	390
	100 % береза	84,4	88,2	454	7700	3,40	374
Натриево-аммониевое	100 % осина	79,8	85,6	574	8700	2,69	370
	50 % береза, 50 % осина	87,6	82,6	569	9700	2,50	367
	80 % береза, 20 % осина	88,0	90,2	554	8900	2,60	348
	100 % береза	92,8	96,3	580	8800	3,03	357

Параметры остаточного щелока после варки представлены на рис. 2.



а



б

Рис. 2. Диаграмма зависимостей параметров остаточного щелока от композиционного состава листовенных пород древесины при нейтрально-сульфитных варках на основаниях: а – натриевое, б – натриево-аммониевое

Для варок 100 %-ой березы и 100 %-ой осины подобран оптимальный варочный раствор. Для 100 %-ой березы более подходящим является варочный раствор на натриевом основании, так как, как показано в табл. 1 и на рис. 2, достигнут наилучший результат при совокупности высоких

механических показателей и низкого содержания остаточного SO_2 . Для варки 100 %-ой осины, наоборот, варочный раствор на натриево-аммониевом основании оказался предпочтительнее ввиду высоких механических показателей.

Композиция осины и березы 50:50 не показала значимых результатов, поскольку отмечены низкая степень провара (около 80 % на обоих основаниях) и нестабильное качество остаточного щелока с большим содержанием сухих веществ и остаточного SO_2 . Осина в композиции с березой ухудшает механические показатели следующим образом:

- на натриевом основании: L на 9 %, P на 18 % и CCT_{30} на 6 %;
- на натриево-аммониевом основании: P на 2 % и CCT_{30} на 18 %.

Варки в композиции 80:20 близки по результатам варки березы на обоих основаниях, но всё же не достигают таких же значений.

В заключение, проведенные опытные лабораторные варки позволили выявить оптимальный варочный раствор для разных пород древесины: для березы – на натриевом основании, для осины – на натриево-аммониевом. Наихудшие результаты достигнуты при варках композиций берёзы и осины 50:50 на обоих варочных основаниях. Говоря о механических показателях полученной ПЦ, в целом, показатели березы, сваренной на натриевом основании, выше на 12 %, чем у осины. На натриево-аммониевом основании – у березы выше на 2,5 %, чем у осины.

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.: Гослесбумизат, 1963. 256 с.
3. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М.: Лесн. пром-сть, 1981. 296 с.
4. Шитов Ф.А. Технология целлюлозно-бумажного производства». М.: Лесн. пром-сть, 1971. 336 с.
5. Непенин Н.Н. Т.1. Производство сульфитной целлюлозы. Изд. 2-е. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 624 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВАРОЧНО-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л.Г. Махотина¹, А.А. Таразанов¹, Е.А. Бобкова¹, А.Н. Пермяков², С.Б. Макаревич²

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Компания НАЛКО», Москва, Россия

В работе представлены результаты исследования влияния варочно-диспергирующих добавок, вводимых при сульфатной варке и промывке, на показатели выхода, жесткости целлюлозы, наличия свободной и капсулированной смолы, содержания экстрактивных веществ. Для исследования использовали производственную щепу лиственной древесины (смесь березы и осины).

USING DISPERSING ADDITIVES TO IMPROVE THE TECHNOLOGY OF KRAFT COOKING OF HARDWOOD PULP

L.G. Makhotina¹, A.A. Tarazanov¹, E.A. Bobkova¹, A.N. Permyakov², S.B. Makarevich²

¹St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia

²LLC «NALKO Company», Moscow, Russia

The paper presents the results of a study of the influence of cooking and dispersing additives at the stages of sulphate cooking and washing on the yield indices, cellulose rigidity, presence of free and encapsulated resin, and content of extractive substances. Industrial chips of deciduous wood (a mixture of birch and aspen) were used for the study.

Введение

При переработке лиственной древесины (березы и осины) в сульфат-целлюлозном производстве возникает проблема смоляных затруднений. Состав экстрактивных веществ лиственных пород отличается от состава смолы в хвойной древесине. При сульфатной варке хвойной древесины смолы и жиры подвергаются практически полному омылению щелочным варочным раствором и переходят в раствор в виде натриевых солей смоляных и жирных кислот – сырого сульфатного мыла. В лиственной древесине практически отсутствуют смоляные кислоты и велика доля неомыляемых нейтральных веществ. Большая часть липидов и неомыляемых веществ лиственной древесины заключена в мелких клетках лучевой паренхимы. Эти вещества плохо растворяются в сульфатном варочном щелоке, затрудняя проникновение варочного раствора в щепу, процесс ее делигнификации и обессмоливания [1]. Экстрактивные вещества, оставшиеся в волокнах, проходят через все стадии процесса – варку, промывку, фильтро-

вание, кислородную делигнификацию и белиение, что создает проблемы, например, в бумагоделательных машинах, поскольку экстрактивные вещества могут загрязнять сеточную часть и прессовые сукна, а также могут снижать уровень белизны целлюлозы. Кроме того, экстрактивные вещества приводят к появлению загрязняющих частиц, так называемых липких загрязнений, или липких компонентов в бумажном полотне, особенно если в качестве сырья была использована плотная древесина, например, березовая. Целлюлоза с большим количеством частиц смолы может привести к таким дефектам бумаги как разрывы, отверстия и пятна [2]. В настоящее время для борьбы со смоляными затруднениями используют диспергаторы, минеральные веществ (тальк) и растворители [3].

Диспергаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ) стабилизируют частицы смолы, извлекаемой из древесины, для предотвращения образования коллоидного раствора. Затем частицы смолы вымываются из системы.

В подходе, основанном на растворении, частицы смолы растворяют с помощью поверхностно-активных веществ, растворителей и комбинаций растворителей и поверхностно-активных веществ.

При использовании минеральных веществ частицы смолы адсорбируются на них и переносятся через системы в качестве части продукта.

Цель работы: Исследование влияния диспергирующих добавок, вводимых при варке и промывке, на процесс сульфатной варки лиственной древесины.

Методическая часть

Для исследования использовали производственную щепу лиственной древесины (смесь березы и осины). Варку проводили белым щелоком. Для создания необходимого гидромодуля использовали отработанный черный щелок.

Для проведения лабораторных испытаний использовали пилотную варочную установку, изготовленную по разработкам кафедры ТЦКМ СПб ГУПТД на фирме РТИ, Австрия. Процесс варки проводили в соответствии с технологическим режимом производства лиственной целлюлозы на промышленных предприятиях адаптированном к лабораторной установке.

Диспергирующую добавку Синалаб 74418SR вводили в варочный щелок перед подъем температуры на варку. Синалаб PP10-3152, после процесса варки и слива черного щелока, вводили в автоклав на промывку с нагревом до 85 °С и циркуляцией в течение 20 минут.

Для промышленной щепы были определены влажность по ГОСТ 15815-83 и массовая доля смол и жиров по ГОСТ 6841-77. После варочно-го процесса для целлюлозы определяли: массу сухого вещества по ГОСТ 16932-93; степень делигнификации по ГОСТ 10070-74 определяли методом обратного титрования на автоматическом титраторе АТП-02; массовую долю смол и жиров по ГОСТ 6841-77. Также был выполнен микроскопический анализ волокна.

Экспериментальная часть

В табл. 1 представлены показатели качества полученной целлюлозы.

Таблица 1. Показатели качества полученной сульфатной целлюлозы

Показатели качества	Варка без добавок	Варка с добавками
Жесткость, ед. Каппа	21,6	21,7
Выход, %	43,2	44,3
Непровар, %	0,4	0,7

Микроскопию образцов целлюлозы выполняли с использованием светового микроскопа «БИОМЕД-6». Метод заключается в окрашивании частиц смолы спирто-ацетоновым раствором препарата Судан III [4].

Микроскопическое исследование показало, что на волокнах целлюлозы, полученной при проведении варки без добавок, видны как частицы коагулированной (осевшей на волокне) смолы (рис. 1, а, б, в), так и внутриволоконная (капсулированная), окрашенная в красный цвет смола (рис. 1, а, в, г).

Для целлюлозы, полученной при проведении варки с Добавками СИНАЛАБ 74418SR и СИНАЛАБ PP10-3152, на волокнах наблюдается только внутриволоконная (капсулированная), окрашенная в красный цвет смола.

Определение содержания смол и жиров проводили методом экстрагирования по ГОСТ 6841. Сущность метода в определении содержания смол и жиров заключается в многократном экстрагировании щепы или целлюлозы хлористым метиленом на установке Сокслета, выпаривании экстракта, сушке и взвешивании нелетучего остатка. Количественные значения содержания смол и жиров представлены в табл. 2.

Анализ полученных данных показал, что в процессе сульфатной варки щепы с использованием варочно-промывных Добавок наблюдается снижение содержания смолы примерно в 2 раза.

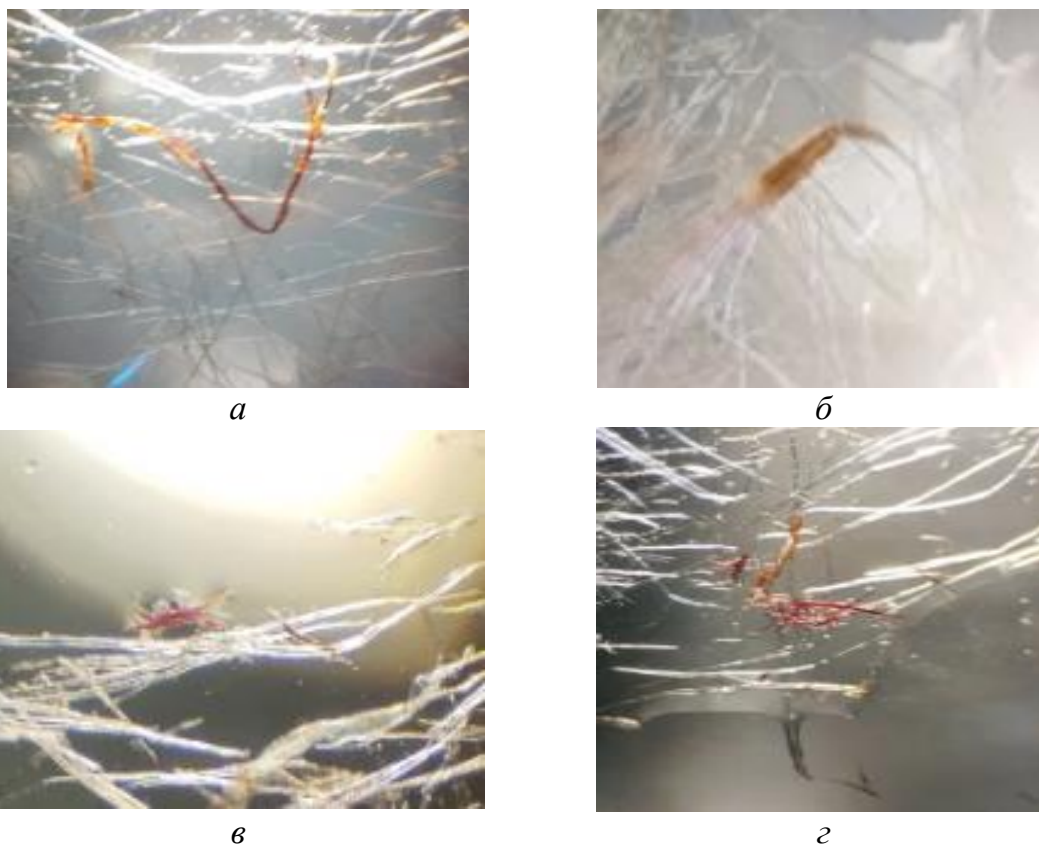


Рис. 1. Микроскопические снимки (при 100 кратном увеличении) волокон сульфатной целлюлозы, полученной при варке без добавок



Рис. 2. Микроскопические снимки (при 100 кратном увеличении) волокон сульфатной целлюлозы, полученной при варке с СИНАЛАБ 74418SR и промывки с СИНАЛАБ PP10-3152

Выводы

1. Совместное использование варочно-промывных диспергирующих добавок Синалаб 74418SR и Синалаб PP10-3152 в процессе сульфатной варки и промывки лиственной целлюлозы показало снижение содержания смолы в 2 раза.

Таблица 2. Содержание смол и жиров в щепе и сульфатной целлюлозе, %

№ опыта	Параллельные измерения	Среднее
Исходная щепа		
1	1,88	1,81
2	1,76	
3	1,81	
Сульфатная целлюлоза после варки без добавок		
1	1,41	1,38
2	1,35	
3	1,37	
Сульфатная целлюлоза после варки с СИНАЛАБ 74418SR и промывки с СИНАЛАБ PP10-3152		
1	0,97	0,97
2	0,94	
3	1,00	

2. Микроскопическое исследование показало, что на волокнах целлюлозы, полученной при проведении холостой варки без добавок, видны как частицы коагулированной (осевшей на волокне) смолы, так и внутриволоконная (капсулированная), окрашенная в красный цвет смола.

3. Микроскопическое исследование показало, что на волокнах целлюлозы, полученной при проведении варки с добавками Синалаб 74418SR и Синалаб PP10-3152, наблюдается только внутриволоконная (капсулированная) окрашенная в красный цвет смола.

Список литературы

1. Ковтун Т.Н., Хакимов Р.Р. Использование обессмоливающих веществ при варке лиственной сульфатной целлюлозы // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 37–41.

2. Печурина Т.Б., Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Михеева В.А. Влияние добавок диспергантов на изменение состояния смолы и содержание экстрактивных веществ в лиственной сульфатной целлюлозе // Лесной журнал. 2003. № 2–3. С.68–75. (Известия высш. учеб. заведений).

3. Вураско А.В., Губанов И.А., Михеева В.А., Шерстобитов А.Л. Применение диспергантов при сульфатной варке композиции лиственных пород древесины // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: матер. XVI Междун. научно-технич. конфер. Екатеринбург: УГЛТУ, 2025. С. 402–410.

4. Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю., Андронович О.С. Анализ состояния смолы при обессмоливании лиственной целлюлозы // Лесной журнал. 2019. № 4. С. 168–178. (Известия высш. учеб. заведений)

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СЕЗОННЫМИ ИЗМЕНЕНИЯМИ
СОДЕРЖАНИЯ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ В ВОДНОМ ИСТОЧНИКЕ
И В БЕЛОМ ЩЁЛОКЕ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

В.В. Медведев, А.В. Поташев, Ю.В. Севастьянова, Е.А. Топтунов
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

В данной работе проведены исследования по определению влияния сезонных изменений количественного содержания солей жесткости в водном источнике производства сульфатной целлюлозы на содержание кальция и магния в белом щёлке.

**RELATIONSHIP BETWEEN SEASONAL CHANGES IN THE CONTENT
OF HARDNESS SALTS IN A WATER SOURCE AND IN THE WHITE
LIQUOR OF KRAFT PULP PRODUCTION**

V.V. Medvedev, A.V. Potashev, Yu.V. Sevastyanova, E.A. Toptunov
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

In this work, we studied the effect of seasonal changes in the quantitative content of hardness salts in the water source of kraft pulp production on the content of calcium and magnesium in the white liquor.

Производство сульфатной целлюлозы предполагает использование воды на многих технологических узлах. В подавляющем большинстве случаев в качестве водного источника между подземным и поверхностными (наземным) выбирается последний. Это определяет географическое расположение предприятия в непосредственной близости к водному ресурсу.

Вода, как универсальный растворитель, способна растворять в себе множество химических соединений, некоторые из которых обуславливают её постоянную и временную жесткость. Наземные источники, в сравнении с подземными, имеют непостоянный химический состав. В первую очередь это связано с изменением климатических условий. В зависимости от количества выпадающих осадков и температуры окружающей среды происходит изменение общего объёма воды в водоёме, что влияет на концентрацию веществ в нём. Также выпадающие атмосферные осадки, стекая в водный источник, уносят с собой часть грунта, химический состав которого может быть различен даже в пределах одной области. Кроме того, влияние на химический состав воды оказывают биологическая активность и деятельность человека, которые могут изменяться как в зависимости от сезона, так и ввиду других факторов.

Процесс солеобразования в системе варочного котла является особенно проблематичным в теплообменниках и в трубопроводах. В первом случае из-за накипи снижается теплопроводность поверхности греющего оборудования, что приводит к локальным перегревам и увеличенному расходу энергии. Во втором случае нарастание кристаллов на внутренней поверхности трубы приводит к местному сужению её диаметра, что создаёт в свою очередь увеличенное гидравлическое сопротивление потока. По мере роста слоя накипи возрастает и нагрузка на насосы, ускоряющая износ и увеличивающая расход энергии на работу в заданном режиме.

При производстве целлюлозы особую значимость имеют соли, составляющие временную жесткость, а именно карбонатные соединения кальция и магния. При повышении температуры раствора растворимость этих солей снижается, что приводит к их кристаллизации и образованию слоя накипи на контактной поверхности. Таким образом, необходимо контролировать количество минералов, поступающих в систему варочного котла.

Существует три основных точки попадания соединений кальция и магния в варочный котёл. Первой точкой поступления является входящее на варку сырьё. Количественное соотношение химических элементов индивидуально для каждого вида сырья и зависит от многих факторов (возраст, регион произрастания, сезон заготовки, способ транспортировки и т.д.), трудно поддающихся контролю. Второй точкой прихода соединений кальция и магния является система регенерации химикатов варочного котла. При гашении зелёного щёлока известью кроме гидроксида натрия образуется карбонат кальция, называемый белым шламом, который осаждается и отфильтровывается на последующих стадиях. От качества фильтрования белого щёлока зависит количество кальция, которое вместе с белым крепким щёлоком поступит в варочный котёл.

Третьей точкой поступления солей жёсткости является водный источник. Концентрация минералов в нём обычно не высока относительно двух других точек. Однако, ввиду значительных объёмов воды, используемых для производства сульфатной целлюлозы, необходимо учитывать влияние химического состава водного источника на количественное содержание соединений кальция и магния в растворах варочного котла.

Для определения взаимосвязи между минерализацией воды и белого щёлока были проведены измерения концентрации солей жёсткости реки, являющейся водным источником целлюлозно-бумажного предприятия, на протяжении одного года. Результаты измерений представлены на рис. 1.

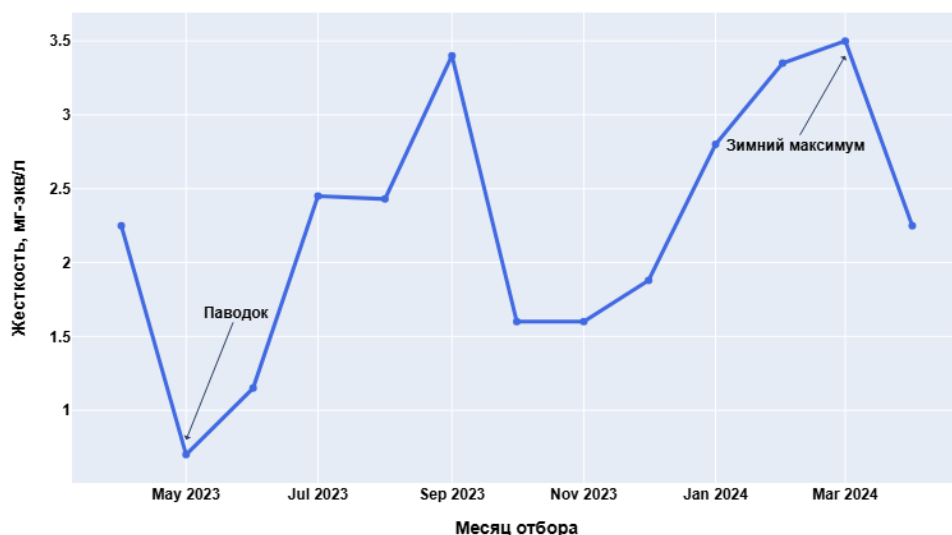


Рис. 1. Динамика изменения концентрации солей жёсткости в водном источнике

На графике отчётливо заметны минимальные значения концентраций в весенний период и максимальные в зимний. Во время паводков в реку поступает большое количество воды, накопленное за весь зимний период, которое разбавляет её. В зимний период река покрыта льдом, где основным её притоком становятся подземные воды, часто обладающие высокой минерализацией. Кроме того, низкая температура воды позволяет ей растворять большее количество газов, в том числе углекислый.

На рис. 1 также можно увидеть аномальный скачок концентрации в сентябре. Обычно такого скачка в это время года не наблюдается. Были проанализированы погодные условия и отчёты гидрометеорологических инстанций, свидетельствующие об аномальной засухе и высокой температуре. Такое положение дел привело к снижению уровня воды и повышению концентрации солей. Полученные данные и информация, описывающая их, подтверждают изменчивость химического состава воды, что в свою очередь подтверждает необходимость контроля показателей воды, прогнозирования обстановки на водном источнике и применения своевременных соответствующих мер на стадиях водоподготовки.

Для оценки влияния минерализации воды на количество солей жесткости в системе варочного котла были параллельно проведены элементарные анализы белого щелока. На рис. 2 представлены данные о содержании кальция в белом щёлоке и концентрация солей жесткости в воде.

На представленном графике можно наблюдать единичные совпадения и одновременные изменения концентраций веществ. Чтобы проверить наличие взаимосвязи, были рассчитаны корреляция ($r = -0,12$) и коэффициент статистической значимости ($p = 0,569$). Значения рассчитанных показателей свиде-

тельствуют о том, что связь между минерализацией водного источника и содержанием кальция в белом щёлоке слабая, практически отсутствует.

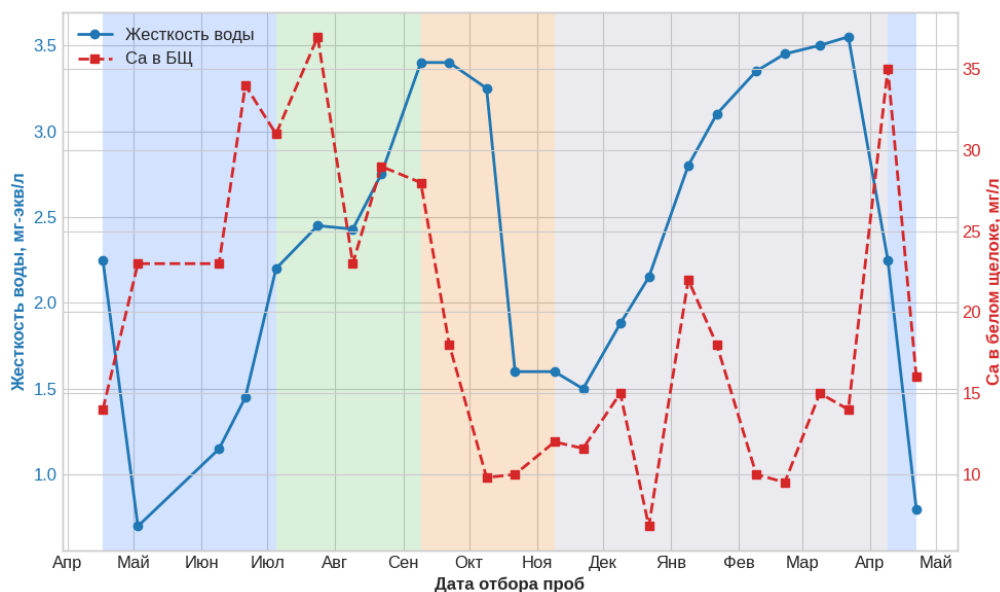


Рис. 2. Сезонные изменения концентраций солей жесткости водного источника и кальция в белом щёлоке

В приведённом случае также стоит учитывать, что согласно показателям концентрации солей жесткости, данный водный источник относится к категории мягких вод, имеющих низкое значение минерализации. Из этого следует, что привносимое водой количество кальция и магния в конкретном случае невелико и не оказывает заметного влияния на химический состав белого щёлока. В других случаях, при более высокой минерализации вод и более выраженных сезонных скачках концентраций, взаимосвязь может иметь проявляться и быть значимой.

Список литературы

1. Заморуев В.Н. Использование воды в целлюлозно-бумажном производстве. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 176 с.
2. Сергеев П.К. Серосодержащие загрязнители и способы снижения их концентрации // Экологическая химия. 2019. Т. 28, № 1. С. 23–31.
3. Сентябрь 2023 года: засуха в европейской части России // Северное УГМС. – 2023. URL: <https://www.sevmeteo.ru/press/news/14316/> (дата обращения: 15.10.2023).
4. Миронова Е.Д. Микроэлементный состав природных вод северных регионов // Геохимия. 2021. Т. 66, № 4. С. 412–420.
5. Высоцкий С.П., Мачикина Д.В. Проблемы накипеобразования и энергосбережения // Строитель Донбасса. 2021. № 2 (15). С. 25–29.

ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ МАКУЛАТУРЫ

П.В. Осипов

ООО «Компания Налко», Москва, Россия

Тенденция увеличения использования макулатурного сырья для производства новой бумажной продукции взаимосвязана с внедрением новых способов и технологий для сохранения и повышения свойств механической прочности бумаги и картона. Публикация раскрывает возможности и направления совершенствования химической технологии для этих целей использованием традиционного ассортимента синтетических полимеров.

TECHNOLOGIES OF STRENGTH PROPERTIES IMPROVEMENT OF PRODUCTION FROM WASTE PAPER

P.V. Osipov

ООО «Nalco», Moscow, Russia

The trend of increasing the use of waste paper raw materials for the production of new paper products is interrelated with the introduction of new methods and technologies to preserve and improve the properties of the mechanical strength of paper and board. The publication reveals the possibilities and directions for improving chemical technology for these purposes using the traditional range of synthetic polymers.

Рост использования макулатурного сырья в российском производстве бумаги и картона – позитивная тенденция, которая требует находить новые технико-технологические решения для процессов переработки макулатуры, чтобы сохранить или повысить эффективность работы машин и качество конечной продукции. Задача непростая из-за высокой вариации бумагообразующих свойств макулатуры даже внутри одного сорта сырья. В последние десятилетия получила развитие технология фракционирования массы с тем, чтобы вести размол и фибриллирование только длинно-волокнистой фракции волокна. Постоянно предлагаются новые способы и принципы в химической технологии бумажного производства. Например, на практике для интенсификации роспуска и размола волокнистых полуфабрикатов при снижении удельного расхода энергии для фибриллирования волокон получил применение продукт «Cinalab 63602» компании «Nalco». Молекулы полимера в массовой суспензии проникают в структуру волокна: поры, межволоконное пространство - с адсорбцией на поверхностях с последующим продольным отделением/расщеплением фибрилл, макрофибрилл и основных волокон так, что создается ионный слой, препятствующий обратному укрупнению и флокулированию волокон, в том

числе при дальнейших стадиях массоподготовки или хранении массы. Такие свойства химиката способствуют более эффективному действию функциональных и процессных химикатов в потоке производства вплоть до образования бумажного полотна с формированием прочности во влажном и сухом состоянии (рис.1).

Связеобразование между фибриллами волокон повышается в основном через мостиковые водородные связи; при этом сокращаются расстояния взаимодействия между волокнами со снижением анионного потенциала. Одновременно прочность улучшается за счет механического контакта волокон вследствие действия двух вышеупомянутых факторов.

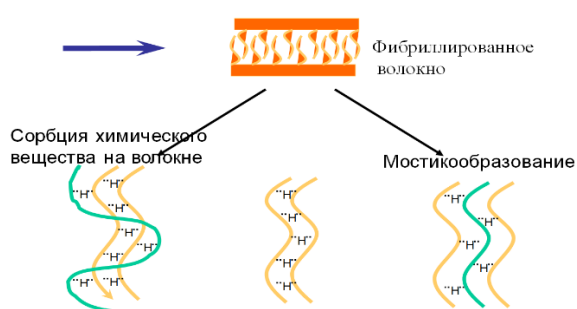


Рис. 1. Гипотеза формирования прочности бумаги в сухом состоянии

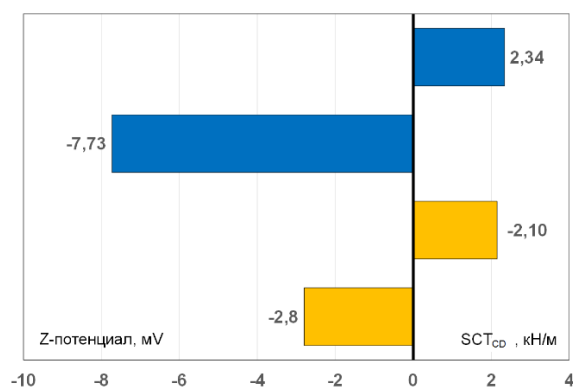


Рис. 2. Взаимосвязь ЭКП волокна и качества тест-лайнера

Прежде чем рассматривать возможности применения подобранных и приспособленных к конкретным условиям производства систем химикатов, современная технология должна обеспечивать качественное формирование полотна с оптимальным обезвоживанием и удержанием волокна в мокрой части машин, которые выявляются из оценки электрокинетических параметров массы. В различных литературных источниках утверждается, что оптимальные условия для напуска массы на сетку создаются при значениях электрокинетического Z-потенциала (ЭКП) волокна, равных нулю или даже незначительно положительных, однако практические измерения с помощью современного лабораторного инструментария это не подтверждают. Вероятно, фракции мелочи в массе перезаряжаются в первую очередь и влияют на параметр общей величины заряда. Из практики, для каждой конкретной машины оптимальный уровень Z-потенциала свой и непременно отрицательный; процесс нежелательного флокулирования и перезарядки волокна начинается уже при значениях Z-потенциала массы из напорного ящика более -5 мV с ухудшением показателей качества продукции. Как показано на рис. 2, при производстве универсального тест-

лайнера массой 125 г/м^2 с корректировкой технологии и достижением среднего значения ЭКП массы из напорного ящика $-7,73 \text{ мВ}$ важный показатель «сопротивление торцевому сжатию короткого образца» в поперечном направлении (SCT_{CD}) составил $2,34 \text{ кН/м}$, с приростом на 11 % от уровня, когда среднее значение ЭКП было $-2,8 \text{ мВ}$. Произошло определенное регулирование расстояний контакта между волокнами и размера флокул с лучшим формованием – в конечном итоге с микроравномерностью массы по площади бумажного полотна.

Традиционными реагентами для повышения прочностных свойств продукции из макулатуры являются катионные крахмалы и различные смолы. К их недостаткам относится низкое собственное удержание на волокне, их эффективность существенно возрастает при применении процессных химикатов с мозаичным механизмом действия с нейтрализацией и фиксацией анионных апродуктивных веществ, мешающих действию химикатов качества (рис. 3). В противоположность природным, синтетические полимеры обладают собственным удержанием около 95 % и сочетание катионного крахмала с упрочнителем на основе полиакриламида либо с сополимерами типа «Metrix» позволяет обеспечить стандарты качества продукции из разноразмерной макулатуры. Если на производстве налажена разработка волокна в направлении фибриллирования, значимый эффект приносит использование сочетания «высококатионный – высокоанионный химикат». В зависимости от электрокинетического состояния массы очередность их дозировки может меняться.

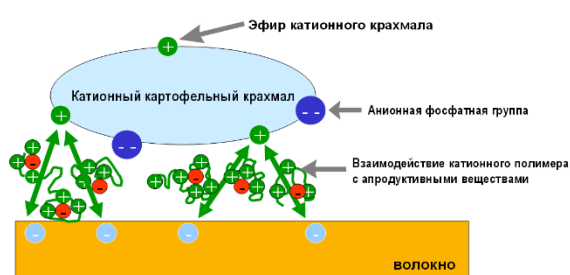


Рис. 3. Восстановление удержания крахмала за счет нейтрализации заряда апродуктивных веществ и их фиксации

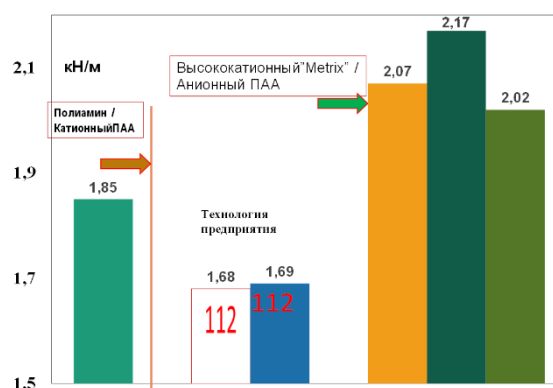


Рис. 4. Сопротивление торцевому сжатию короткого образца SCT_{CD} – тест-лайнер 112 г/м^2

На рис. 4 анионный полиакриламид дозируется в последнюю очередь перед напорным ящиком, а на рис. 5 анионный силиказоль сперва разбива-

ет флоккулы и повышает анионность массы перед сортировкой, благодаря чему далее сочетание катионного сополимера «Metrix» с низкокатионным полиакриламидом оказалось лучше сочетания этого же полиакриламида с сополимером поливиниламина (ПВАм). Возможно использование анионного полиакриламида или микрополимера вместо силиказоля, но время взаимодействия с волокном от долей секунды удлинится до секунд, что сильно меняет условия напуска массы на сетку, так как время действия для реагентов может быть недостаточно.

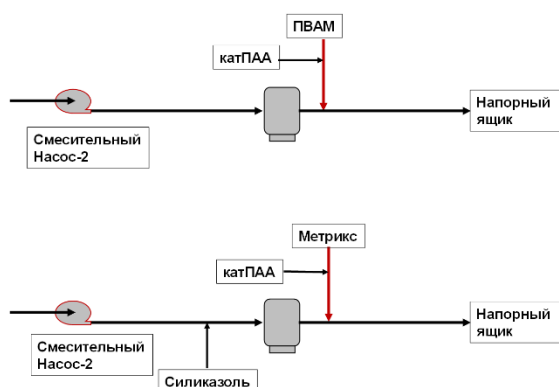


Рис.5. Две схемы дозирования процессных химикатов

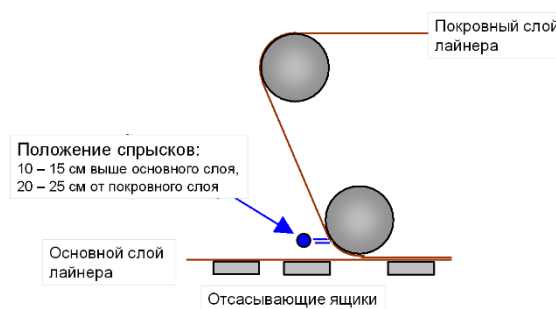


Рис.6. Гидрофобизация поверхности тест-лайнера через sprыски

Конечно, наличие на машине клеильного прессы облегчает задачу производства качественной продукции даже из низкосортной макулатуры. При его отсутствии некоторые предприятия применяют обработку поверхности влажного полотна подачей крахмальной суспензии или раствора полимеров через sprыски, особенно в случае формирования из нескольких слоев, когда важно достичь высокий показатель сопротивления расслаиванию (рис.6).

Надо отметить, если производится многослойный тест-лайнер, для микрофлокулирования массы благоприятна дозировка сперва реагента с низкой молекулярной массой и с плотностью катионного заряда не выше средней величины во избежание перезарядки самой мелкой фракции волокна. Заключительные процессы обезвоживания и удержания с механизмом «мозаика – мостик» должны в первую очередь сохранить хорошее формирование, не допуская образования крупных флоккул массы и излишней сухости элементарных слоев до их соединения, наладив режим прессования так, чтобы эффективно шел процесс так называемого химического

фильтрации без дополнительного давления. Поэтапно флокулирование массовой суспензии идет следующим образом:

а) мозаичный механизм действия наночастиц полимера;

б) мозаичный механизм действия микрочастиц одного из полимеров в системе удержания; здесь присутствует также и мостиковый механизм связеобразования, так как мелкое волокно взаимодействует с более крупными фракциями; на первых двух стадиях образуются так называемые «мягкие», равномерно распределенные флокулы;

в) дозировка ПАА, действующего по мостиковому механизму, способствует равномерному во времени ускорению уже достигнутого обезвоживания-химического фильтрации, усилению связей между волокнами, образованию более «жестких» флокул волокна.

Это позволило повысить показатели прочности тест-лайнера, включая сопротивление расслаиванию, до 30 % и скорость КДМ на 18 %.

Как вывод, макулатурная масса требует более тщательной настройки общей и химической технологии с учетом электрокинетического состояния массы, качества формования в мокрой части машины для ее максимальной эффективности функционирования.

Список литературы

1. Осипов П.В. Структура бумаги и картона: придание прочности в сухом состоянии применением синтетических упрочнителей // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2003. № 9–10, С.28–30.

2. Осипов П.В., Вадкерти Т.А. Эффективность двухкомпонентных систем химикатов удержания – упрочнения при производстве тест-лайнера и флутинга // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2009. №3. С.59–61.

3. Осипов П.В. Эффекты синергизма между синтетическими полимерами и катионным крахмалом в макулатурных композициях // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. № 3. С.74–77.

4. Осипов П.В. Современная химическая технология повышает эффективность производства тест-лайнера и гофробумаги // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. № 8. С.84–88.

ПОЛУЧЕНИЕ FLUFF-ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТРАДИЦИОННЫМ СПОСОБОМ ФОРМОВАНИЯ

И.И. Осовская, В.С. Антонова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Технологический процесс получения целлюлозы оказывает значительное влияние на физико-химические и физико-механические свойства полученного распушенной целлюлозы (fluff-целлюлозы). Разработан способ получения fluff-целлюлозы традиционным (мокрым) способом формования.

OBTAINING FLUFF PULP BY THE TRADITIONAL FORMING METHOD

I.I. Osovskaya, V.S. Antonova

Saint Petersburg State University of Industrial Technology and Design, Saint Petersburg, Russia

The technological process of obtaining cellulose has a significant impact on the physico-chemical and physico-mechanical properties of the resulting fluffed cellulose (fluff-cellulose). A method for obtaining fluff pulp by the traditional (wet) forming method has been developed.

Аэродинамическим методом роспуска на волокна разработана теория получения fluff-целлюлозы. Сегодня этот метод не перспективен с точки зрения использования на практике. Нужна государственная программа финансирования этого экономически выгодного и экологически безопасного способа получения fluff-целлюлозы. В связи с этим нами разрабатывается метод получения распушенного материала традиционным способом формования. В настоящей статье обсуждается влияние предобработки целлюлозы (кислотного и ферментативного гидролиза) на физико-химические (влажность, температура, время воздействия) и физико-механические (разрывная длина, фракционирование волокон) свойства распушенного материала. Интенсивные поиски новых принципов размала приводят к быстрому внедрению более совершенных размалывающих машин, обладающих повышенной удельной производительностью, мощностью, способностью работать в непрерывном режиме целлюлозно-бумажного производства. Процесс перевода класса размалывающих машин на дисковые мельницы, являющиеся наиболее универсальной и совершенной конструкцией, находится в завершающей стадии.

При использовании целлюлозных волокон для получения бумаги важную 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 содержания различных функциональных групп, а также структурная неоднородность поверхностных слоев, приводящая к образованию более прочной связи между волокнами.

Объектами исследования выбраны представительные образцы лиственной и хвойной целлюлозы после ECF-отбелки и обессмоливания (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Показатели	Товарная целлюлоза	
	лиственная	хвойная
Содержание α -целлюлозы, % (масс.)	90,2	88,9
Содержание лигнина, % (масс.)	Следы	Следы
Массовая доля смол и жиров, % (масс.)	0,2	0,25
Зольность, %	0,4	0,5
Белизна, % ISO	89	86

Измерения теплоты смачивания (ΔH) проводили на калориметре типа «Кальве Setaram C80» с применением ампульной ячейки.

Для определения десорбции паров воды целлюлозой была собрана специальная установка. В термостатируемую емкость помещали герметически закрытые эксикаторы с растворами насыщенных солей. Относительная влажность пара над насыщенными растворами солей составляла: CaCl_2 – 0,32, NaBr – 0,65, KCl – 0,84, K_2SO_4 – 0,975 [1]. После установления равновесия целлюлозу извлекали из эксикатора, взвешивали и сушили до абсолютно-сухого состояния. Определяли массу навески абсолютно-сухой целлюлозы и вычисляли десорбцию целлюлозы по разности массы влажной и абсолютно-сухой целлюлозы, отнесенной к массе абсолютно-сухой целлюлозы.

Определение средней степени полимеризации целлюлозы проводили согласно ГОСТ 9105-74. Для растворения целлюлозы использовали железвиннонатриевый комплекс (ЖВНК). Характеристическую вязкость раствора целлюлозы находили методом, основанным на определении времени истечения из капиллярного вискозиметра раствора целлюлозы и растворителя.

Спектры образцов снимали на Фурье спектрометре «Vertex»-70 фирмы «Bruker» с применением приставки однократного отражения. При этом

вводилась поправка, учитывающая зависимость глубины проникновения луча от длины волны. Разрешение составляло 4 см^{-1} , число сканов 40.

В качестве градиентной колонки использовали стеклянный градуированный по плотности цилиндр, который заполняли растворами из двух жидкостей – ортоксилола и четыреххлористого углерода. В цилиндр помещали стеклянные шарики с известной плотностью и создавали градиент плотности от 0,45 до 0,52 г/см³. Образцы целлюлозы погружали в раствор с двумя иммерсионными жидкостями разной плотности. Плотность целлюлозы характеризовали плотностью, которой соответствовал исследуемый образец.

Удельную площадь поверхности и пористость целлюлозы исследовали на анализаторе сорбции газов «Quantachrome NOVA 4200e» с программным обеспечением NOVA Win 2.1. Предварительно проводили дегазацию образца при температуре 150 °С для удаления воды из целлюлозы.

Сопротивление бумаги разрыву определяли на вертикальной разрывной машине «Hounsfield», состоящей из силоизмерительного датчика 250 Н, траверсы, зажимов, датчика, фиксирующего перемещение (экстензометр), дисплея и пульта управления. Прибор соответствует требованиям ГОСТ ИСО 1924-1-96 для определения прочности и удлинения при растяжении с постоянной скоростью нагружения. Ширина испытуемых образцов составляла 15 мм, расстояние между зажимами разрывной машины – 100 мм.

Модификацию поверхности волокна проводили посредством частичного кислотного гидролиза 2Н раствором H₂SO₄ марки «ч» с последующим измерением свойств в зависимости от продолжительности воздействия.

Для сохранения длины волокна использовали ферментативную обработку целлюлозы. В качестве фермента использовали Banzyme L90 (OY Vanmark AB, Финляндия).

Увеличение содержания коротких цепей макромолекул целлюлозы на поверхности волокна способствует развитию поверхности, аморфизации, увеличению числа активных центров, карбонильных и карбоксильных групп. Рациональным способом активации поверхности волокна является образование на поверхности волокна низкомолекулярных фракций вследствие химических или физических воздействий. Из химических методов воздействия наиболее простым является гидролитическая деструкция водными растворами H₂SO₄. Степень гидролиза зависит от природы кислоты, ее концентрации, температуры и продолжительности воздействия. Изменяя концентрацию, температуру активирующего агента и продолжитель-

ность реакции, можно добиться различной степени гидролиза целлюлозного волокна. Поскольку гидролиз проводили в гетерогенной системе, макрокинетика гидролиза целлюлозосодержащих материалов определяется не только химической кинетикой процесса разрыва глюкозидных связей, но и физической кинетикой диффузионного проникновения кислоты в материал. Топохимический характер протекания реакции гидролитической деструкции позволяет создать условия гидролиза, при которых гидролиз происходит на поверхности целлюлозного волокна. Образование при этом низкомолекулярных фракций контролировали по изменению растворимости в водных растворах гидроксида натрия, измерением средней степени полимеризации и методом ИК-Фурье-спектроскопии. Полученные результаты показывают увеличение растворимости гидролизованной целлюлозы вследствие образования на поверхности волокна коротких цепей макромолекулы целлюлозы, растворимых в водных растворах едкого натра. Влагодержание, соответствующее предельному насыщению функциональных групп молекулами воды, показывает увеличение содержания активных центров, доступных к взаимодействию с водой с выделением тепла при времени воздействия 40 с. При этом теплота смачивания целлюлозы уменьшается незначительно; при гидролизе в течение 300 с тепловой эффект резко снижается. Образование на поверхности волокна подвижных коротких цепей макромолекул целлюлозы с редуцирующими карбонильными группами улучшает гидрофильные свойства целлюлозы [2]. Однако повышение кристалличности при длительном воздействии (300 с) вследствие растворимости аморфной фазы при гидролизе снижает теплоту смачивания. Конкуренция двух названных процессов отражается на теплоте смачивания. Результаты, полученные методом калориметрии, согласуются с данными равновесной сорбции (рис. 1). Сорбция паров воды при $P/P_0 = 0,975$ увеличивается с 0,33 до 0,38 г H_2O /г абсолютно-сухой целлюлозы (а.с.ц.) при продолжительности гидролиза 40 с, при более длительном гидролизе (300 с) поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна резко снижается и составляет 0,26 г. H_2O /г (а.с.ц.). В табл. 2 представлены данные разрывной длины опытных отливок. Как можно видеть, частичный кислотный гидролиз ($\tau = 40$ с) способствует увеличению разрывной длины на 40 % при холодном (25 °C) прессовании. В процессе высушивания отливки на сушильных цилиндрах (105 °C) гель, образовавшийся из растворимых НМФ, осуществляет сегментальную совместимость отдельных элементов надмолекулярной структуры материала. Это способствует повышению прочности опытных отливок.

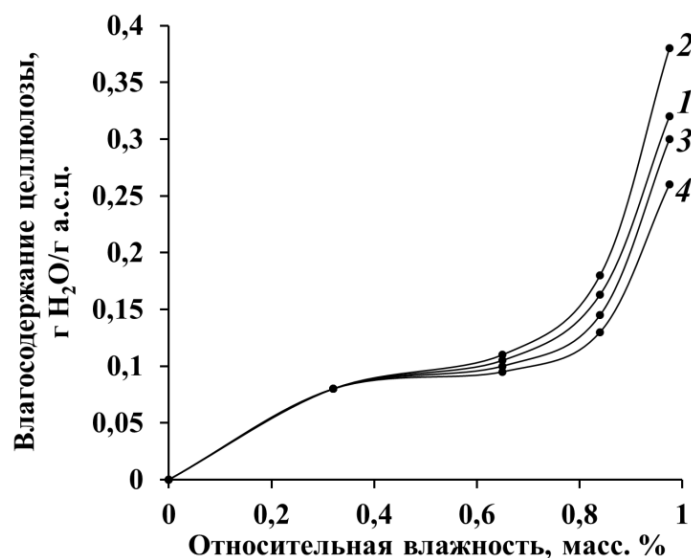


Рис. 1. Изотермы десорбции: 1 – исходная целлюлоза; 2, 3 и 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза в течение 40 с, 1 мин и 5 мин соответственно

Таблица 2. Влияние продолжительности воздействия серной кислотой на разрывную длину опытных отливок

Продолжительность воздействия H_2SO_4 , с	0	40	60	300
Разрывная длина, м	1500	2500	1750	1250

В связи с этим в работе перед размолот целлюлозы для сохранения длины волокна до разделения на отдельные волокна проводили биохимическую предобработку [3]. Ферментативный гидролиз в зависимости от концентрации и продолжительности воздействия на целлюлозное волокно сначала оголяет фибриллы, при дальнейшей обработке начинается деградация макромолекул целлюлозы, это увеличивает потери волокна. Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили метод равновесной сорбции. Сорбция паров воды при относительном давлении насыщенного пара $P/P_0 = 0,975$ увеличивается с 0,31 до 0,38 г H_2O /г а.с.ц., при более длительном гидролизе поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна снижается. Предварительная обработка целлюлозы позволяет сократить время размолот почти в 2 раза: 8 минут для лиственной и 9 минут для хвойной (рис. 2).

Содержание длинных волокон, более 1,5 мм, составляет 35 % для лиственных и 43 % для хвойных пород древесины. После диспергирования содержание длинных волокон более 1,5 мм составляет 32 % для лиственной целлюлозы и 28 % для хвойной. Более короткие волокна лиственной

целлюлозы предпочтительнее, так как в меньшей степени подвержены укорочению при размоле.

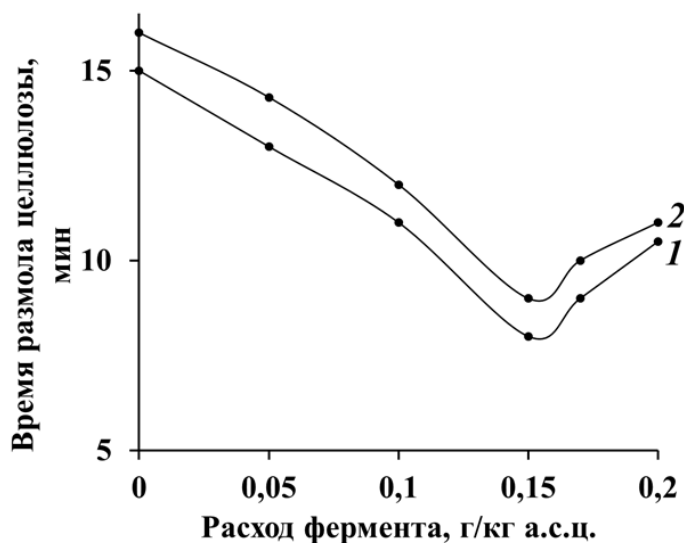


Рис. 2. Зависимость продолжительности размола целлюлозы от расхода фермента: 1 – лиственная целлюлоза, 2 – хвойная целлюлоза

Список литературы

1. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 352 с.
2. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 232 с.
3. Антонова В.С., Осовская И.И. Физико-химические свойства распушенной целлюлозы, полученной аэродинамическим методом // Бутлеровские сообщения. 2023. Т.76. №10. С. 111–118. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-111

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КАТИОННОГО КРАХМАЛА В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРА ДЛЯ СИСТЕМЫ УДЕРЖАНИЯ С АНИОННЫМИ МИКРОЧАСТИЦАМИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОФИСНЫХ ВИДОВ БУМАГИ

А.В. Паромов

ЗАО «Межрегиональная химическая компания «РЕГИОНХИМСНАБ»»

USING VARIOUS TYPES OF CATIONIC STARCH AS A POLYMER FOR RETENTION SYSTEM WITH ANIONIC MICROPARTICLES IN OFFICE PAPER MANUFACTURING

A.V. Paromov

JSC «Interregional Chemical Company «REGIONKHIMSNAB»»

Крахмал является важным компонентом при производстве бумаги. Потребление крахмала по весу в процессах изготовления и переработки бумаги занимает третье место после целлюлозного волокна и минеральных наполнителей. Область применения крахмалов в производстве бумаги обширная. Крахмал используется в качестве полимерной удерживающей добавки, связующего вещества, поверхностного клея, связующего вещества для покрытий и клея в гофрированном картоне, ламинированных сортах и других продуктах.

Основными источниками крахмала являются кукуруза, картофель, восковая кукуруза, пшеница и тапиока. Очищенные крахмалы поставляются в основном в виде порошка, требующего дальнейшего приготовления (варки) для использования в технологическом потоке.

Большинство крахмалов для использования в производстве бумаги являются специальными продуктами, которые были модифицированы контролируемым гидролизом, окислением или другими способами.

Перечислим некоторые из представителей крахмалов, применяемых при производстве бумаги.

Немодифицированный (нативный) крахмал редко используется в чистом виде в бумажной промышленности, за исключением связующего для ламинатов и в процессе гофрирования. Один из вариантов применения нативного крахмала – ферментативная обработка непосредственно на производстве с целью контроля вязкости крахмального клейстера для использования его при поверхностной обработке бумаги на клеильном прессе.

Катионные крахмалы получают путем реакции нуклеофильного замещения с третичными или четвертичными аминами с использованием мокрых или сухих производственных процессов. Они в основном используются в качестве упрочняющих добавок и средств, повышающих удержание и улучшающих обезвоживание в составе многокомпонентных систем, используемых в процессе формования бумаги. Другим быстрорастущим применением является использование катионного крахмала в поверхностной проклейке, в первую очередь на фабриках, которые имеют строгие ограничения на сброс отходов. Катионный крахмал может быть синтезирован на бумажной фабрике из нативного крахмала, однако проблемы связанные со стабильностью качества конечного продукта приводят к необходимости закупать готовый котонизированный крахмал у производителей.

Анионные крахмалы получают путем реакции с фосфорной кислотой и фосфатами щелочных металлов или путем внесения карбоксиметильных групп. Эта модификация в основном используется для введения амфотерных свойств в катионный кукурузный крахмал для применения в мокрой части бумагоделательной машины. Анионные крахмалы с карбоксиметильным замещением используются в качестве загустителей в меловальных красках или в качестве связующих в покрытиях для специальных сортов бумаги. Окисленные крахмалы по своей природе являются анионными, но без загущающего действия. Картофельный крахмал уже несет достаточный естественный анионный заряд для обеспечения амфотерных свойств после катионизации.

Существует еще большое множество вариантов модификации крахмалов, такие как: привитые крахмалы, гидрофобные крахмалы, альдегидные крахмалы, высокоамилозный кукурузный крахмал, декстрины и др. Такие модификации в большей и меньшей степени находят применение при производстве бумаги. Безусловно такие варианты модификации крахмалов заслуживают отдельного внимания, и будут рассмотрены в дальнейших исследованиях, однако учитывая сегодняшнюю тему доклада, нас интересует конкретный вид крахмала – это модифицированные катионные виды крахмала различного происхождения.

Кроме того, в докладе будет описан крахмал восковой кукурузы, его получают из генетического сорта кукурузы, который содержит только амилопектин. Его гранулы набухают легче, а его полимерные молекулы имеют высокую молекулярную массу и по своей природе устойчивы к ретроградации. Катионные восковые крахмалы используются в качестве добавки в бумажной массе, где они улучшают удержание пигмента и связы-

вание бумаги. Однако такие крахмалы мало распространены, т.к. имеют высокую стоимость учитывая затраты на его производство.

Многокомпонентные системы удержания с анионными микрочастицами

Большинство многокомпонентных систем удержания основаны на принципах и механизме двухстадийной комплексной флокуляции с анионными микрочастицами. Принцип работы такой системы представлен на рис. 1.

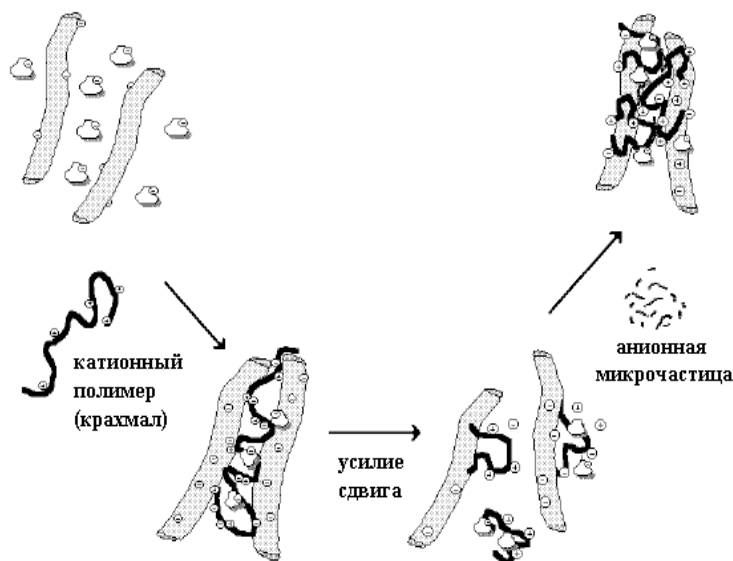


Рис. 1. Принцип работы системы двухстадийной комплексной флокуляции с анионными микрочастицами

Катионный высокомолекулярный полимер, в нашем случае модифицированный полимером крахмал добавлялся в густую массу, где образует крупные флокулы с волокнами и наполнителем с образование мостиков. Под действием сдвига в турбулентных потоках трубопроводов флокулы разрушаются. Затем в разбавленную перед отливом массу добавляется анионный микрополимер или вещество, содержащее анионные микрочастицы, в основном это частицы оксида кремния или их модификации. Это приводит к образованию новых флокул, маленьких, плотных и прочных. Тем самым за счет уплотнения флокул вода «выжимается» из внутреннего объема флокул в свободное пространство, что улучшает процесс обезвоживания и удержания. Образование мелких флокул улучшает просвет бумаги – снижает облачность.

Учитывая механизм работы многокомпонентных систем удержания структура катионного полимера, а в нашем случае картинного крахмала играет важную роль в ее эффективности.

Сравнение состава катонных крахмалов различного происхождения

В связи с тем, что целью нашей работы было определить, как влияют катионные крахмалы различного происхождения на процессы удержания и обезвоживания при использовании их в мокрой части БДМ, то нам необходимо сравнить состав и структуру полимерной части этих крахмалов, в чем различие крахмалов, произведенных из картофеля, кукурузы, кукурузы восковой и тапиоки. Ниже в табл. 1 представлено сравнение состава крахмалов различного происхождения.

Таблица 1. Сравнение состава крахмалов различного происхождения

Характеристика	Обычный кукурузный	Восковой кукурузный	Тапиоковый	Картофельный
Амилоза (%)	25–28	<1 (почти нет)	16–18	20–25
Амилопектин (%)	72–75	>99	82–84	75–80
Белки/липиды	0,3–0,8	0,2–0,5	<0,1	0,05–0,1
Фосфор (фосфаты)	Низкий	Низкий	Нет	Высокий (до 0,08 %)
Зольность (%)	0,1–0,3	0,1–0,2	<0,1	0,3–0,5
Влажность (%)	10–13	10–12	10–12	15–20
Прозрачность геля	Мутный	Полупрозрачный	Прозрачный	Прозрачный, блестящий
Термостабильность	Средняя	Высокая	Очень высокая	Низкая

Таким образом, основным отличием в составе крахмалов различного происхождения является соотношение содержания амилозы и амилопектина, эти полимеры различаются химической структурой, что обуславливает различие в их свойствах. В табл. 2. Представлено сравнение химической структуры амилозы и амилопектина.

Таблица 2. Сравнение химической структуры амилозы и амилопектина

Характеристика	Амилоза	Амилопектин
Тип связи	α -1,4-гликозидные связи (линейные)	α -1,4- и α -1,6-гликозидные связи (разветвленные)
Разветвленность	Нет (линейная цепь)	Да (ветви каждые 20–30 остатков глюкозы)
Молекулярная масса	50–500 тыс. дальтон	10–500 млн дальтон (очень высокая)
Длина цепи	300–6000 единиц глюкозы	Основные цепи: 20–30 единиц; боковые: 15–45

На рис. 2 показана разница в строении амилозы и амилопектина.

Амилоза имеет ангидроглюкозное мономерное звено, имеющее связь 1,4 с образованием полимера с прямой цепью.

В амилопектине наряду со связями 1,4 имеются также связи 1,6 дающие разветвлённую молекулярную структуру.

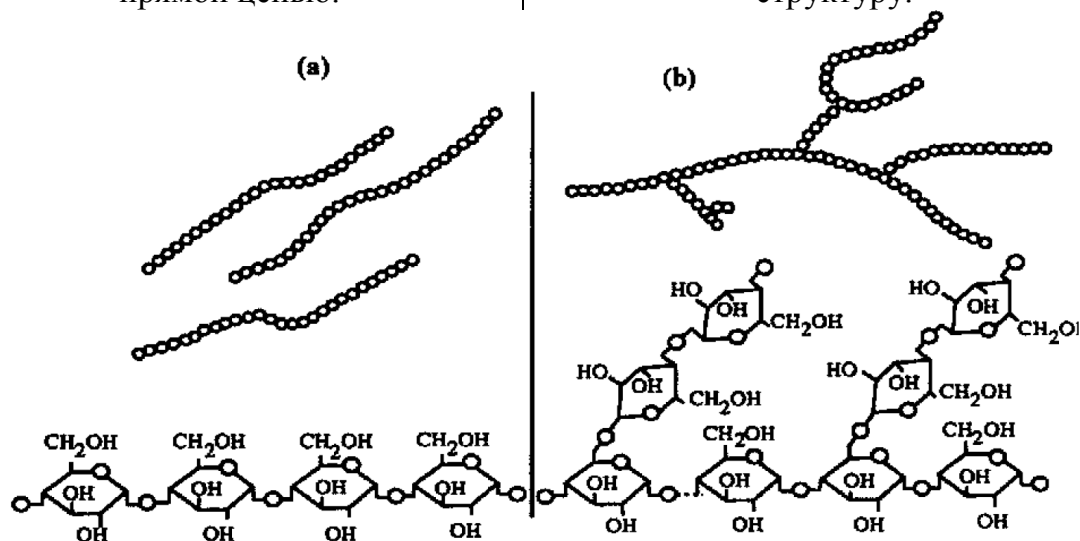


Рис. 2. Химическое строение амилозы и амилопектина

Таким образом, исходя из состава и строения полимерных цепей сравниваемые крахмалы можно разделить на 2 группы по влиянию на свойства и процессы в производстве бумаги.

Группа крахмалы с повышенной долей содержания амилозы (длинная «нитка» из глюкозных звеньев), это обычный кукурузный крахмал и картофельный крахмал. Исходя из состава и структуры молекул полимера их применение обеспечивает увеличение физико-механических характеристик бумаги, но требует дополнительной модификации для устойчивости готовых гелей.

Группа крахмалы с повышенной долей содержания амилопектина (древовидная структура с множеством коротких ответвлений). Это восковой кукурузный крахмал и тапиоковый крахмал. Исходя из состава и структуры молекул полимера их применение обеспечивает увеличение удержания наполнителя при применении в различных системах удержания, снижение пылимости, наилучшим образом подходит для производства офисных видов бумаги, т.к. образует более гладкие поверхности.

Исходя из представленного сравнения структуры и состава крахмалов наиболее эффективными в использовании в составе многокомпонентных систем удержания должны быть крахмалы из следующего ряда:

– наиболее эффективный – восковой кукурузный за счет содержания 99 % амилопектина;

– средней степени эффективности – картофельный крахмал за счет амфотерной структуры и образования дополнительных связей, тапиковый крахмал – за счет повышенного содержания амилопектина;

– низкой эффективности – кукурузный обычный крахмал, за счет минимального содержания амилопектина в составе.

Таким образом для подтверждения данного предположения были отобраны для сравнения два типа катионных модифицированных крахмала:

1) модифицированный катонный кукурузный крахмал, типичным его представителем является хорошо зарекомендовавшим себя на рынке катионных крахмалов «Albicat H42» применяемый на одном из предприятий в качестве компонента системы удержания при производстве офисных бумаг;

2) Модифицированный катионный тапиоковый крахмал, в исследовании были использованы образцы крахмалов производства различных производителей Тайланд: Starbond 29, RX Bond SW5000, RX Bond S3033.

Оценка влияния БХТММ на процессы удержания многокомпонентных систем

С целью получения дополнительной прибыли, многие предприятия выпускающие офисную бумагу задумываются о необходимости замены дорогостоящего целлюлозного волокна на более дешёвое термомеханическое волокно. Так для выпуска некоторых сортов офисной бумаги на АО «Светогорский ЦБК» в состав композиции добавляют до 30 % БХТММ, что значительно влияет на процессы в мокрой части БДМ и качества готовой продукции. В частности, добавка БХТММ влияет на процессы удержания как наполнителя, так и самого волокна, поэтому для поддержания заданных параметров качества готовой продукции на предприятии введены повышенные требования к работе системы удержания. Ниже в табл. 3 и на рис. 3 представлено сравнение и основное различие между БХТММ и целлюлозным сульфатным беленым волокном.

Таблица 3. Сравнение БХТММ и целлюлозного волокна

Показатель	БХТММ	Целлюлоза (Сульфатная беленая)
Содержание целлюлозы, %	70–85	90–98
Содержание лигнина, %	5–10	<1
Содержание гемицеллюлоз, %	10–15	1–5
Длина волокна	короткое	длинное

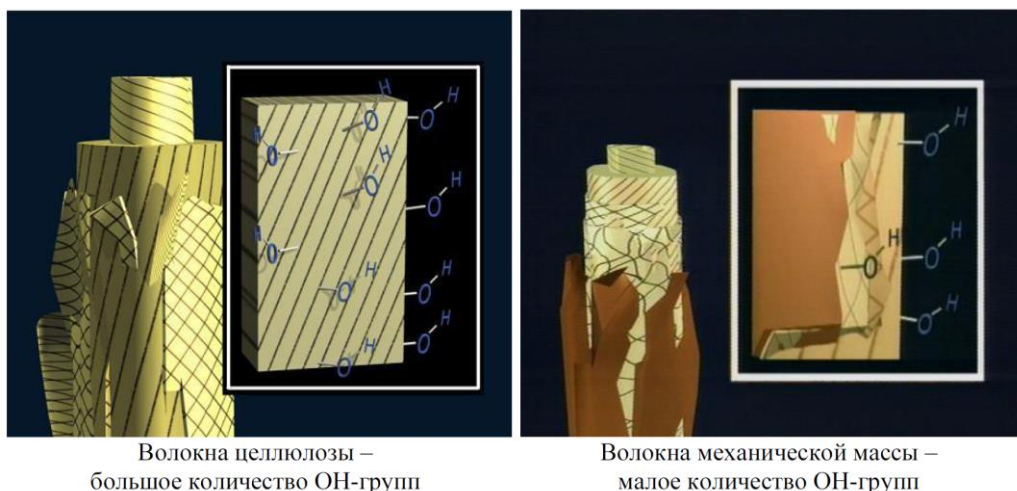


Рис. 3. Основное различие между БХТММ и беленым сульфатным целлюлозным волокном

Таким образом, волокна механической массы обладают пониженными бумагообразующими свойствами за счет низкой способности к образованию водородных связей, по этой причине и с учетом низкой длины волокна какой компонент бумажной массы может быть частично расценен как наполнитель со свойствами анионных загрязнений. Именно по этой причине добавление повышенного количества ХТММ приводит к ухудшению кинетики массы (удержание, обезвоживание) и снижению физико-механических показателей готовой продукции. Был проведен эксперимент, в котором состав композиции волокна добавляли БХТММ произведенной на АО «Светогорский ЦБК» в количестве 30 % и была попытка оценить ее влияние на процессы удержания многокомпонентных систем с анионными микрочастицами.

В табл. 4 представлены результаты сравнения характеристик отливок бумажной массы композиции 1 (30 % хвойная беленая СФА целлюлоза, 70 % лиственная беленая СФА целлюлоза) и композиции 2 (30 % хвойная беленая СФА целлюлоза, 40 % лиственная беленая СФА целлюлоза, 30 % БХТММ).

В ходе эксперимента показано значительное влияние добавки ХТММ как на физико-механические характеристики бумажной отливки, так и на систему удержания, что явно просматривается по увеличению Кобб_{60} и зольности на фоне увеличения удельных расходов химикатов удержания и крахмала.

Таблица 4. Сравнение характеристик отливок различных композиций бумажной массы (при добавлении в композицию БХТММ)

Показатель	Композиция 1 Целлюлозная масса	Композиция 2 + 30 % БХТММ
Композиция	30 % хвойная беленая СФА 70 % лиственная беленая СФА	30 % хвойная беленая СФА 40 % лиственная беленая СФА 30 % БХТММ
Расход крахмала (Albicat H42), кг/т	5	6
Расход анионной микрочастицы, кг/т	1	2
Скорость обезвоживания, с	34,3	26,4
Сопротивление продавливанию, кПа	284	124
Разрывная длина, м	5235	3050
Прочность при растяжении, кН/м	4,13	2,35
Сопротивление раздиранию, мН	732	750
Кобб ₆₀ , г/м ²	26,6	42,1
Зольность, %	4,2	6,2

В ходе того же эксперимента была произведено сравнение свойств отливок при использовании различных типов крахмалов без добавления БХТММ.

Были использованы крахмалы:

- кукурузный катионный модифицированный крахмал «Albicat H42»;
- тапиоковый катионный модифицированный крахмал «Starbond 29».

Таблица 5. Композиционный состав отливок из беленой товарной целлюлозы

Композиция	Серия 1	Серия 2	Серия 3
Лиственная целлюлоза, %	70	70	70
Хвойная целлюлоза, %	30	30	30
Крахмал марка	Starbond 29	Albicat H42	—
Крахмал расход, кг/т	5	5	—
Расход мела, кг/т	100	100	100
Расход АКД, кг/т	10	10	10
Расход Сиалит 15, кг/т	1	1	—

По полученным можно сделать вывод, что при прочих равных условиях без добавления БХТММ тапиоковый крахмал имеет преимущество в удержании в зольность 5,8 % против 4,2 % и закономерно снижение механических показателей – разрывная длина 4770 м при использовании та-

пиокового против 5235 м при использовании кукурузного крахмала. По сути результаты практически сравнимые.

Таблица 6. Результаты оценки свойств целлюлозных отливок без БХТММ

Наименование показателя	Серия 1 Starbond 29	Серия 2 Albicat H42	Серия 3 без крахмала
Скорость обезвоживания, с	25,9	34,3	20,2
Сопротивление продавливанию, кПа	286	284	305
Разрывная длина, м	4772	5235	4648
Прочность при растяжении, кН/м	3,76	4,13	3,70
Сопротивление раздиранию, мН	676	732	765
Кобб ₆₀ , г/м ²	27,3	26,6	43,6
Зольность, %	5,8	4,2	2,0

На следующем – втором этапе в композицию массы была введена 30 % БХТММ, кроме того, дополнительно были протестированы альтернативные марки катионного тапиокового крахмала: RX Bond SW5000, RX Bond S3033.

Таблица 7. Композиционный состав отливок, изготовленных на втором этапе

Композиция	Серия 1	Серия 2	Серия 3
Лиственная беленая товарная целлюлоза, %	40	40	40
Хвойная беленая товарная целлюлоза, %	30	30	30
БХТММ, %	30	30	30
Расход крахмала, кг/т	4	6	8
Расход мела, кг/т	200	200	200
Расход АКД, кг/т (по товарному веществу)	20	20	20
Расход Сиалит 15, кг/т	2	2	2

По полученным результатам видно существенное влияние типа катионного крахмала на систему удержания, табл. 8.

Вывод: при использовании в композиции массы до 30 % БХТММ применение тупикового крахмала дает значительное преимущество при применении в составе системы удержания с анионными микрочастицами.

На третьем этапе была оценена возможность использования катионных тапиоковых крахмалов и их сравнение с применяемым кукурузным крахмалом, применительно к системе удержания на основе анионного микрополимера используемой на АО «Светогорский ЦБК», также были протестированы полимерные добавки различных поставщиков химикатов.

Таблица 8. Результаты оценки показателей отливок при использовании различных крахмалов при различных удельных расходах

Вводимый химикат	Скорость обезвоживания, с	Сопротивление продавливанию, кПа	Разрывная длина, м	Прочность при растяжении, кН/м	Сопротивление раздиранию, мН	Кобб ₆₀ , г/м ²	Зольность, %
Расход крахмала 4 кг/т							
Starbond 29	21,5	66	2000	1,47	450	79,8	18,3
Albicat H42	27,6	118	2900	2,23	670	41,3	6,5
RX Bond SW5000	22,2	68	1850	1,39	550	50,8	15,8
RX Bond S3033	21,4	67	2050	1,58	636	54,5	14,9
Расход крахмала 6 кг/т							
Starbond 29	20,5	69	1900	1,40	540	30,7	18,8
Albicat H42	26,4	124	3050	2,35	750	42,1	6,2
RX Bond SW5000	22,1	64	1950	1,48	645	25,1	17,3
RX Bond S3033	19,9	69	1700	1,25	515	26,9	16,4
Расход крахмала 8 кг/т							
Starbond 29	21,8	62	1850	1,41	515	30,8	19,8
Albicat H42	27,2	130	3150	2,41	840	31,6	6,2
RX Bond SW5000	21,3	63	1660	1,26	530	25,6	19,4
RX Bond S3033	21,3	72	1900	1,38	480	26,2	17,9

Таблица 9. Расход химикатов в изготавливаемых сериях образцов на третьем этапе, кг/т

Название	1 серия	2 серия	3 серия	4 серия	5 серия	6 серия
Крахмал(катионный) Starbond 29	10	10	10	–	–	–
Крахмал(катионный) Albicat 42	–	–	–	10	10	10
Мел	200	200	200	200	200	200
АКД	7	7	7	7	7	7
ПАА (катионный) Percol	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
ПАА (анионный) RetHIM	0,25	–	–	0,25	–	–
ПАА (анионный) Bantix	–	0,25	–	–	0,25	–
ПАА (анионный) FR6700	–	–	0,25	–	–	0,25

Таблица 10. Результаты испытаний образцов различных серий на третьем этапе

Название	1 серия RetHIM	2 серия Bantix	3 серия FR6700	4 серия RetHIM	5 серия Bantix	6 серия FR6700
	Starbond 29			Albicat 42		
Впитываемость по Кобб ₆₀ , г/м ²	23,8	23,8	25,6	24,0	23,0	23,5
Разрывная длина, м	2450	2770	2525	2950	3000	3270
Разрушающее усилие, Н	28,1	31,7	29,3	33,6	34,6	37,7
Прочность при растяжении, кН/м	1,87	2,11	1,95	2,24	2,31	2,52
Зольность, %	18,9	19,1	19,2	15,5	15,3	15,4
Скорость обезвоживания, сек	10,8	9,7	13,8	10,6	10,4	10,8
Концентрация фильтрата, %	0,0008	0,0014	0,0016	0,0025	0,0022	0,0035

Выводы:

1. Применение тапиковых крахмалов позволяет значительно улучшить работу системы удержания в условиях использования до 30 % БХТММ в составе композиции бумажной массы применительно к условиям использования химикатов АО «Светогорский ЦБК».

2. В независимости от поставщика полимеров многокомпонентной системы удержания с использованием анионных микрополимеров применение тапиокового крахмала дает значительный прирост в эффективности системы удержания по сравнению с использованием кукурузного крахмала.

3. Полученные в ходе лабораторных исследований результаты соответствуют предположению о влиянии природы крахмала на процессы удержания и обезвоживания в мокрой части БДМ.

Крахмал является наиболее перспективным возобновляемым источником сырья для производства различных добавок для бумажной промышленности, развитие такого направления даст возможность использовать наиболее эффективные продукты по сравнению с полностью синтетическими. Так как пространственное строение полимерных цепей крахмала позволяет получать наибольшие токи образования как ковалентных связей в мокрой части, так и водородных связей в процессе прессования и сушки бумаги.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ФЛАФФ-ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.В. Поташев¹, Ю.В. Севастьянова¹, Е.А. Топтунов¹, Ю.И. Чашина²

¹Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

²ГК «ХИМРУСАГРО», Москва, Россия

Представлены результаты сравнения методов оценки показателей качества распушенной целлюлозы. Выявлены основные отличия стандартов, применяемых в РФ от зарубежных аналогов.

COMPARISON OF FLUFF CELLULOSE QUALITY ASSESSMENT METHODS

A.V. Potsahev¹, Yu.V. Sevastyanova¹, E.A. Toptunov¹, J.I. Chaschina²

¹Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

²GC «HIMRUSARGO», Moscow, Russia

The results of comparing the methods of assessing the quality indicators of fluff pulp are presented. The main differences between the standards used in the Russian Federation and their foreign counterparts are identified.

Ролевая беленая флафф-целлюлоза для производства санитарно-гигиенических изделий внесена в План мероприятий по импортозамещению в лесопромышленном комплексе Российской Федерации, утвержденный приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 23 июля 2021 г. N 2746, приказом Минпромторга России от 24.08.2022 N 3561. Доля отечественной продукции согласно вышеуказанному документу до 2022 года составляла 0 %, к 2024 году составила 5 %. При этом ежегодный спрос на данную продукцию составляет 115 тыс. тонн в натуральном выражении (16 100 млн. руб. в денежном выражении). Основные объемы этой продукции поступали из США, Швеции и Финляндии (в совокупности более 78 % от общего объема импорта в 2020 году).

До недавнего времени рынок гигиенической продукции контролировали транснациональные корпорации, поэтому флафф-целлюлозу они закупали по своим хорошо отлаженным логистическим схемам. Производить ее внутри страны для них было экономически нецелесообразно, а требования локализации по сырью российские власти не выдвигали.

В настоящее время основные требования качества флафф-целлюлозы в РФ регламентируются следующими стандартами: ГОСТ Р 57566-2017

Целлюлоза для впитывающих бумажных изделий санитарно-гигиенического назначения. Технические условия [1] и ГОСТ Р 58080-2018 Материал композиционный на основе целлюлозы для впитывающих бумажных изделий санитарно-гигиенического назначения. Технические условия [2]. В данных стандартах представлены требования к показателям качества как рулонной целлюлозы, так и требования к распушенной целлюлозе после размола сухим способом. Методы испытания распушенной целлюлозы представлены в табл. 1.

Таблица 1. Методы испытания распушенной целлюлозы

Наименование	Метод испытания
Методики, применяемые в РФ	
Абсорбирующая способность, г/г	По п. 7.3.2.1 ГОСТ Р 57566-2017
Время впитывания, с	По п. 7.3.2.2 ГОСТ Р 57566-2017
Удельный объём, см ³ /г	ГОСТ 27015
Смачиваемость, г	ГОСТ 595
Зарубежные методики	
Удельный объём, см ³ /г	SCAN 33:80; GBT 21331-2021
Время впитывания, с	SCAN 33:80; GBT 21331-2021
Абсорбирующая способность, г/г	SCAN 33:80; GBT 21331-2021

Наименование показателей «абсорбирующая способность» и «время впитывания» представленные в ГОСТ Р 57566-2017 и «удельный объём» представленный в ГОСТ Р 58080-2018 полностью совпадают с зарубежными аналогами. Однако методы испытаний значительно различаются.

В ГОСТ Р 58080-2018 дополнительно представлен показатель «смачиваемость», традиционно используемый для оценки впитывающей способности хлопковой целлюлозы для химической переработки.

В данной работе подробно рассмотрено сравнение методов испытания распушенной целлюлозы, применяемых в РФ от зарубежных аналогов.

Подготовка образцов для испытаний

Согласно ГОСТ Р 57566-2017 подготовку образцов для испытаний ведут вручную используя стеклянный цилиндр, металлический стержень, пинцет и уплотнитель, принципиальная схема представлена на рис. 1.

Для показателя «абсорбирующая способность» масса навески $1,00 \pm 0,01$ г, диаметр блока распушенной целлюлозы 30 мм, высота блока распушенной целлюлозы 25 ± 1 мм.

объема [5], что не представляется возможным в виду специфики материала и указывает о допущении ошибки при составлении документа.

Удельный объем распушенной целлюлозы по SCAN 33:80 и GBT 21331-2021 рассчитывают по формуле 1. Высоту образца определяют после 30 секундной нагрузки на пробу гирей массой 500 г. Принципиальная схема испытания представлена на рис. 3.

$$X = \frac{Ah}{10w} = 0,655h \quad (1)$$

где X – удельный объем, $\text{см}^3/\text{г}$; A – площадь дна испытуемого образца, см^2 . ($19,64 \text{ см}^2$, т.к. диаметр 50 мм); w – масса сухого образца, г; h – высота образца после 30 секундной нагрузки.

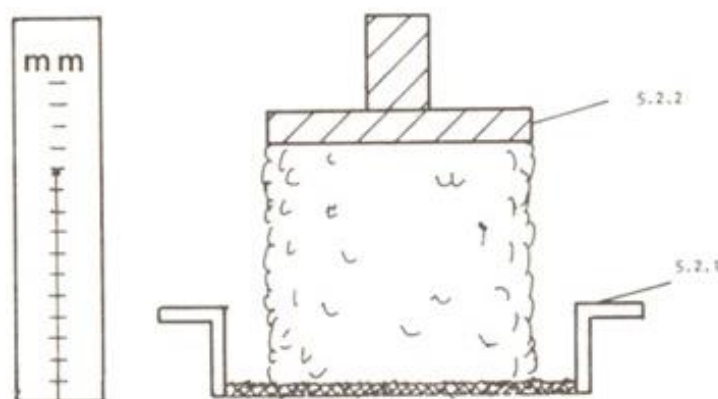


Рис. 3. Измерение удельного объема распушенной целлюлозы: 5.2.1 – ёмкость с перфорированным дном; 5.2.2 груз массой 500 г

Время впитывания

Согласно ГОСТ Р 57566-2017 за время впитывания принимают время полного смачивания водой образца распушенной целлюлозы, помещенной на сетчатое дно рамы, размещенной в сосуде с уровнем воды обеспечивающем появление «зеркала» на сетчатом дне рамы. Принципиальная схема устройства представлена на рис. 4.

Согласно SCAN 33:80 и GBT 21331-2021 время впитывания определяется в нагруженных образцах непосредственно после определения удельного объема. В стандарте SCAN 33:80 используют дистиллированную воду, в стандарте GBT 21331-2021 используют физраствор. Принципиальная схема испытания представлена на рис. 5.

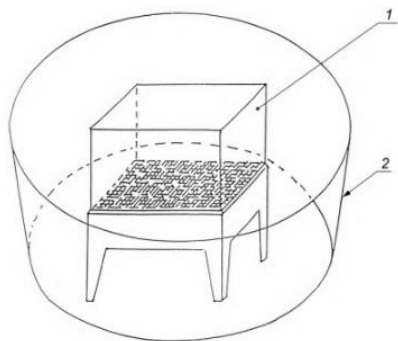


Рис. 4. Устройство для определения времени впитывания воды распушенной целлюлозы:

1 – металлическая рама с сетчатым дном; 2 – сосуд

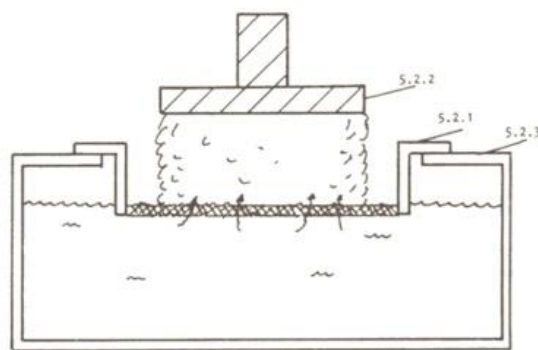


Рис. 5. Измерение времени впитывания распушенной целлюлозы: 5.2.1 – ёмкость с перфорированным дном; 5.2.2 груз массой 500 г; 5.2.3. – контейнер с водой

Абсорбирующая способность

Согласно ГОСТ Р 57566-2017 стержень со сформованным блоком распушенной целлюлозы, находящимся между двумя пластинами с отверстиями, помещают в стеклянный цилиндр с дистиллированной водой и закрепляют, используя фиксатор в крышке цилиндра таким образом, чтобы нижняя пластина стержня находилась на расстоянии приблизительно 5 мм от дна цилиндра. Время, на которое образец распушенной целлюлозы, полностью погружают в воду, составляет (180 ± 5) с.

После окончания процесса впитывания стержень с распушенной целлюлозой поднимают и закрепляют в крышке цилиндра так, чтобы нижняя пластина стержня, на которую помещен образец распушенной целлюлозы, находилась выше уровня воды. Для удаления избытка воды образец распушенной целлюлозы выдерживают в этом положении в течение $(300 + 10)$ с. Затем стержень с образцом распушенной целлюлозы вынимают из стеклянного цилиндра, осторожно осушают наружные стенки пластин и стержня фильтровальной бумагой и взвешивают с погрешностью не более $+0,01$ г. Абсорбирующую способность рассчитывают по формуле 2.

$$A = P_2 - (P + P_1)/P_1 \quad (2)$$

где A – абсорбирующая способность г воды/г; P_2 – масса стержня с пластинами и навеской распушенной целлюлозы после проведения испытания, г; P – масса стержня с пластинами, г; P_1 – масса сухого образца распушенной целлюлозы, г.

Согласно SCAN 33:80 и GBT 21331-2021 абсорбирующую способность определяют непосредственно после испытания на время впитывания.

После достижения полного смачивания водой образца распушенной целлюлозы (время впитывания), дают испытываемому образцу впитывать воду еще не менее 30 секунд, затем снижают уровень воды. Дают влажному образцу стечь в течении 30 секунд, затем снимают груз и взвешивают влажный образец. В стандарте SCAN 33:80 используют дистиллированную воду, в стандарте GBT 21331-2021 используют физраствор.

Абсорбирующую способность рассчитывают по формуле 3.

$$y = (b - w)/w \quad (3)$$

где y – абсорбирующая способность г/г; b – масса влажного образца, г; w – масса сухого образца, г.

Для сравнения результатов, полученных по различным методам испытания распушенной целлюлозы, были исследованы 3 образца флафф-целлюлозы: образец № 1 (производство РФ), образец № 2 (производство РФ), образец № 3 (производство США). Результаты представлены в табл 2.

Таблица 2. Методы испытания распушенной целлюлозы

Наименование	ГОСТ Р 57566-2017 (вода)	SCAN-C 33:80 (вода)	GBT 21331-2021 (физраствор)
образец № 1 (производство РФ)			
Абсорбирующая способность, г/г	20,21	10,00	10,26
Время впитывания, с	1,51	4,56	5,16
Удельный объём, см ³ /г	–	18,04	
образец № 2 (производство РФ)			
Абсорбирующая способность, г/г	20,35	9,82	10,28
Время впитывания, с	1,59	3,70	3,94
Удельный объём, см ³ /г	–	17,48	
образец № 3 (производство США)			
Абсорбирующая способность, г/г	19,74	10,21	10,60
Время впитывания, с	2,09	2,95	3,70
Удельный объём, см ³ /г	–	16,78	

По результатам исследования можно сделать вывод, о том, что несмотря на совпадение наименований показателей качества распушенной целлюлозы в ГОСТ Р 57566-2017, SCAN-C 33:80 и GBT 21331-2021 полученные значения значительно отличаются и не могут сравниваться между собой, в виду различной пробоподготовки и методик выполнения анализов.

Разработанные стандарты – ГОСТ Р 57566-2017 Целлюлоза для впитывающих бумажных изделий санитарно-гигиенического назначения. Тех-

нические условия [1] и ГОСТ Р 58080-2018 Материал композиционный на основе целлюлозы для впитывающих бумажных изделий санитарно-гигиенического назначения. Технические условия [2] не дают достоверной информации о качественных характеристиках продукта и требуют пересмотра и актуализации.

Список литературы

1. ГОСТ Р 57566-2017 Целлюлоза для впитывающих бумажных изделий санитарно-гигиенического назначения. Технические условия.
2. ГОСТ Р 58080-2018 Материал композиционный на основе целлюлозы для впитывающих бумажных изделий санитарно-гигиенического назначения. Технические условия.
3. SCAN-C 33:80 Fluff. Specific volume and absorption properties.
4. GBT 21331-2021 Fluff pulp.
5. ГОСТ 27015 Бумага и картон. Методы определения толщины, плотности и удельного объема

ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Е.А. Топтунов, Ю.В. Севастьянова

Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

В данной статье рассматриваются изменения, происходящие с технической целлюлозой в процессе гидролиза серной и лимонной кислотой. Описывается явление селективного гидролиза гемицеллюлоз и низкомолекулярной целлюлозы, вызывающее резкий скачок средней степени полимеризации. Полученные результаты имеют значение для дальнейшей подробной оценки кинетики гидролитической деструкции целлюлозы.

FEATURES OF SELECTIVE HYDROLYSIS OF TECHNICAL CELLULOSE IN THE PROCESS OF PRODUCING MICROCRYSTALLINE CELLULOSE

E.A. Toptunov, Yu.V. Sevastyanova

Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

This article examines the changes that occur with technical cellulose during hydrolysis with sulfuric and citric acid. The phenomenon of selective hydrolysis of hemicelluloses and low-molecular cellulose, causing a rapid increase in the average degree of polymerization, is described. The results obtained are important for further detailed evaluation of the kinetics of hydrolytic destruction of cellulose.

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) – один из порошковых целлюлозных материалов, находящий широкое применение в фармацевтической и косметической промышленности, а также известный в пищевой промышленности как добавка Е460. Также используется в строительной, целлюлозно-бумажной и химической промышленности. Внешне она представляет собой мелкодисперсный белый порошок без вкуса и запаха [1], средний размер частиц МКЦ обычно не превышает 400 мкм, а средняя степень полимеризации находится в диапазоне до 350 [2].

Основным способом получения микрокристаллической целлюлозы является гидролитическая деструкция (гидролиз) технической целлюлозы в ходе которой происходит разрушение аморфной части целлюлозы под действием ионов H^+ с увеличением степени кристалличности, получаемого продукта и изменения его формы и свойств [3]. Преимущественно процесс гидролиза управляется изменением концентрации кислоты, температуры и продолжительности обработки, однако важное значение также имеет природа исходного сырья и гидролизующего раствора. Это обусловлено

компонентным составом целлюлозного сырья и его химическими взаимодействиями с кислотой.

Для получения микрокристаллической целлюлозы преимущественно используют беленые образцы технической целлюлозы, полученной сульфатной или сульфитной варками. В ходе таких обработок изменяется компонентный состав технической целлюлозы, что в дальнейшем будет оказывать влияние на способность целлюлозы к гидролитической деструкции.

Такое влияние можно проследить, например, на сравнении способности к гидролизу сульфатной беленой лиственной и хвойной целлюлозы. Наряду с целлюлозой в технической целлюлозе остается некоторое количество остаточных гемицеллюлоз и лигнина, причем в лиственной целлюлозе содержание гемицеллюлоз будет больше. При гидролитической деструкции на ранних стадиях при небольшой концентрации кислоты наиболее активно будут разрушаться аморфные участки целлюлозы, а также гемицеллюлозы, которые по своей природе являются также более аморфными полимерами. Данное явление селективного гидролиза может приводить к увеличению степени полимеризации на ранних этапах слабокислого гидролиза и оказывать эффект на технологический процесс [4].

Поскольку степень полимеризации является средней величиной, учитывающей как наличие длинных, так и наличие коротких молекул, при деструкции низкомолекулярных участков в начальном моменте времени может наблюдаться скачок показателя степени полимеризации. Таким образом, будут возникать различные особенности процесса гидролиза технической целлюлозы в зависимости от наличия в ней легкогидролизуемых продуктов. Понимание данного влияния является важной составляющей при моделировании процесса гидролиза с получением микрочастиц целлюлозы.

Целью данной работы является выявления особенностей гидролитической деструкции технической целлюлозы с получением микрочастиц.

В качестве исходных образцов технической целлюлозы используется товарная беленая сульфатная хвойная и лиственная целлюлоза, представленная крупными предприятиями ЦБП России. Образцы целлюлозы предварительно были подвергнуты сухому размолу на шаровой мельнице планетарного типа. В качестве гидролизующих растворов использовалась серная и лимонная кислота различной концентрации.

Процесс получения микрокристаллической целлюлозы проводили с использованием ранее разработанных режимов [5, 6]. Контроль деструкции технической целлюлозы в процессе гидролиза осуществляли путем оценки выхода и измерения средней степени полимеризации по вязкости в кадоксене (ГОСТ 25438-82). Для оценки степени разрушения низкомолекулярных продуктов использовали растворимость в 10 %-ной щелочи (R10) согласно ГОСТ 9597-76).

На первом этапе эксперимента оценивали изменение степени полимеризации образцов микрокристаллической целлюлозы в зависимости от концентрации и времени обработки. Поскольку эффект селективного гидролиза проявляется на довольно коротком промежутке времени, гидролиз проводили в течение 10, 15, 20, 25 и 30 минут. Концентрации кислоты 1, 3 и 5 %. Результаты гидролиза приведены на рис. 1.

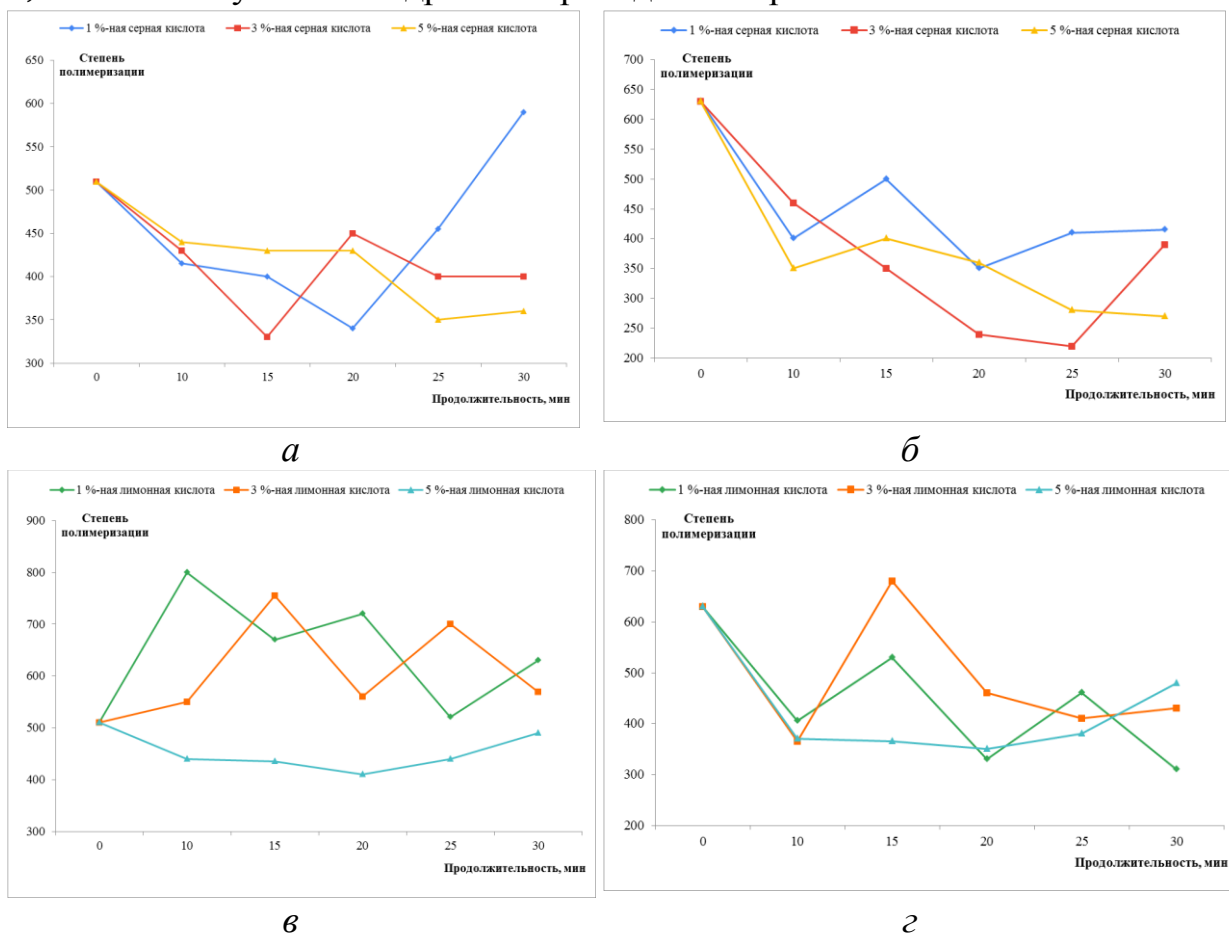


Рис. 1. Результаты гидролиза образцов целлюлозы: а – гидролиз серной кислотой бленой лиственной целлюлозы; б – гидролиз серной кислотой бленой хвойной целлюлозы; в – гидролиз лимонной кислотой бленой лиственной целлюлозы; г – гидролиз лимонной кислотой бленой хвойной целлюлозы

На основании представленных, на рис. 1 данных можно отметить, что изменение степени полимеризации в процессе гидролиза на коротком промежутке времени несет скачкообразный характер, что согласуется с предположением о явлении селективного гидролиза. Также можно заметить, что при гидролизе серной кислотой (*а*, *б*) наблюдается меньшее количество «скачков», что обуславливается сильным характером кислоты, которая быстрее гидролизует гемицеллюлозы и аморфные участки целлюлозы. С увеличением концентрации кислоты снижается количество максимумов, как для серной, так и для лимонной кислоты.

С целью оценки влияния селективной деструкции гемицеллюлоз и низкомолекулярной целлюлозы на значение степени полимеризации оценивали количество веществ, растворимых в 10 %-ной щелочи. при такой обработке растворяются преимущественно гемицеллюлозы, а также бета- и гамма-целлюлоза. Для этого были взяты образцы с широким разбросом степени полимеризации, полученные гидролизом порошковой целлюлозы. Для удобства обозначения проб используется следующий кодификатор: 1С-30, где 1С – 1 %-ная серная кислота, а 30 – продолжительность обработки в минутах (рис. 2).

На основании представленных данных следует отметить, что существует определенная зависимость между средней степенью полимеризации и содержанием веществ, растворимых в 10 %-ной NaOH, причем эта зависимость имеет разный характер в зависимости от гидролизующего агента. Так, при гидролизе беленой хвойной сульфатной целлюлозы с использованием серной кислоты различной концентрации наблюдается увеличение содержания веществ, растворимых в щелочи вместе с уменьшением степени полимеризации. Скачок степени полимеризации, который происходит при гидролизе 1 %-ной кислотой может быть обусловлен переходным моментом между деструкцией низкомолекулярных компонентов (и тем самым увеличением средней СП за счет удаления частиц малого размера) и началом деструкции части целлюлозы до низкомолекулярной. Дальнейшее ужесточение условий гидролиза приводит к резкому увеличению низкомолекулярного остатка, что связано со слишком значительным разрушением целлюлозы (СП меньше 150), приводящим к образованию низкомолекулярных продуктов. Аналогичная ситуация наблюдается при гидролизе беленой лиственной сульфатной целлюлозы, однако наблюдается более сильное колебание содержания веществ, растворимых в 10 %-ной щелочи, что может быть обусловлено более высоким содержанием в лиственной целлюлозе гемицеллюлоз, которые будут быстрее гидролизироваться.

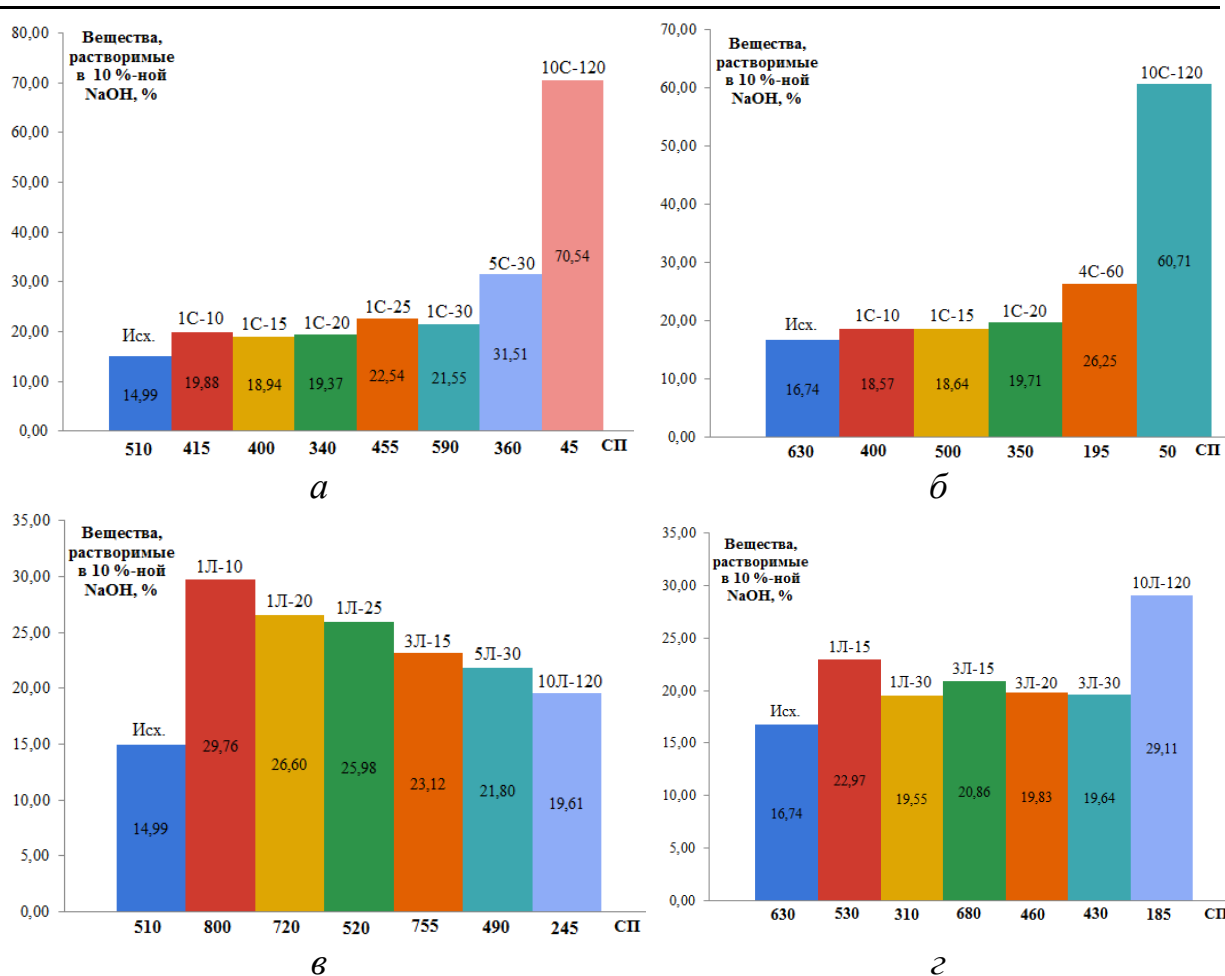


Рис 2. Изменение содержания низкомолекулярных компонентов при гидролизе целлюлозе на основании содержания веществ, растворимых в 10 %-ной NaOH: *а* – гидролиз серной кислотой беленой лиственной целлюлозы; *б* – гидролиз серной кислотой беленой хвойной целлюлозы; *в* – гидролиз лимонной кислотой беленой лиственной целлюлозы; *г* – гидролиз лимонной кислотой беленой хвойной целлюлозы

При небольшой концентрации лимонной кислоты и малой продолжительности гидролиза, как для лиственной, так и для хвойной целлюлозы наблюдается резкое увеличение содержания веществ, растворимых в 10 %-ной NaOH. Для лиственной целлюлозы данный скачок сопровождается также значительным увеличением средней степени полимеризации, что обуславливается гидролизом аморфных гемицеллюлоз, уменьшением количества молекул малого размера и как следствие увеличением среднего значения степени полимеризации. При дальнейшем гидролизе, как для хвойной, так и для лиственной целлюлозы наблюдается еще один скачок степени полимеризации, который также может быть обусловлен началом деструкции низкомолекулярной целлюлозы. Таким образом, на основании

полученных данных можно сделать вывод о том, что в процессе гидролитической деструкции происходит ряд превращений, оказывающих влияние, как на сам процесс, так и на свойства конечного продукта. При гидролизе на начальных этапах наблюдается явление селективного гидролиза, обусловленное тем, что аморфные гемицеллюлозы и низкомолекулярные остатки целлюлозы быстрее подвергаются деструкции, изменение количества низкомолекулярных компонентов может приводить к скачку степени полимеризации как средней величины. На данный фактор оказывает влияние как природа гидролизующего раствора (сила кислоты), так и природа сырья, например, беленая листовая целлюлоза содержит большее количество гемицеллюлоз.

Подводя итог вышесказанному хочется отметить, что хоть явление селективного гидролиза и имеет теоретическое обоснование, практически данный вопрос еще мало изучен, хотя подробное исследование происходящих на ранних этапах гидролиза процессов позволило бы лучше понять и оценить кинетику гидролитической деструкции целлюлозы.

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. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 33–41.
3. Щербакова Т.Н., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики // Химия растительного сырья. 2011. № 3. С. 33–42.
4. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учеб. пособие. Санкт-Петербург: СПбЛТА, 1999. 628 с.
5. Топтунов Е.А. Сравнительный анализ препаратов микрокристаллической целлюлозы различного происхождения // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых учёных – 2022: сборник материалов конференции: в 2-х томах. Архангельск: САФУ, 2022. Т. 2. С. 529–533.
6. Топтунов Е.А. Получение микроцеллюлозы путем кислотного гидролиза с использованием органических кислот // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых учёных – 2023: сборник материалов конференции: в 2-х томах. Архангельск: САФУ, 2023. Т. 2. С. 712–717.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Е.А. Бобкова, А.А. Таразанов, О. В. Федорова, Э.Л. Аким

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) является одним из перспективных видов наноцеллюлозы. Производство МКЦ, как правило, требует высокой чистоты исходного сырья. Наличие примесей в некоторых случаях делает сырье не пригодным для получения конечного продукта требуемого качества. Однако сегодня потребность в МКЦ возрастает, и для ряда направлений промышленного использования нет необходимости получать МКЦ чрезмерно высокой чистоты. Такие виды МКЦ можно получать из вторичного растительного сырья, решая, одновременно, вопрос утилизации текстильных отходов.

PRODUCTION OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE FROM PRIMARY AND SECONDARY PLANT RAW MATERIALS

E.A. Bobkova, A.A. Tarazanov, O.V. Fedorova, E.L. Akim

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia

Microcrystalline cellulose (MCC) is one of the promising types of nanocellulose. The production of MCC usually requires high purity of the raw materials. The presence of impurities in some cases makes the raw material unsuitable for obtaining the final product of the required quality. However, today the need for mccs is increasing, and for a number of industrial applications there is no need to obtain excessively high purity MCC. Such types of MCC can be obtained from recycled plant raw materials, solving, at the same time, the issue of textile waste disposal.

В условиях перехода мира к циркулярной биоэкономике целлюлозно-бумажная промышленность занимает лидирующую позицию. Сегодня в мире ежегодно производится около 450 млн. т бумаги и картона – больше, чем всех синтетических полимеров и текстильных волокон вместе взятых. В целом по миру объем использования вторичных волокон в ЦБП составляет свыше 60 % и уже более десяти лет превышает уровень использования первичных волокон. Кратность использования вторичных волокон в целом по миру составляет 7-8 раз. Поэтому именно вторичная переработка бумаги и картона является примером перехода к циркулярной биоэкономике. Япония еще в 1990 году имела уровень использования вторичных волокон (тогда называвшихся макулатурой) 52 %.

Использование вторичных волокон в Китае, производящем сегодня свыше четверти мирового объема бумаги и картона, таково, что насколько лет назад Китай запретил ввоз в Китай вторичного волокна.

Эта тенденция поддерживается высоким уровнем вторичной переработки бумаги, уровень которой в 2021 году в США достиг 68 %, что делает бумагу в Соединенных Штатах наиболее перерабатываемым материалом. Для гофро-картонной упаковки величина еще выше – 91,4 %. В России возрастает потребность в микрокристаллической целлюлозе (МКЦ) за счет возрастающего спроса на высокотехнологичные материалы в различных отраслях промышленности. Россия обладает потенциалом в удовлетворении спроса МКЦ на внутреннем рынке. Хотя сырьем для получения МКЦ является, как правило, первичное растительное сырье (например, древесная целлюлоза, хлопок, лен), по нашему мнению, перспективным является и вторичное сырьё, прежде всего текстильные волокна. Текстильные отходы по свойствам близки к первичному хлопковому линту, но требуют очистки от загрязнений и возможных примесей, в том числе технологических вспомогательных веществ, используемых при технологических переработках хлопкового волокна в ткани и изделия из неё.

Вторичная переработка текстильных отходов, это одна из самых сложных и актуальных задач на сегодняшний день. Несмотря на инновационные разработки в ресайклинге, доля волокна, полученного из переработанного текстиля, на мировом рынке достигла только 0,5 %. В 2020 году во всем мире было произведено 109 млн т. волокна, что на 1,8 % меньше, чем в допандемийный 2019 год, когда производство составило 111 млн тонн (рис. 1). При всем многообразии используемых в России и в мире текстильных волокон (и текстильных изделий) примерно 70-75 % приходится на два типа – целлюлозные и полиэфирные волокна. Мировое производство и потребление хлопкового текстильного волокна составляет около 25 млн т. в год, вискозных волокон – 6-7 млн т.; на долю полиэфирных волокон приходится около 50-60 млн. т.

За последние 20 лет производство текстильных волокон практически удвоилась с 58 млн т. (в 2000 году) до 109 млн т. (в 2020-ом). Согласно прогнозам, их мировое производство вырастет еще на 35 % до 2030 года, достигнув 146 млн т.

**Прогнозные оценки мировых запасов хлопка
в разрезе стран в 2019/2020 гг.**



Источник: данные Всемирного банка

Рис. 1. Прогноз оценки мировых запасов хлопка в 2019/2020 гг.

Хлопок является доминирующим видом среди применяемых в текстильной промышленности натуральных волокон - его доля в мировом масштабе – почти 80 %. В сезоне 2016/2017 г. потребление хлопка в мире составило 24,1 млн т., практически без изменений за последние пять лет. Рост народонаселения приводит к обострению конкуренции за землю между хлопком и выращиванием продуктов питания. Мировая текстильная промышленность убеждена, что цены на хлопок останутся в будущем высокими, в то время как объемы его выращивания и заготовки сохранятся или будут даже снижаться.

Наряду с «классическим» вискозным волокном (и его разновидностями – кордным, полинозным), на рынках имеются и новые виды гидрат-целлюлозного волокна, получаемые из так называемых «прямых» растворителей (метилморфолиноксида) – волокна «Лиоцелл», «Тенсель» и др. По статистике ежегодно в мире 92 млн. тонн текстильных отходов вывозят на городские свалки. Основным поставщиком городских свалок текстильными отходами является «Быстрая Мода». Текстильные отходы разлагаются десятилетиями, выделяя метан и токсичные вещества. Микрокристаллическую целлюлозу получают из различного растительного сырья, наиболее распространенным является беленая сульфатная или сульфитная целлюлоза. Наилучшим сырьем для получения МКЦ считается хлопковая целлюлоза. Существуют и другие, менее распространенные источники растительного сырья для получения МКЦ, это багасса, зерновая солома, лен, конопля, рами, мискантус. В тоже время целлюлозно-бумажная про-

мышленность имеет практически вековой опыт использования вторичных текстильных волокон, применяя так называемую тряпичную полумассу для изготовления высших сортов бумаги [2].

Нами были проведены исследования по получению МКЦ из отходов текстильной промышленности. Отходы в сортированном виде были получены с находящегося в Ивановской области предприятия текстильной промышленности. Они были подвергнуты варке на пилотной варочной установке Высшей школы технологии и энергетики [3]. Общий объем варочного котла составляет 9 л., объем загружаемых отходов 4 л. В результате проведения варки на выходе получается около 0,4-0,5 кг целлюлозы. Известно, что текстильные отходы обрабатывают кислотой и щелочью. Микроскопические исследования текстильных волокон до и после обработки, показали, что после 3 часовой варки в растворе серной кислоты, с концентрацией 85 % волокна частично обесцветились, но форма волокна не изменилась. Тогда, как после 3 часовой варки в растворе гидроксида натрия, с концентрацией 18 %, произошли существенные изменения, практические все волокна обесцветились, стали плоскими и более хрупкими (рис. 2).

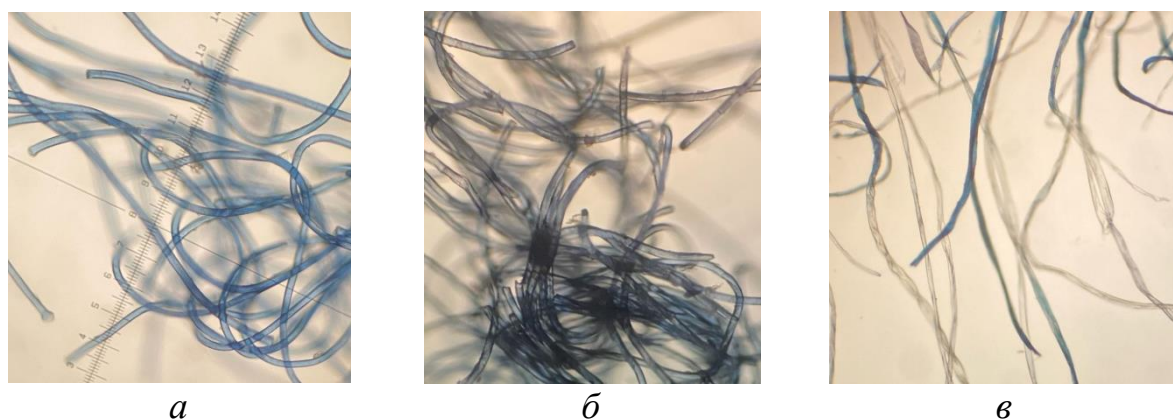


Рис. 2. Микроскопия текстильных волокон, увеличение в 40 раз: *а* – без обработки; *б* – обработка серной кислотой; *в* – обработка гидроксидом натрия

На основании проделанной работы был сделан выбор в пользу щелочной обработки. Текстильные волокна, преимущественно из хлопкового волокна, варили в белом щелоке на опытно-промышленной варочной установке в течение 2 часов при температуре 110 °С, давлении 1-3 атм. После промывки и сушки было проведено микроскопическое исследование тряпичных волокон, которое показало не существенные изменения (рис. 3).



Рис. 3. Микроскопия текстильных волокон до (а) и после (б) варки в белом щелоке в течение 2 часов при температуре 110 °С, давлении 1-3 атм.

Поэтому полученные образцы было решено обработать повторно. Повторная варка в белом щелоке проводилась в течение 4 часов при давлении 5-7 атм и температуре 150-160 °С. Микроскопические исследования полученных волокон показали изменения, после чего волокна подвергали механической обработке в водной среде. Полученную целлюлозу (рис. 4) подвергали кислотному гидролизу в 5 % растворе азотной кислоты.

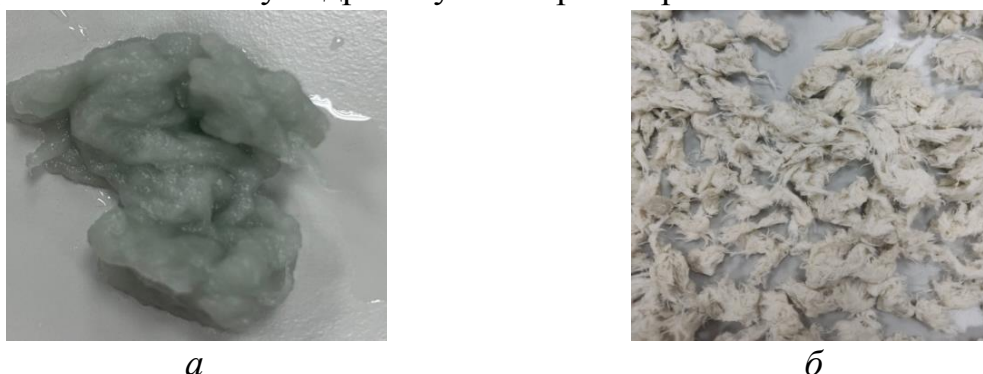


Рис. 4. Полученная целлюлоза сразу после варки отработанного хлопкового волокна после: а – промывки; б – сушки

В результате обработки из 2 кг целлюлозы из отходов текстильной промышленности было получено 500 г МКЦ, выход составил 25 % (рис. 5).



Рис. 5. Микрокристаллическая целлюлоза, полученная из целлюлозы, сваренной из отходов текстильной промышленности

Таким образом, технология получения микрокристаллической целлюлозы из вторичного текстильного сырья – это важный шаг к развитию экологичных материалов и эффективному использованию ресурсов с получением перспективных нано-материалов [4].

Список литературы

1. Батиста О.А. Микрокристаллическая целлюлоза. Целлюлоза и ее производные: Пер. с англ. / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала. М.: Лесн. пром-сть, 1974. Т. 2. 510 с.
2. Фотиев С.А. Технология бумаги. Ч.3. Тряпичная полумасса и макулатура. М.; Л.: Гос. лесное техн. изд-во, 1933. 260 с.
3. Патент №2493309 РФ, МПК D21C 7/00. Аппарат для обработки растительных целлюлозосодержащих материалов: № 2012115528/12: заявл. 19.04.2012 : опубл. 09.20.2013 / Аким Э.Л., Мандре Ю.Г., Коваленко М.В., Сергеев А.Д., Мазитов Л.А., Таразанов А.А. 7 с.
4. Diop C.I.K., Tajvidi M., Bilodeau M.A., Bousfield D.W., Hunt J.F. Isolation of lignocellulose nanofibrils (LCNF) and application as adhesive replacement in wood composites: example of fiberboard // Cellulose. 2017. № 24. pp. 3037–3050.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ ЛИНЕЙНОГО УСКОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ВОЛОКОН И КОСТРЫ КОНОПЛИ ТЕХНИЧЕСКОЙ

**А.В. Вураско¹, А.Л. Шерстобитов¹, Е.К. Мусихин¹, Е.К. Гасилова², Р.А. Вазиров²,
Т.И. Маслакова¹, И.А. Губанов¹**

¹Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

В ходе работы анализируется влияние облучения на продукты переработки технической конопли, такие как костра и волокно, с применением линейного ускорителя электронов. Облучение электронными пучками вызывает трансформацию молекулярной структуры этих материалов, что было подтверждено посредством анализа ATR-спектров в области 400–4000 см⁻¹.

THE EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION FROM A LINEAR ACCELERATOR ON THE PROPERTIES OF TECHNICAL CANNABIS FIBERS AND SHIVE

**A.V. Vurasko¹, A.L. Sherstobitov¹, E.K. Musikhin¹, E.K. Gasilova², R.A. Vazirov²,
T.I. Maslakova¹, I.A. Gubanov¹**

¹Ural State Forestry Engineering University, Yekaterinburg, Russia

²Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The work analyzes the effect of radiation on industrial hemp processing products, such as bonfires and fiber, using a linear electron accelerator. Electron beam irradiation causes a transformation of the molecular structure of these materials, which was confirmed by analyzing ATR spectra in the range of 400-4000 cm⁻¹.

В настоящее время большое внимание уделяется предварительной радиационной обработке растительного сырья перед основными стадиями переработки (гидролиз при получении биотоплива [1], термическая обработка при получении долговечных материалов, устойчивых к плесневым грибам [2]). Вопросы облучения растительного сырья и последующей де-лигнификации практически не рассмотрены или не имеют однозначного ответа. В качестве растительного сырья интерес представляет конопля техническая, которая обладает рядом уникальных преимуществ и является альтернативой хлопку при производстве тканей и целлюлозы, нефти – при получении пластика, стекловолокну и льноволокну – при выпуске композитных материалов [3]. Облучение растительных материалов линейными ускорителями электронов проводят электронным пучком, который взаимодействует с молекулами материалов на атомном и молекулярном уровнях. Такое воздействие приводит к ионизации и разрушению химических свя-

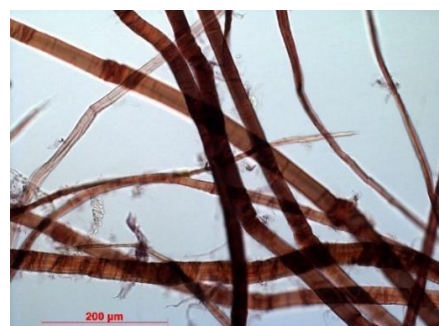
зей в макромолекулах, что особенно важно при исследовании устойчивости связей между углеводами и фенилпропановыми единицами лигнина (ФПЕ) и ФПЕ друг с другом.

Целью работы является изучение влияния облучения линейным ускорителем электронов на физико-химические свойства костры и волокна конопли технической.

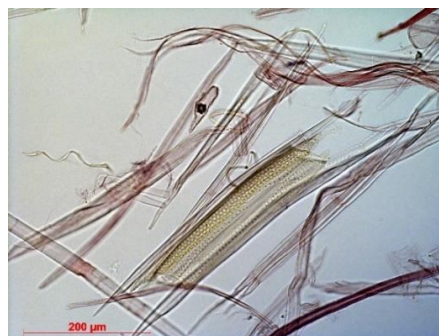
В качестве объектов исследования взяты волокно и костра конопли технической (вегетационный период 2021 г.). Компонентный состав сырья представлен в табл. 1 и на рис. 1 [4].

Таблица 1. Компонентный состав продуктов переработки конопли технической

Показатели, % от массы абсолютно сухого сырья (а.с.с.)	Конопля техническая	
	Волокно	Костра
Массовая доля экстрактивных веществ, растворимых:		
– в ацетоне;	$0,4 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,5$
– в горячей воде;	$5,6 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,5$
Массовая доля лигнина (ГОСТ 11960)	$6,6 \pm 0,2$	$25,5 \pm 0,2$
Массовая доля золы (ГОСТ 18461)	$2,3 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$
Массовая доля целлюлозы Кюршнера-Хоффера	$68,3 \pm 1,0$	$40,3 \pm 1,0$



a



б

Рис. 1. Микрофотографии конопли технической: *a* – волокно; *б* – костра

Облучение образцов проводили на линейном ускорителе электронов с энергией 10 МэВ. Опытная группа подвергалась облучению с поглощенной дозой равной $30,9 \pm 2,1$ кГр.

Анализ поверхности исходных и облученных образцов проводили с использованием спектроскопии диффузного отражения в диапазоне $400 \dots 4000$ см^{-1} на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1 (SHIMADZU, Япония) с разрешением 4 см^{-1} . ATR-спектры в диапазоне $400 \dots 4000$ см^{-1} костры и волокна конопли до и после облучения представлены на рис. 2 и 3, соответственно.

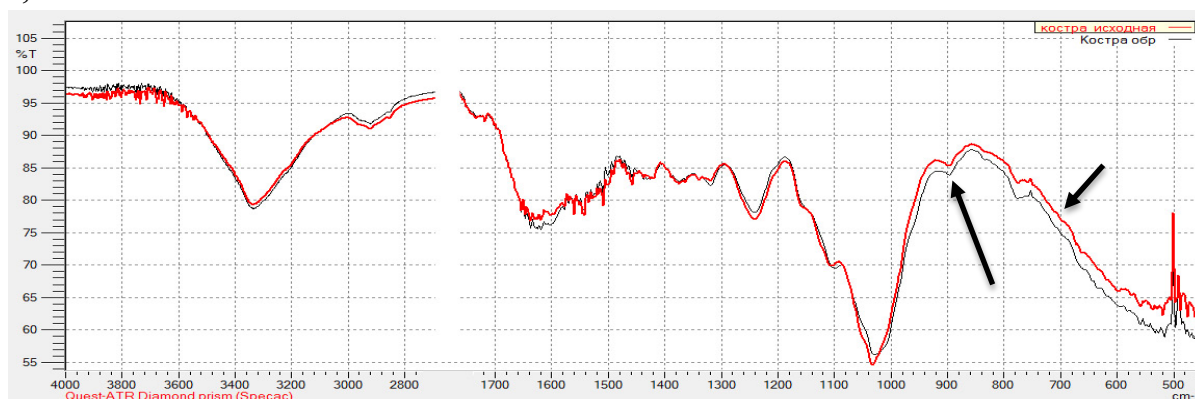


Рис. 2. ИК-Фурье спектры диффузного отражения костры конопли:
1 – исходный образец; 2 – облучённый образец

Из рис. 2 видно, что в диапазоне $3375 \dots 3275$ см^{-1} присутствует полоса поглощения, которая соответствует колебаниям гидроксильных группировок (ОН), характерных для протогенных групп в молекуле [5]. Анализ ATR-спектров облученных образцов костры технической конопли показал, что наблюдаются лишь незначительные изменения в области отпечатков пальцев ($400 \dots 1500$ см^{-1}), которые связаны с деформационными и валентными колебаниями химических связей [5].

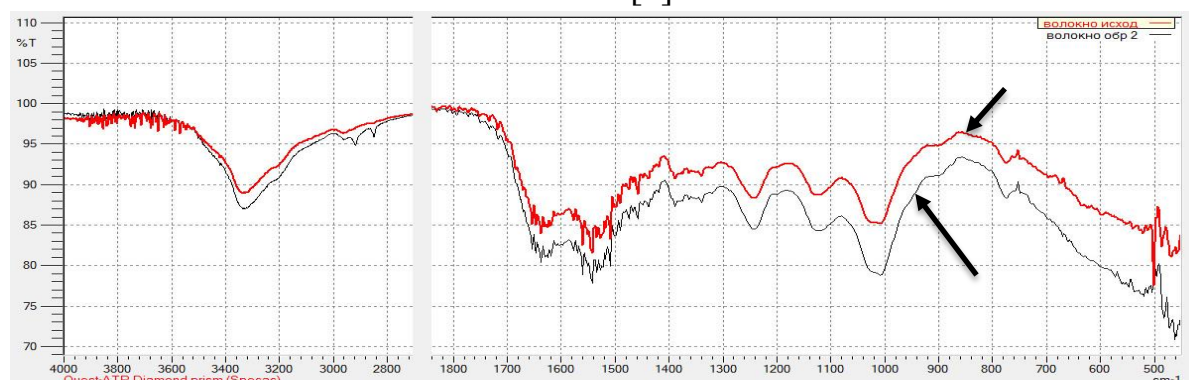


Рис. 3. ИК-Фурье спектры диффузного отражения волокна конопли:
1 – облучённый образец; 2 – исходный образец

В отличие от облученных образцов костры у образцов волокна конопли технической после обработки в ATR-спектрах появляются новые полосы в диапазоне $2940...2830\text{ см}^{-1}$, отсутствующие у исходного волокна, что свидетельствуют о формировании новых C–H (sp^3) связей. Это может быть результатом структурных изменений молекул, приводящих к образованию углеводородных структур.

Деформационные колебания C–H связей в ароматических кольцах в диапазоне $1515...1505\text{ см}^{-1}$ также могут свидетельствовать об образовании новых молекул с ароматическими или ненасыщенными углеродными цепями. Кроме того, следует отметить, что в ATR-спектрах облученных образцов волокна конопли технической наблюдают полосы в диапазоне $1660...1650\text{ см}^{-1}$, связанные с валентными колебаниями C=O группы, реализованных в хиноидных структурах [6].

Обработку дифрактограмм материала проводили по методике [7]. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2. Степень кристалличности исходных и облученных образцов волокна и костры конопли технической

Сырье	Обработка	Кристалличность, $X_{\text{ЯМР}}$, %
волокно	исходное	$49,6 \pm 0,9$
	облученное	$52,3 \pm 0,8$
костра	исходное	$33,3 \pm 0,8$
	облученное	$33,1 \pm 1,0$

Из представленных результатов (табл. 2) видно, что доля кристаллической фазы в волокне в 1,5 раза выше, чем у костры. Облучение практически не повлияло на содержание кристаллической фазы в структуре костры, а в волокне при облучении доля кристаллической фазы увеличилась. Очевидно, это связано с разрушением гемицеллюлоз, входящих в состав аморфной части холоцеллюлозы и доля кристаллической фазы увеличилась. Эти результаты согласуются с данными ИК-спектроскопии.

Выводы:

В результате облучения на линейном ускорителе электронов костры технической конопли наблюдаются незначительные изменения в структуре молекул, в основном, в области «отпечатков пальцев». В то время как при обработке волокна технической конопли наблюдаются значительные изменения в ATR-спектрах, что свидетельствует о химических изменениях этих полимерных материалов. Облучение образцов линейным ускорителем электронов приводит к изменениям в структуре молекул и образованию

новых функциональных групп, что имеет важное значение для их устойчивости и возможности переработки продуктов конопли технической, включая процессы делигнификации при получении целлюлозы.

Список литературы

1. Su X.-J., Zhang C.-Y., Li W.-J., Wang F., Wang K.-Q., Liu Y., Li Q.-M. Radiation-Induced Structural Changes of Miscanthus Biomass // Appl. Sci. 2020. № 10. pp. 1130. <https://doi.org/10.3390/app10031130>.
2. Mao S., Xu Z., Wang Q., Han X., Wang X., Chen M., Li Y. Effect of Irradiation Process on Physical and Chemical Properties and Mildew Resistance of Bamboo // Forests. 2023. № 14. pp. 1055. <https://doi.org/10.3390/f14051055>.
3. Постановление от 30 сентября 2023 г. № 1614 «О внесении изменений в Федеральную научно-техническую программу развития сельского хозяйства на 2017-2030 годы».
4. Вураско А.В., Шерстобитов А.Л., Кривоногов П.С. Получение целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом из отходов переработки конопли технической // Химия. Экология. Урбанистика. 2023. Т. 3. С. 206–210.
5. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. СПб: СПбЛТА, 1999. 628 с.
6. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Геньш К.В., Колосов П.В. Методы исследования древесины и ее производных: учебное пособие. Барнаул: Изд-во Алт. гос. Ун-та, 2002. 160 с.
7. Чухчин Д.Г., Малков А.В., Тышкунова И.В., Майер Л.В., Новожилов Е.В. Способ дифрактометрического определения степени кристалличности веществ // Кристаллография. 2016. Т. 61, №3. С. 371–375.

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

В.И. Яровая, А.Е. Снигерева, А.Н. Пикурина

Сибирский государственный университет науки и технологии имени академика М.Ф. Решетнева, 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, A.E. Snigereva, A.N. Pikurina

Siberian State University of Science and Technology named after academician M.F. Reshetnev, 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.

Химико-термомеханическая масса (ХТММ) – это перспективное направление в целлюлозно-бумажной промышленности. Использование ХТММ позволяет перерабатывать менее ценные породы деревьев и отходы деревообрабатывающей промышленности, такие как щепы, опилки и обрезки древесины. Это снижает нагрузку на природные ресурсы и повышает эффективность лесопромышленного комплекса.

Интеграция линий по производству ХТММ на бумажных комбинатах помогает оптимизировать производственные процессы, снижая затраты на закупку сырья и повышая общую рентабельность предприятия.

Применение ХТММ позволяет выпускать бумагу различного назначения: упаковочную, санитарно-гигиеническую продукцию, картон и другие виды изделий.

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°), влажность массы 22,1 %.

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

Длина волокон играет ключевую роль в формировании структуры и механических характеристик бумажных отливок [1].

Средняя длина волокна для разных образцов показана на рис. 1. 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.

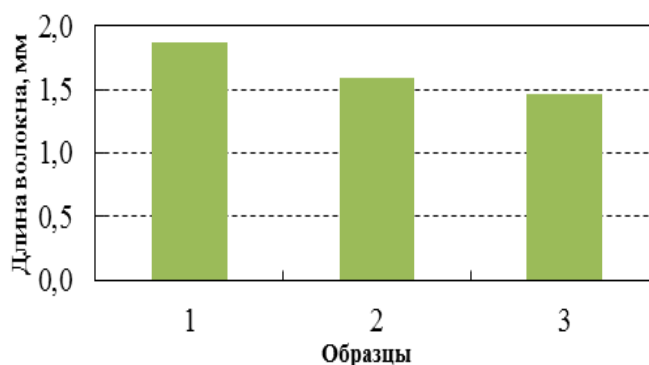


Рис. 1. Длина волокна

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 проявля-

ется 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 фибриллизацией поверхности. Фибриллизация 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

Масса	Разрывная длина, м	Сопротивление продавливанию, кПа
Образец 1	2050	61
Образец 2	2120	66
Образец 3	1940	59

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

Разрывная длина – это ключевой параметр, характеризующий качество готовой бумажной отливки. Он служит важнейшим критерием оценки пригодности выбранной размалывающей гарнитуры, а также её конструктивных особенностей и технологических параметров для производства бумаги.

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 размолла 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 сушке, 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, характеризующимся уменьшением их внутренней поверхности, уплотнением, снижением гидрофильности и понижением доступности к проникновению реагентов. Чем выше конечная сухость готовой продукции после сушки, тем в боль-

шей 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.

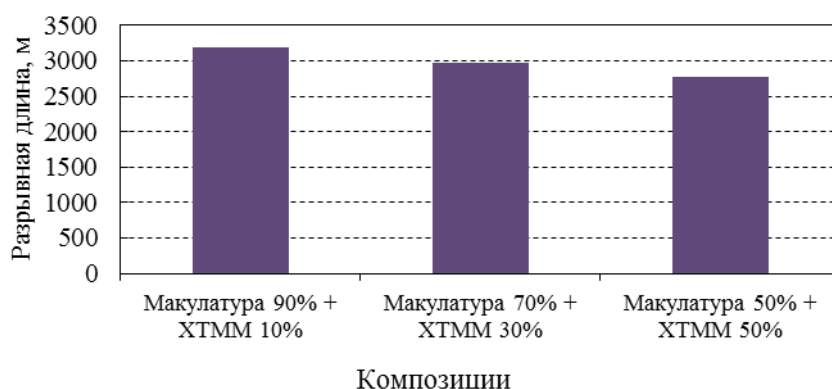


Рис. 2. Влияние содержания ХТММ в композициях на разрывную длину исследуемых образцов

Исходя из ГОСТ Р 53206-2008 можно констатировать, что, даже учитывая ухудшение прочностных характеристик готовой продукции при до-

бавлении ХТММ, полученные свойства композиции ХТММ и макулатурного волокна позволяет изготавливать бумагу для гофрирования близкую по качеству к высшей марке Б-0.

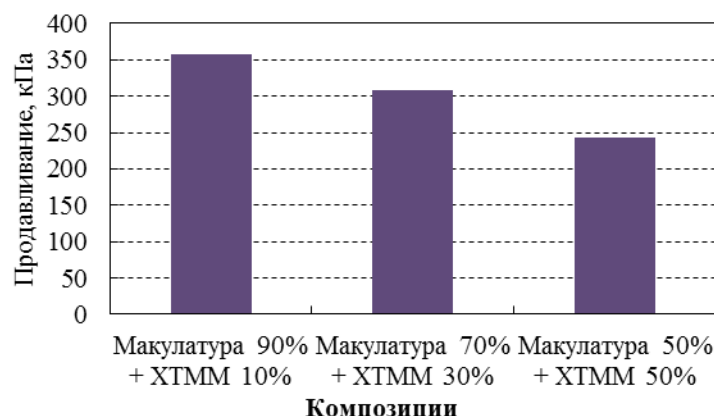


Рис. 3. Влияние содержания ХТММ в композициях на сопротивление продавливанию исследуемых образцов

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.

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., Суслов Г.А. Исследование фракционного состава и механических свойств белевой 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. Волокнистый материал для защиты от бытовых насекомых. / Аким Э.Л., Стебунова Т.А., Бибер Б.Л. Санкт-Петербургский государственный технологический ун-т растительных полимеров., № 2002111889/12; Заявл.08.05.2002; Оpubл. 10.03.2003, Бюл. №7.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОГИБШЕЙ ДРЕВЕСИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Ю. Вититнев, С.Н. Казицин

*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика
М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия*

*В настоящей работе представлены результаты исследований, направленных на
вовлечение и использование погибшей древесины в производстве композиционных ма-
териалов.*

USE OF DEAD WOOD IN THE PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS

A.Yu. Vititnev, S.N. Kazitsin

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

*This paper presents the results of research aimed at the involvement and use of dead
wood in the production of composite materials.*

Бореальные лесные насаждения тайги важнейшее звено глобальной экосистемы. В условиях изменения климата, ухудшение и деградация лесов очень значительны, и часто связаны с распространением различных вредителей, в частности, короеда (*Polygraphus proximus* Blandford), который вызывает быструю гибель пихт (*Abies sibirica*) в лесных экосистемах. Массовые вспышки численности *P. proximus* в Сибири за последние 15 лет зафиксированы на крупных лесных массивах Красноярского края [1]. Сравнительно низкая биостойкость пихты к грибковым заболеваниям, приводящим к образованию внутренних гнилей влечет быстрое отмирание деревьев, здоровые деревья усыхают на 3-4 год [1,2].

Накопления значительных объемов пихты сибирской с различным периодом после ее гибели, в том числе на территории Красноярского края, определяет актуальность решения вопросов по повышению эффективности и комплексному использованию древесной биомассы, вовлечению в переработку поврежденной, низкокачественной, малоценной древесины.

В работах, отмечается возможность использования поврежденной сухостойной древесины различных хвойных пород в качестве сырья для производства различных композиционных материалов, таких как, бумага и древесноволокнистые плиты (ДВП) [2-4].

В производстве композиционных материалов, где основа – это волокнистый полуфабрикат, полученный из растительного сырья, процесс размола является основным этапом, определяющим качественные показатели волокон и физико-механические свойства готовой продукции [5].

До настоящего времени недостаточно уделено внимания, вопросам, связанным с возможностью использования сухостойной древесины пихты сибирской после ее гибели в качестве сырья для подготовки волокнистого полуфабриката без химической обработки сырья в производстве ДВП.

Использование эффективного механизма воздействия при размоле волокон, с учетом особенностей их разрушения после гибели древесины, может позволить обеспечить эффективную подготовку полуфабриката с необходимыми размерно-качественными характеристиками для производства экологичных древесноволокнистых плит с требуемыми физико-механическими свойствами без применения связующих смол [2,5].

Исследования в данном направлении позволят раскрыть потенциал и повысить рациональность комплексного использования вторичных ресурсов для существующих предприятий, способствуя решению ряда экологических и экономических вопросов.

В качестве исходного сырья для производства древесноволокнистых плит использовалась щепа, полученная ручным механическим способом щепы из древесины пихты сибирской с различным периодом гибели (от 5 до 19 лет) после поражения короедом (*Polygraphus proximus Blandford*) на участке древостоя в Емельяновском районе Красноярского края. Размеры производимой щепы, соответствовали размерам технологической щепы по ГОСТ 15815-1983. Полученная щепа подвергалась обработке в две ступени, при подготовке термомеханической массы в приближенных условиях производства ДВП. Из полученных полуфабрикатов изготавливались образцы древесноволокнистых плит в лабораторном прессе марки LabPro 1000, в соответствии с традиционной технологией производства ДВП мокрого способа [2,5].

Исследования процесса подготовки щепы на первой ступени проводились на лабораторной молотковой дробилке при концентрации $\approx 40\%$ с целью предварительного разрушения щепы на пучки и грубые волокна, сопоставимые по размерно-качественным характеристикам и фракционному составу с дефибраторным волокном, получаемом на первой ступени размола в дефибраторе при производстве ДВП [5]. Подготовленная из древесины щепа замачивалась на 12 часов в водопроводной воде при температуре 22 ± 2 °C, после чего осуществлялась ее кратковременная термогидро-

литическая обработка в подогревателе в течение 2 минут при температуре 160 °С. Пропаренная щепа измельчалась за одно прохождение через камеру дробилки при всех прочих равных условиях.

Процесс размола древесноволокнистой массы на второй ступени осуществлялся на базе кафедры МАПТ СибГУ им. М.Ф. Решетнева в полупромышленной дисковой мельнице МД при использовании научно обоснованной конструкции размольной гарнитуры фибриллирующего воздействия. Технологические режимы процесса размола были следующие: рабочий зазор между дисками составлял $z = 0,1$ мм, концентрация древесноволокнистой массы $c = 3$ %.

Данные в табл. 1 демонстрируют влияние периода после гибели древесины пихты сибирской на изменение размерно-качественных характеристик древесных волокон (степень помола – ДС, средняя длина волокон – L_a , средний диаметр волокон – d_a , отношение длины к диаметру – L_a/d_a) после первой и второй ступени размола.

Таблица 1. Изменение размерно-качественных характеристик древесных волокон в процессе размола

Период после гибели, лет	Размерно-качественные характеристики древесных волокон			
	ДС	L_a , мм	d_a , мм	L_a/d_a
I ступень размола				
0	15	7	0,55	29
5	13	6,3	0,37	44
12	14	5,3	0,19	50
19	20	4,9	0,24	35
II ступень размола				
0	27	4,2	0,26	37
5	30	4,2	0,15	60
12	38	4,1	0,09	72
19	70	3,8	0,19	37

Из данных табл. 1, видно, что после гибели в период (до 12 лет) повышается эффективность обработки щепы на I стадии. Показатели степени помола не претерпевают существенных изменений, однако при этом повышается интенсивность разрушения щепы на пучки волокон и отдельные волокна в продольном направлении. Такое изменение характера разрушения, может свидетельствовать о преимущественном ослаблении межклеточных связей. Наряду с этим, можно отметить, что при дальнейшем пери-

оде гибели древесины (после 12 лет), процесс подготовки древесных волокон при измельчении щепы, характеризуется увеличением степени помола (до 20 ДС).

Из полученных результатов процесса размола волокон на второй на II ступени, видно, что в период после гибели древесины до 12 лет повышается эффективность процесса размола, улучшаются размерно-качественные характеристики волокон. Наблюдается увеличение прироста степени помола с 27 до 38 ДС, при интенсивном разрушении пучков волокон преимущественно в продольном направлении, при сохранении их длины.

На рис. 1 представлены зависимости, отражающие влияние периода после гибели древесины на физико-механические свойства древесноволокнистых плит, полученных из волокнистого полуфабриката после I и II ступени размола.

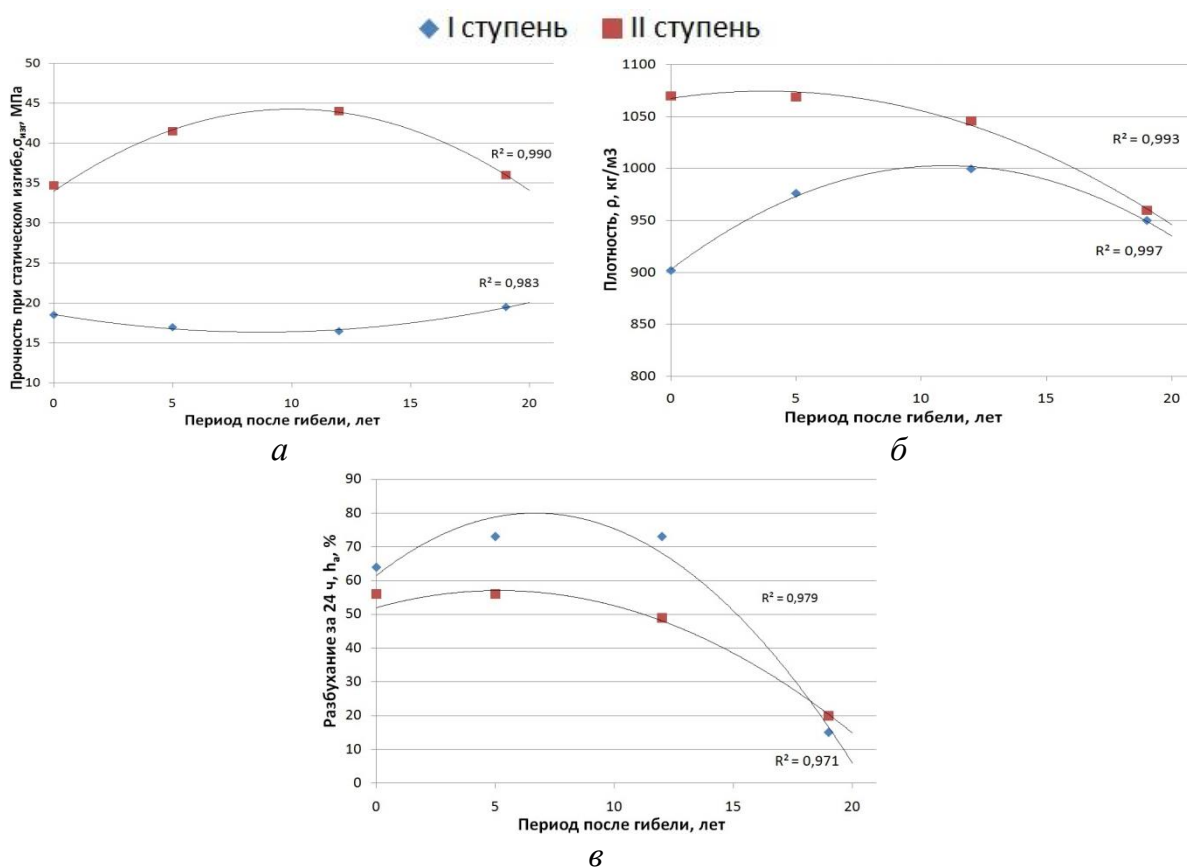


Рис. 1. Влияние периода после гибели древесины на физико-механические свойства древесноволокнистых плит: *a* – прочность при статическом изгибе; *б* – плотность; *в* – разбухание за 24 ч

Анализируя зависимости на рис.1, можно отметить, что после первой ступени обработки с продолжительностью периода после гибели до 12 лет плотность плитных материалов повышается, что обусловлено ослаблением

межклеточных связей, однако прочность при изгибе, ввиду низкой степени разработки волокон не претерпевает значительных изменений. После 12 лет гибели древесины происходит снижение плотности плит, что обусловлено ухудшением размерно-качественных характеристик волокон. Показатель разбухания значительно снижается при периоде 19 лет, что может быть связано с повышением доли лигнина за счет значительного образования гнили.

Улучшение размерно-качественных характеристик полуфабриката в процессе размола на второй ступени обеспечивает повышение прочностных свойств плитной продукции (рис. 1) при ее изготовлении, соответствуя требованиям стандарта Российской Федерации ГОСТ 4598-2018 плиту I сорта группы А, без применения связующих смол, при периоде после гибели 5-12 лет. В процессе размола волокон, при дальнейшем периоде после гибели древесины до 19 лет, значительно увеличивается прирост степени помола до 70 ДС, однако, при этом для полуфабриката характерно ухудшение размерно-качественных показателей (табл. 1), снижается интенсивность разрушения в продольном направлении, фибриллированность волокон, негативно сказываясь на прочностных свойствах волокнистых материалов (рис. 1) [5].

При периоде после гибели пихты сибирской до 12 лет все физико-механические показатели древесноволокнистых плит улучшаются (рис. 1), особенно прочностные свойства, что обусловлено улучшением качественных характеристик волокон (табл. 1), показатели соответствуют требованиям стандарта ГОСТ 4598-2018 плиты I сорта группы А, за исключением показателя разбухания плит по толщине за 24 часа, ввиду отсутствия гидрофобных добавок. С дальнейшим периодом гибели происходит снижение прочностных свойств плит (рис. 1), при этом улучшаются их влагостойкие свойства, что может быть обусловлено повышением доли лигнина в результате значительного образования гнили при периоде 19 лет. Физико-механические свойства древесноволокнистых плит, особенно показатель разбухания по толщине за 24 часа, соответствуют требованиям ГОСТ 4598-2018 плиты II сорта группы Б, без применения связующих смол и гидрофобных добавок.

Полученные результаты экспериментальных исследований подтверждают возможность использования древесины пихты сибирской, в том числе сухостойной древесины, поврежденной короедом, с различным периодом после ее гибели (до 19 лет) в качестве сырья для производства древесноволокнистых плит. Использование размольной гарнитуры фибриллирующего воздействия в процессе подготовки полуфабриката из пихты си-

бирской после ее гибели в период 5-19 лет, позволяет обеспечивать необходимые размерно-качественные характеристики волокнистого полуфабриката для получения экологичных композиционных плитных материалов, соответствующих ГОСТ 4598-2018, исключив при этом связующие смолы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Биорефайнинг лесных ресурсов» проекта «Исследование закономерностей процессов биодеструкции древесины погибших древостоев для разработки научно-обоснованных подходов получения новых функциональных материалов» (FEFE-2024-0032).

Выражаем благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за поддержку в проведении исследований.

Список литературы

1. Safonova A., Tabik S., Alcaraz-Segura D., Rubtsov A., Maglinets Y., Herrera, F. Detection of fir trees (*Abies sibirica*) damaged by the bark beetle in unmanned aerial vehicle images with deep learning // Remote Sensing. 2019. № 11(6). DOI:10.3390/rs11060643.
2. Vititnev A., Kazitsin S. Using Siberian fir (*Abies sibirica*) dead wood in wood fiberboard production // BioResources. 2025. № 20(3), pp. 5315–5330. DOI: 10.15376/biores.20.3.5315-5330.
3. Пен Р.З., Марченко Р.А., Шапиро И.Л., Амбросович Ю.А., Каретникова Н.В. Сульфатная варка фаутной хвойной древесины // Химия растительного сырья, 2023. №1. С. 361–366.
4. Коптев С.В., Васькин С.А., Севастьянова Ю.В., Поташев А.В., Медведев В.В. Свойства волокон древесины ели, пораженной гнилью // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии, 2024. 1(247). С. 264–277. <https://doi.org/10.21266/2079-4304.2024.247.264-277>
5. Вититнев А.Ю. Совершенствование процесса размола волокнистых полуфабрикатов в производстве древесноволокнистых плит: дис...канд. техн. наук. Красноярск: СибГУ им. Решетнева, 2019. 152 с.

РАЗРАБОТКА, ПОЛУЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАССЕТ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЛЕСОВОССТАНОВЛЕНИЯ

А.В. Гурьев¹, Д.Р. Агадуллин¹, Е.Н. Гурьева¹, Д.И. Зылев², В.Г. Мосеев², Р.Н. Воронцов³

¹Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

²АО «Архангельский ЦБК», Новодвинск, Россия

³ООО «Техсервис», Новодвинск, Россия

В работе рассмотрены основные технологические решения и результаты экспериментального прототипирования биоразлагаемых ячеек из целлюлозных волокон способом molded pulp, которые в перспективе могут применяться при промышленном лесовосстановлении, как альтернатива пластиковым посадочным кассетам.

DEVELOPMENT, PRODUCTION AND MAIN CHARACTERISTICS OF CELLULOSE FIBRE CARTRIDGES FOR USE IN THE REFORESTATION PROCESS

A.V. Guriev¹, D.R. Agadullin¹, E.N. Gurieva¹, D.I. Zyliev², V.G. Moseev¹, R.N. Vorontsov³

¹Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

²JSC Arkhangelsk Pulp and Paper Mill, Novodvinsk, Russia

³LLC Techservis, Novodvinsk, Russia

The paper examines the main technological solutions and results of experimental prototyping of biodegradable cells made of cellulose fibers using the molded pulp method. In the future, such environmentally friendly products can be used in industrial reforestation as an alternative to plastic planting cassettes.

Объектами исследования в представляемой работе стали образцы лиственной сучковой массы, образующейся в производстве целлюлозы, образцы других видов волокнистого сырья и изготовленные опытно-промышленные образцы-прототипы биоразлагаемых (кассет) ячеек для использования в технологии промышленного выращивания и высадки сеянцев с лесных культур закрытой корневой системой.

В целом НИР позиционирована на разработку научно-технических и технологических решений, обеспечивающих переход от отдельных пилотных образцов альтернативных пластиковым биоразлагаемым кассет из целлюлозных волокон к их опытным промышленным партиям, предназначенных всестороннего испытания в условиях современного промышленного выращивания сеянцев ели и/или сосны и при проведении искусственного лесовозобновления, прежде всего на арендуемых участках. В этом

собственно и состояла цель исследований, для достижения которой были поставлены и реализованы основные задачи:

- анализ технологических особенностей и оценка параметров подготовки образующейся в производстве целлюлозы сучковой массы с позиций ее использования для получения образцов-прототипов биоразлагаемых кассет;

- проведение патентного поиска по теме исследования;

- совместная с индустриальным партнером организация и научно-техническое сопровождение ОПВ пилотных образцов-прототипов биоразлагаемых ячеек из различного целлюлозного сырья с использованием специализированного оборудования для прототипирования по способу *molded pulp*, а также отработка технологического режима прототипирования кассет (ячеек), в частности на основе лиственной полуцеллюлозы;

- изготовление и испытание пилотных образцов-прототипов из сучковой массы, образующейся на производстве целлюлозы индустриального партнера в реальном масштабе по полупромышленной технологии;

- анализ результатов опытно-промышленной апробации научно-технических и технологических решений по замещению пластиковых картриджей, используемых в существующих технологиях индустриального выращивания сеянцев лесных культур, на аналогичные кассеты (ячейки) из биоразлагаемого материала.

Известно, что формованные изделия из целлюлозных волокон представляют собой структуры сложной геометрической формы, состоящие из определенного количества элементов или секций, определенной жесткости и повторяющей контур упаковываемой продукции. В международной терминологии данный материал и изделия подобного рода обозначается как *molded pulp*. В отечественной практике и в научно-технической литературе данные изделия называют «бумажное литье», которому в ГОСТ Р 53636–2009 дано определение «листы волокнистой массы, отлитые из целлюлозы для изготовления бумаги». Технология *molded pulp* применяется, начиная с патента М. L. Keyes (1903 г) и по настоящее время [5]. Ранее формованные изделия из целлюлозных волокон в первую очередь ассоциировались с упаковкой для яиц, подносами для фруктов и подставками для напитков, однако существует и множество других сфер применения, таких как контейнеры для пищевых продуктов, ложементы и футляры для электронных товаров, кассеты и горшочки для агропроизводства и т. п. Сырьем для их изготовления служат различные растительные волокна. Такими являются преимущественно волокна макулатуры (вторичное волокно), а также цел-

люлозные волокна (первичное волокно), выделенные из древесины и однолетних растений. В целом, выделяют четыре основных технологических процесса получения формованных изделий из целлюлозных волокон [4]: *thick wall*; *transfer molded*; *thermoformed (thin-wall)* и *processed*.

В теоретической части исследования приведен достаточно подробный анализ состояния вопроса, в том числе по данным работ [1-10]. Он показал, что в настоящее время сеянцы лесных культур в качестве посадочного материала закрытой корневой (ПМЗК) системой для искусственного лесовозобновления практически безальтернативно выращиваются в пластиковых кассетах различных конструкций. Данная технологическая оснастка является стандартной и используется в промышленных лесных селекционно-семенных питомниках хвойных пород в России, Беларуси, Швеции, Финляндии, Канады и др. В последние годы в России в рамках импортозамещения созданы и работают свои производства пластиковых кассет, например, в Татарстане. Кассеты также стандартизованы и в целом унифицированы по размерам, количеству, расположению и конструкции отдельных ячеек. Они являются многооборотными со сроком службы 8...10 лет, после чего должны утилизироваться. Высокопроизводительному ЛССЦ требуется до 100 000 кассет в год.

Приоритет развития технологии биоразлагаемых кассет (ячеек) основан на том, что по сравнению с существующими пластиковыми они биоразлагаемы, обладают хорошей водо- и воздухопроницаемостью, а также способностью корней растений проникать через стенки ячеек даже без перфорации. Кроме того, эти типы кассет не образуют не перерабатываемых отходов после использования, а продукты их разложения не оказывают пагубного влияния на состояние почвы. Также можно отметить другие их особенности и преимущества:

- повышение производительности труда при производстве ПМЗК за счет исключения этапов сбора, отбора, хранения, очистки и стерилизации, существующих для пластиковых кассет;
- возможность высаживать сеянцы/саженцы прямо в ячейках (при этом необходимо их механизированное разделение кассет на ячейки);
- возможность улучшения качества посадочного материала и его приживаемости при высаживании на лесных участках – стенки биоразлагаемых кассет/ячеек могут включать в себя все питательные элементы, необходимые для роста корней растений (т. е. сами целлюлозные волокна, защитные и стимулирующие добавки), позволяют лучше удерживать воду и

имеют хорошую и регулируемую воздухопроницаемость для обеспечения притока кислорода.

К относительным недостаткам можно отнести короткий и однократный срок использования. Данный показатель варьируется от нескольких месяцев, до примерно 2-х лет в зависимости от способа их использования и композиционного состава

Первая опытно-промышленная выработка биоразлагаемых кассет из различных целлюлозных волокон проведена на установке прототипирования изделий *molded pulp* модели МР-257 производства КНР. Данное оборудование приобретено индустриальным партнером в рамках реализации совместно с САФУ имени М.В. Ломоносова технологического проекта НОЦ мирового уровня «Российская Арктика» (рис. 1). Составной частью мероприятий проекта являются исследования в области технологии изготовления ячеек (кассет) из биоразлагаемого сырья для ПМЗК.

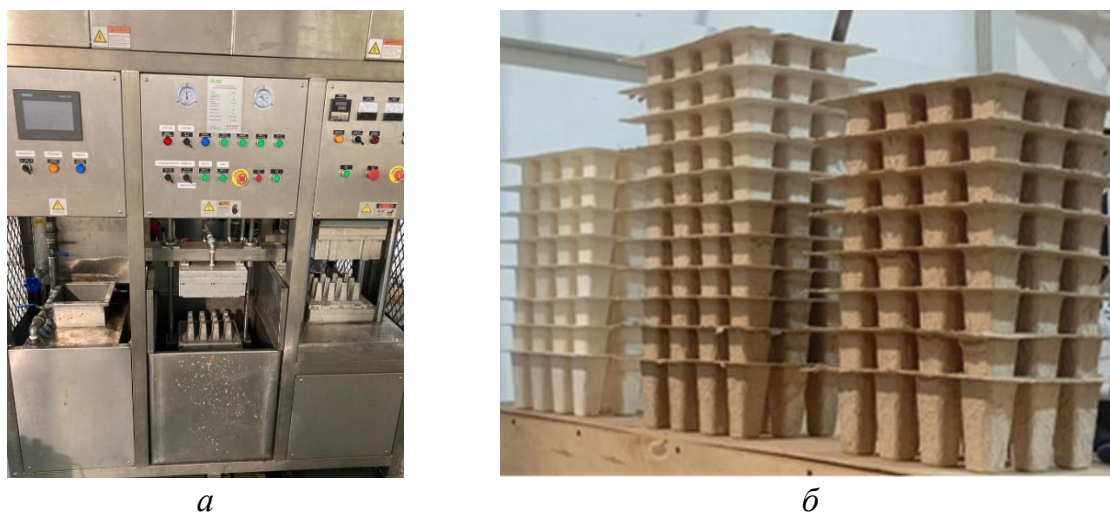


Рис. 1. Установка прототипирования (а) и пилотные образцы кассет для ПМЗК (б)

По своему функционалу машина прототипирования формованных изделий практически полностью, но в опытном масштабе, соответствует реальным производственным установкам для изготовления разнообразных по назначениям формованных изделий по способу *molded pulp* и снабжен сушкой по методу термоформинга. Формы для узлов формования и термоформинга были спроектированы одним из авторов.

Результаты количественной оценки свойств полученных по полупромышленной технологии образцов-прототипов биоразлагаемых кассет (ячеек) для ПМЗК из различных целлюлозных волокон, включая листовенную сучковую массу, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики структуры образцов-прототипов биоразлагаемых кассет (ячеек) из различного сырья

Характеристики выборки	Показатели свойств материала ячеек							Сопротивление сжатию ячейки, Н
	Масса 1 м ² , г	Влажность, %	Толщина, мкм	Капиллярная впитываемость, мм/мин	SCT, кН/м	Усилие разрыва, Н	Удлинение, мм	
Лиственная сульфатная небеленая целлюлоза								
Среднее	416	6,94	2662	73	3,32	38,2	1,99	110
ν, %	5,3	3,7	13,0	2,0	4,0	18,0	17,0	8,0
СКО	22	0,26	348	1,5	0,26	7,0	0,30	9
Лиственная сульфатная беленая целлюлоза								
Среднее	524	6,57	2943	78	3,71	24,9	1,69	104
ν, %	2,8	6,0	1,2	1,4	11,6	0,15	27,8	8,3
СКО	15	0,43	35	1,1	0,43	3,8	0,47	9
Лиственная сучковая масса 100 %								
Среднее	411	7,10	2037	21	3,58	64,9	1,03	214
ν, %	17,0	3,1	6,0	4,0	6,1	22,1	12,6	5,6
СКО	70	0,22	128	0,8	0,22	14,4	0,13	12
Лиственная сучковая масса 80 % + хвойная ЦВВ 20 %								
Среднее	394	8,39	1972	26	6,64	79,8	1,51	149
ν,%	2,0	4,4	4,1	8,0	5,5	3,7	24,0	8,7
СКО	8	0,37	81	2,1	0,37	3,0	0,36	13

Применительно к первоначальной количественной оценке свойств и способности различного волокнистого сырья к получению образцов-прототипов биоразлагаемых кассет (ячеек) в процессе ОПВ с использованием машины прототипирования модели МР-257 установлено:

- наилучшую совокупность структурных, физико-механических характеристик и капиллярной впитываемости стенок показали образцы кассет (ячеек) из 100 % лиственной сучковой массы и в композиции с 20 % хвойной целлюлозы высокого выхода;

- образцы с использованием лиственной сучковой массы имеют сопротивление разрыву структуры в два и более раза превышающие эту характеристику у образцов из целлюлозы нормального выхода, такое же превышение характерно и для сопротивления сжатию самих ячеек;

- одновременно с указанными преимуществами образцы ячеек из лиственной сучковой массы имеют минимальную капиллярную впитываемость – ниже более чем в три раза по сравнению с образцами из полуфабрикатов нормального выхода при сопоставимых значениях степени разработки волокон. Данный результат является чрезвычайно важным для прогноза использования таких изделий в условиях взаимодействия с водой при выращивании ПМЗК;

- добавка к лиственной сучковой массе волокон хвойной ЦВВ позволяет существенно повысить значения усилия разрыва, удлинения и сопротивления сжатию по методу *SCT* при сохранении значений других характеристик на необходимом уровне.

Для обеспечения в дальнейшем стабильно высоких показателей готовых образцов-прототипов биоразлагаемых ячеек было рекомендовано продолжить подбор оптимальных композиций и параметров работы машины прототипирования, в том числе с возможностью локальной модернизацией составных частей установки под задачи проекта. По результатам прототипирования и испытания образцов биоразлагаемых кассет с использованием волокон лиственной сучковой массы подтверждено, что это сырье позволяет получить по полупромышленной технологии наиболее жесткую, прочную и сомкнутую структуру образцов, которые следует рассматривать в качестве альтернативы пластиковым кассетам для выращивания сеянцев лесных культур и/или их высадки.

Исследование выполнено за счет средств Программы деятельности научно-образовательного центра мирового уровня «Российская Арктика: новые материалы, технологии и методы исследования», договор от 18.11.2025 г № Д-1477.2024.

Список литературы

1. Tomadoni B., Merino D., Casalongue C., Alvarez V. Biodegradable Materials for Planting Pots // Advanced Applications of Bio-degradable Green Composites. 2020. № 68, pp. 85-103. DOI : 10.21741/9781644900659-4..
2. Didone M., Saxena P., Meijer E.B., Tosello G., Bissacco G., McAloone T.C., Pigosso D.C.A., Howard T.J. Moulded Pulp Manufacturing: Overview and Prospects for the Process Technology // Packaging Technology and Science. 2017. № 30. pp. 231-249. <https://doi.org/10.1002/pts.2289>.
3. Forest regeneration: Returning to the Roots: Nurturing Forest Regeneration [Электронный ресурс]: [офиц. сайт] / FasterCapital, [2024] – Режим доступа : <https://fastercapital.com/content/Forest-regeneration--Returning-to-the-Roots--Nurturing-Forest-Regeneration.html>, свободный (дата обращения: 04.05.2024).

4. International Molded Fiber Association [Электронный ресурс] : [офиц. сайт] / IMFA, [2024]. – Режим доступа : <https://www.imfa.org/>, свободный (дата обращения: 04.05.2024).
5. Keyes, M. L. Apparatus For Making Pulp Articles. Patent 740023. 29 Sept. 1903. Print.
6. Carrion C., Abad M., Maquieira A., Puchades R., Fornes F., Noguera V. Leaching of composts from agricultural wastes to prepare nursery potting media // *Acta Hort.* 2005. № 697. pp. 117–124. DOI: 10.17660/ActaHortic.2005.697.13
7. Zhang Y., Duan C., Bokka S.K., He Z., Ni Y. Molded fiber and pulp products as green and sustainable alternatives to plastics: A mini review // *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 2022. V. 7, №. 1, pp. 14–25.
8. Nechita P. Use of Recycled Cellulose Fibers to Obtain Sustainable Products for Bioeconomy Applications // *Generation, Development and Modifications of Natural Fibers*.
9. Paper and other pulp based eco-friendly moulded materials for food packaging applications: a review [Electronic resource] / P. Sengupta [et al.] // 2020. URL: https://www.researchgate.net/publication/347666588_Paper_and_other_pulp_based_eco-friendly_moulded_materials_for_food_packaging_applications_a_review, access from ResearchGate (04.05.2024).
10. Yamauchi M., Masuda S., Kihara M. Recycled pots using sweet potato distillation lees [// *Resources, Conservation and Recycling*. 2006. V. 47, № 2. pp. 183–194. DOI : 10.1016/j.resconrec.2005.10.008.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОПРОДУКТОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ ПРОИЗВОДСТВА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. Канарский¹, А.Р. Галиева¹, В.М. Гематдинова¹, А.И. Зиятдинов¹,
Р.А. Иксанов¹, З.А. Канарская¹, Е.В. Крякунова¹, Р.Ю. Лукьянченко¹,
Л.А. Мингазова¹, Д.А. Самусик¹, И.В. Кручина-Богданов², Е.В. Белкина³

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²ООО «АМТ», Санкт-Петербург, Россия

³ООО «Прикамский картон», Пермь, Россия

Представлены результаты исследований и показана возможность получения биопрепаратов сельскохозяйственного назначения: кормовых добавок, адсорбентов микотоксинов, ферментов, органических кислот, аминокислот путем культивирования на питательных средах из вторичных ресурсов производства волокнистых материалов.

AGRICULTURAL BIOPRODUCTS OBTAINING FROM SECONDARY RESOURCES OF FIBROUS MATERIALS PRODUCTION

A.V. Kanarsky¹, A.R. Galieva¹, V.M. Gematdinova¹, A.I. Ziatdinov¹, R.A. Iksanov¹,
Z.A. Kanarskaya¹, E.V. Kryakunova¹, R.Yu. Lukyanchenko¹, L.A. Mingazova¹,
D.A. Samusik¹, I.V. Kruchina-Bogdanov², E.V. Belkina³

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

²LLC «AMT», St. Petersburg, Russia

³LLC «Prikamskiy karton», Perm, Russia

The results of the research are presented the possibility to obtain biopreparations (feed additives, mycotoxin adsorbents, enzymes, organic acids, amino acids) for agricultural purposes by culturing on nutrient media from secondary resources of fibrous material production.

Наиболее привлекательными вторичными ресурсами, образующимися при производстве волокнистых полуфабрикатов, являются щелока, избыточные оборотные и сточные воды, которые содержат в растворенном и коллоидном состоянии углеводы и лигнин, а также минеральные вещества. Исходя из состава жидких вторичных ресурсов целлюлозно-бумажной промышленности, а также экономической и экологической целесообразности комплексного использования растительного сырья, проведены исследования, направленные на создание биотехнологии продуктов сельскохозяйственного назначения. Вторичные ресурсы переработки растительного

сырья можно вполне назвать не дополнительными ресурсами для биотехнологии, а основными биоресурсами.

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 сосредотачивается на бисульфитных и нейтрально-сульфитных способах делигнификации растительного сырья. К сожалению, щелока этих производств, содержащие доступные углеводы для жизнедеятельности микроорганизмов, биотехнологически не перерабатываются.

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 обладают способностью ассимилировать олигосахариды и полисахариды. Поэтому олигомеры углеводов просто теряются как субстраты для производства биопродуктов, поступая при этом в сточные воды биопроизводств. Одним из основных продуктов в микробиотехнологии являются дрожжи – источник кормового белка. К сожалению, объемы производства дрожжей как источника белка и БАВ снизились из-за снижения экономической эффективности производства, что вызвано:

- а) высокой энергоемкостью производства;
- б) ориентацией производства на монопродукт;
- в) высокими затратами на приготовление питательных сред;
- г) истощением сырьевых ресурсов;
- д) промышленным применением дрожжей рода *Candida*, которые вызывают экологические проблемы.

В этой связи весьма актуален поиск микроорганизмов, способных синтезировать ферменты для гидролиза олигомерных углеводов до простых сахаров и одновременно производить необходимые биопродукты. При этом обращено внимание на физиологическую активность психротолерантных дрожжей, которые растут при низких температурах и не требуют поддержания стерильных условий существования.

Исходя из этого, проведен скрининг штаммов психротолерантных дрожжей по кинетическим характеристикам роста, ферментативной активности и выходу биомассы при культивировании на питательных средах, приготовленных из образующихся в целлюлозно-бумажной промышленности бисульфитных и нейтрально-сульфитных щелоков. Определено, что

на удельную скорость накопления биомассы дрожжей большое влияние оказывает концентрация редуцирующих веществ (РВ) в субстрате. Исследования показали, что нейтрально-сульфитные щелока, образующиеся при получении целлюлозы из березы, содержат гамму моносахаров, пригодных для биоконверсии микроорганизмами в биопродукты. Установлено, что обработка нейтрально-сульфитного щелока кислотами и ферментами позволяет значительно увеличить в них содержание редуцирующих веществ. Это подтверждает вывод об экономической целесообразности применения нейтрально-сульфитного щелока в качестве субстрата в биотехнологии.

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 психротолерантные 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 *Guehomyses pullulans* KB₁₋₃₄ и *Debaryomyces hansenii* H₄₆₅₁ на питательных средах, приготовленных из промышленных бисульфитных 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 психротолерантных дрожжей, которые гидролизуют углеводы щелоков до простых сахаров непосредственно при культивировании.

Полученные результаты исследований позволяют сделать следующие выводы:

- психротолерантные дрожжи являются альтернативой используемых в промышленности дрожжам *Candida*;
- культивирование психротолерантных дрожжей при низких температурах энергетически выгодно и не требует стерильности производства;
- психротолерантные дрожжи утилизируют олигомеры углеводов;

- психротолерантные дрожжи – это источник белка, жиров и внеклеточных полисахаридов и адсорбенты микотоксинов, которые могут использоваться для кормления животных.

На питательных средах, приготовленных из нейтрально-сульфитных и бисульфитных щелоков, показана возможность получения молочной кислоты с применением в качестве продуцента гриба *Rhizopus oryzae* F-1030. При этом показана целесообразность использования культуральной жидкости после отделения молочной кислоты в качестве субстрата для культивирования психротолерантных дрожжей. Предлагаемая технология решает проблемы комплексного использования нейтрально-сульфитных и бисульфитных щелоков в биотехнологии для получения ферментных препаратов.

Последние десятилетия особый интерес вызывают экстремофильные микроорганизмы, которые способны существовать в сильноокислых или сильнощелочных, гиперсолёных, высоко- и низкотемпературных и т.д. условиях. 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 другим экстремальным условиям. В основном экстремофилов культивируют на синтетических средах, что весьма экономически затратно. 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.

Проводимые нами исследования показывают целесообразность получения стимуляторов роста растений путем культивирования микроводорослей *Dunaliella salina*, архей и галофильных микроорганизмов на питательных средах из бисульфитных и нейтрально-сульфитных щелоков, а также кислотных и щелочных гидролизатах, образующихся при обработке технической целлюлозы в производстве порошковой и микрокристаллической целлюлозы.

Проведены исследования по обогащению арабиногалактана кормовым дрожжевым белком. Установлено, что кормовой продукт содержал

дрожжевой белок и редуцирующие вещества в наибольшей степени при использовании для биодеструкции арабиногалактана штамма *T. moniliiforme* Н₃₇₆₃, в меньшей степени – штамма *T. moniliiforme* Н₃₇₆₂.

Проведенные исследования показали целесообразность получения адсорбентов микотоксинов на основе лигнина, выделенного из щелоков, клеточных стенок микроорганизмов, макро и микроводорослей.

Выводы. Проведенные исследования показали, что на основе питательных сред, приготовленных из вторичных ресурсов получения волокнистых полуфабрикатов, целесообразно получение кормовых добавок и стимуляторов роста: кормового белка, ферментных препаратов, аминокислот, витаминов, адсорбентов микотоксинов, в т.ч. полисахаридов, лигнина.

Список литературы

1. Мингазова Л.А., Крякунова Е.В., Галиева А.Р., Канарская З.А., Канарский А.В., Кручина-Богданов И.В., Белкина Е.В. Влияние способа культивирования гриба *Rhizopus orizae* F-1030 на гидролизатах нейтрально-сульфитного щелока на эффективность синтеза молочной кислоты // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024. Вып. 250. С. 405–422.
2. Мингазова Л.А., Крякунова Е.В., Галиева А.Р., Канарская З.А., Канарский А.В., Белкина Е.В. Влияние условий культивирования на целлюлазную и ксиланазную активности гриба *Rhizopus oryzae* F-1030 // Химия растительного сырья. 2024. №1. С. 301–309.
3. Иксанов Р.А., Канарский А.В., Канарская З.А., Гематдинова В.М., Белкина Е.В. Культивирование *Dunaliella salina* на питательной среде из нейтрально-сульфитных щелоков // Изв. вузов. Лесн. журн. 2023. № 6. С. 162–175. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-6-162-175>.

ВЛИЯНИЕ РАЗМОЛА МАССЫ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ОТДЕЛЬНЫЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛУБЯНЫХ ВОЛОКОН

А.А. Карелина, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов

*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика
М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия*

Проведено исследование по размолу массы высокой концентрации из недревесного растительного сырья. Установлено воздействие процесса размолу на показатели грубости волокон и индекса фибрилляции. Выявлено, что изменение данных показателей зависит от морфологических особенностей сырья.

EFFECT OF REFINING HIGH CONSISTENCY PULP ON INDIVIDUAL MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF BAST FIBERS

A.A. Karelina, Y.D. Alashkevich, V.A. Kozhukhov

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

A study was conducted on refining high consistency pulp from non-wood plant raw materials. The effect of the refining process on the indicators of fiber coarseness and fibrillation index was established. It was found that the change in these indicators depends on the morphological characteristics of the raw material.

Использование древесины в качестве волокнистого сырья в ЦБП сопряжено с рядом трудностей, среди которых негативное воздействие на окружающую среду, связанное с вырубкой лесов, загрязнением воды и воздуха. В связи с этим в последние годы возрастает интерес к альтернативным источникам сырья. Их использование позволит как снизить экологическую нагрузку, так и обеспечить устойчивое развитие отрасли.

Существуют различные потенциальные источники для удовлетворения потребности в волокнистом сырье:

- увеличение производства древесины в мире;
- увеличение урожая деловой древесины за счет лучшей борьбы с вредителями и пожарами;
- увеличение использования недревесных волокнистых растений;
- увеличение использования отходов лесозаготовки;
- увеличение использования макулатуры;
- использование альтернативного целлюлозосодержащего сырья, такого как бактериальная целлюлоза;

– более эффективное производство древесины с помощью выращивания леса на плантациях [1].

Лубяные волокна, получаемые из технической конопли, льна, крапивы, джута и кенафа имеют особую перспективу в качестве альтернативы древесине. Волокна обладают рядом характеристик, делающих их пригодными в качестве волокнистого полуфабриката. Среди них выделяют:

- высокое содержание целлюлозы и низкое содержание лигнина;
- большая средняя длина волокон в сравнении с волокнами древесины;
- значительная собственная прочность волокон;
- быстрая возобновляемость [2].

Поскольку процесс размола является ключевым в производстве бумажной продукции, необходимо определить такие параметры процесса, которые бы способствовали раскрытию потенциала лубяных культур как волокнистого сырья.

В связи с этим наибольший интерес представляет размол массы высокой концентрации. Такой способ обработки обладает рядом преимуществ, среди которых выделяют значительное увеличение внешней удельной поверхности волокон, преимущественную сохранность их исходной длины и меньшие энерго- и водопотребление [3].

Несмотря на перспективность этого метода, исследований размола волокнистой массы высокой концентрации из недревесного растительного сырья относительно немного. Однако исследователи, подвергавшие размолу лубяные культуры, утверждают, что они значительно проще поддаются размолу, чем древесный волокнистый полуфабрикат. Это объясняется почти параллельным расположением фибрилл вторичной клеточной стенки к оси волокна, что способствует продольному расщеплению и фибриллированию волокон [4].

Вместе с тем важно учитывать высокую грубость лубяных волокон. Эта особенность затрудняет равномерное распределение волокон в бумажном полотне, что приводит к снижению прочности и увеличению пористости листа [5].

Поэтому для эффективной обработки лубяных волокон важно снизить негативное влияние их грубости. Размол массы высокой концентрации будет способствовать увеличению фибрилляции и снижению грубости волокон, что в свою очередь приведет к формированию более прочного бумажного листа.

В ходе исследований, проводимых на кафедре МАПТ СибГУ им. М.Ф. Решетнева, размолу подвергались лубяные волокна технической ко-

нопли и льна. Для сравнения были выбраны волокна хлопкового линта, как одни из самых широко применяемых источников недревесной целлюлозы.

Лубяной полуфабрикат с заостренностью до 5 % предварительно обрабатывался в дезинтеграторе-дробилке «Рекорд» для придания ему однородности с последующим замачиванием в воде на сутки. Волокнистый полуфабрикат из хлопкового линта предварительно замачивался в воде на сутки с последующим роспуском в дезинтеграторе.

Таблица 1. Характеристика используемого сырья

Вид сырья	Содержание целлюлозы, %	МФУ, °	Индекс фибрилляции, %	Грубость волокон, мг/м
Техническая конопля	67	2	3,901	0,947
Лен	76	10	3,196	0,522
Хлопковый линт	92	45	1,879	0,350

Размол проводился на лабораторной дисковой мельнице с использованием окружной размалывающей гарнитуры при концентрации волокнистой массы 10 %, частоте вращения ротора 2500 об/мин, величине межножевого зазора 1,5 мм.

Исследовались такие бумагообразующие свойства как средняя длина волокон, ширина волокон, индекс фибрилляции, грубость волокон, вододерживающая способность.

Свойствами волокнистой массы, оказывающими наибольшее влияние на прочностные характеристики бумажных отливок, являются средняя длина волокон, индекс фибрилляции и грубость волокон.

Рис. 1 демонстрирует наиболее интенсивное снижение средней длины для волокон хлопкового линта. Это указывает на то, что в процессе размола хлопковое волокно в большей степени подвергается рубке, а не фибриллированию по сравнению с лубяными волокнами.

При этом качественный и количественный характер изменения средней длины близок для исследуемых лубяных культур и отмечается снижением в пределах 20 %, тогда как волокна хлопкового линта теряют в длине 31 %.

Большее укорочение хлопковых волокон обусловлено их витой структурой, что в значительной степени затрудняет продольное расщепление.

На рис. 2 отражено изменение грубости недревесных растительных волокон в процессе размола.

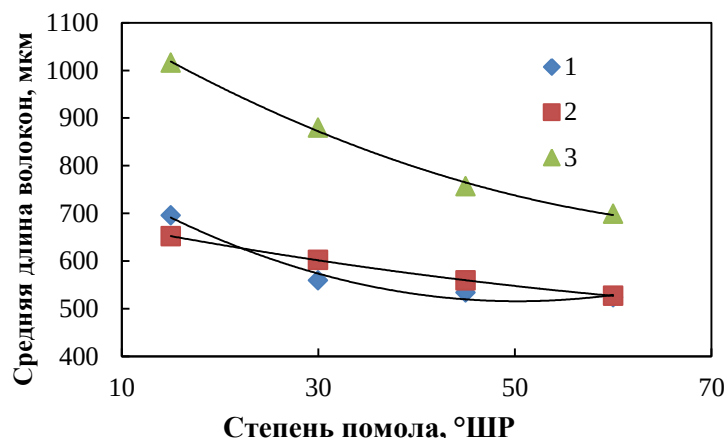


Рис. 1. Зависимость средней длины волокон от степени помола при использовании различных видов сырья:
1 – техническая конопля; 2 – лён; 3 – хлопковый линт

Как видно из графиков, с приростом степени помола грубость волокон снижается для всех видов полуфабриката. Наиболее интенсивное снижение показателя отмечается для волокон технической конопли и достигает 0,39 мг/м.

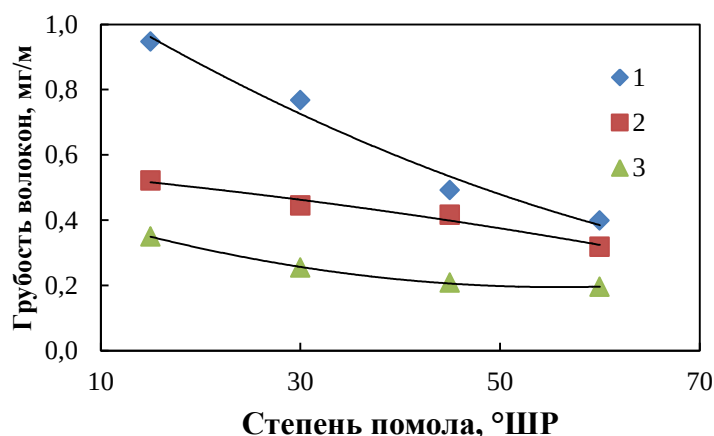


Рис. 2. Зависимость грубости волокон от степени помола при использовании различных видов сырья: 1 – техническая конопля; 2 – лён; 3 – хлопковый линт

Для волокон льна значение показателя грубости составляет 0,32 мг/м, для хлопкового линта 0,19 мг/м.

По мере того, как волокна становятся менее грубыми, они приобретают гибкость, что позволяет им лучше прилегать друг к другу при формировании бумажного листа, улучшая при этом межволоконное связеобразование.

Высокая грубость недревесных растительных волокон положительно сказывается на изменении индекса фибрилляции в процессе размола.

Изменение индекса фибрилляции, показанное на рис. 3, тесно связано с морфологией волокон. наибольший рост значений индекса наблюдается у лубяных культур и достигает 5,16 % для волокон технической конопли и 4,99 % для льняных волокон.

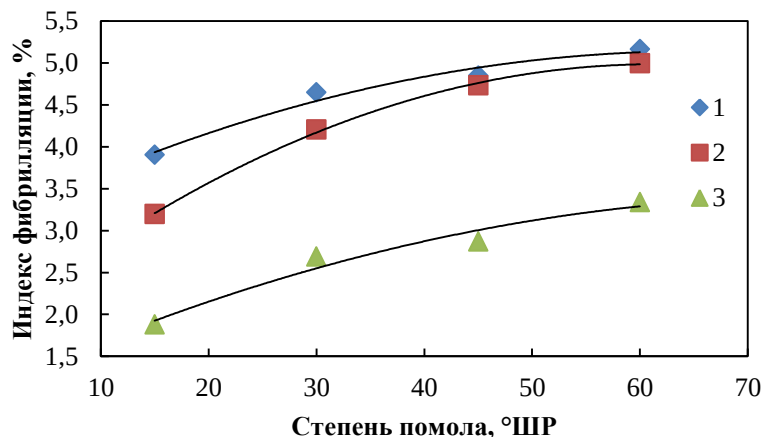


Рис. 3. Зависимость индекса фибрилляции волокон от степени помола при использовании различных видов сырья:
1 – техническая конопля; 2 – лён; 3 – хлопковый линт

Низкие значения МФУ лубяных волокон способствуют отслоению длинных лентообразных фибрилл в процессе размола. Дополнительно положительное воздействие оказывает и концентрация волокнистой массы. За счет значительной толщины волокнистой прослойки в зоне размола волокна в большей степени подвергаются истиранию друг о друга и как следствие продольному расщеплению, а не укорочению.

Наименьшее значение индекса фибрилляции достигается при размолу хлопкового линта и составляет 3,34 %. Фибриллы хлопковых волокон расположены под наклоном 45° к оси волокна, что в значительной степени затрудняет образование продольно отслоившихся фибрилл и направляет процесс размола в сторону укорочения волокон.

Проанализировав полученные данные можно заключить, что в процессе размола недревесных растительных полуфабрикатов наибольшему укорочению подвергаются волокна хлопкового линта, что обусловлено их витой структурой. Также наблюдается снижение грубости волокон, особенно выраженное для технической конопли. Это приводит к увеличению гибкости волокон и улучшению межволоконного связеобразования. Параллельно отмечается увеличение индекса фибрилляции. Наибольшее изменение значений также достигается у волокон технической конопли. У лубяных культур индекс значительно возрастает из-за низкого значения МФУ и значительной толщины волокнистой прослойки, вызывающей ис-

тирование волокон друг о друга, способствуя при этом отслоению длинных лентообразных фибрилл. В отличие от них, для хлопкового линта индекс фибрилляции наименьший, поскольку структура его волокон (наклон фибрилл) направляет процесс размол в сторону укорочения, а не расщепления.

Список литературы

1. Alireza A. Nonwood Fibers – A Potential Source of Raw Material in Papermaking // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2006. № 45. pp. 1133–1136. DOI:10.1080/03602550600728976.
2. Essam, S., Abd, El-Sayed M., El-Sakhawy M., El-Sakhawy Non-wood fibers as raw material for pulp and paper industry // Nordic Pulp & Paper Research Journal. 2020. № 35. pp. 215–230. DOI: 10.1515/NPPRJ-2019-0064.
3. Ушаков А.В. Размол волокнистых полуфабрикатов высокой концентрации в целлюлозно-бумажном производстве: специальность 05.21.03 : дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2022. 173 с.
4. Иванов, С. Н. Технология бумаги. Изд. 2-е, переработ. М.: Лесн. Пром-сть, 1970. 720 с.
5. Fedrous T., Ni Y., Quaiyyuim M.A., Uddin M.N., Jahan M.S. Non-Wood Fibers: Relationships of Fiber Properties with Pulp // ACS Omega. 2021. № 6. pp. 21613–21622. DOI:10.1016/j.matpr.2023.08.278.

СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО ТОПЛИВА ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЩЕПЫ ДЛЯ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.Е. Костогоров¹, В.К. Любов²

¹АО «Архангельский ЦБК», Новодвинск, Россия

²Северный Арктический федеральный университет, Архангельск, Россия

Предлагаемая работа посвящена применению технологии торрефикации для повышения энергетической плотности, механической и биологической стойкости биотоплива для полной или частичной замены им ископаемого твердого топлива в энергетике и в быту.

CREATION OF EFFICIENT FUEL FROM WOOD PROCESSING WASTE PRODUCED DURING THE PRODUCTION OF CHIPS FOR PULP COOKING

A.E. Kostogorov¹, V.K. Lyubov²

¹Arkhangelsk PPM, Arkhangelsk, Russia

²Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The proposed work is devoted to the application of torrefaction technology to increase the energy density, mechanical and biological resistance of biofuels for their complete or partial replacement of fossil solid fuels in the energy sector and in everyday life.

Биомасса как топливо

Ископаемое топливо в производстве энергии, несмотря на негативное влияние его использования на окружающую среду, продолжает занимать лидирующую позицию. По литературным данным на долю традиционных источников приходится 75–90 % в мировом топливно-энергетическом балансе, и даже в отдаленном будущем отказ от ископаемого топлива не представляется возможным. Однако по ряду экологических, политических и других причин мощность энергетических установок, использующих возобновляемые источники энергии, с каждым годом увеличивается, являясь серьезным и подспорьем, и помехой для традиционной энергетики. Один из таких источников – биомасса – возобновляемый источник топлива, энергия солнца с нулевым углеродным следом. Заключенная в биомассе энергия может быть использована для нужд энергетики. Существующие запасы биомассы огромны, при этом ежегодный её синтез в виде химических связей накапливает количество энергии в 5 раз превышающее мировое ежегодное производство любых видов энергии.

Способы улучшения биомассы

В исходном виде биомасса не самое удобное топливо. Измельченная биомасса и биомасса превращенная прессованием в топливные пеллеты или брикеты является готовым эффективным топливом для использования в энергетических и отопительных установках, при этом пеллеты и брикеты обладают рядом преимуществ по сравнению с просто измельченной биомассой: объем складов хранения прессованного топлива уменьшается в разы, снижаются затраты на его транспорт, прессованное топливо эффективно горит, процесс его сжигания легко автоматизируем. Однако пеллеты и брикеты гигроскопичны, биологически нестойки, их транспортирование, хранение и сжигание требует специализированного оборудования. Из-за высокого содержания летучих компонентов во время начальной стадии горения образуется большое количество дыма, что является причиной неполного сгорания горючих газов, отмечены случаи самопроизвольного возгорания силосов хранения измельченного и улучшенного прессованием биотоплива.

Торрефикация

Давно известна технология улучшения потребительских свойств древесного топлива низкотемпературным пиролизом, осуществляемым при пониженном содержании кислорода. Подвергнутая торрефикации биомасса не гниет, влагостойка, способна к размолу и сжиганию на существующем для угля оборудовании. Суть торрефикации заключается в нагреве растительного сырья в инертной среде до 200-300 °С. В результате разложения гемицеллюлозы и частичного разложения основных полимеров в составе биомассы (целлюлозы и лигнина) выделяются влага и летучие вещества. При этом потеря массы составляет ~30 %, а энергоемкость полученного остатка уменьшается на ~10 % по сравнению с исходной биомассой.

Торрефицированное биотопливо способно заменить топливо ископаемое. В частности, ТЭЦ «Амерцентрал», 600 МВт установленной мощности, в Нидерландах использовала 30 % биоугля как добавку к каменному углю, процент использования планировалось увеличить до 70. Использование биоугля прекратилось с прекращением государственного субсидирования в 2014 году, планы по строительству нового угольного энергоблока, работающего с добавкой биоугля, мощностью 800 МВт были отменены.

Существует несколько устоявшихся схем, позволяющих обобщить известные факты о пиролизе и описать протекание процесса в общем виде. Согласно исследованным схемам биомасса разлагается на газообразные,

жидкие и твердые продукты, которые, взаимодействуя между собой, приводят к образованию вторичных продуктов разложения.

Несмотря на перспективность пиролиза как метода термохимического преобразования биомассы, сложность его повсеместного внедрения заключается в большом количестве взаимозависимых химических реакций процесса. На его протекание торрефикации оказывают влияние характеристики исходного перерабатываемого сырья (размер и составы органической и минеральных частей), условия процесса (скорость нагрева, температура, давление и др.). Помним так же о необходимости применения дополнительного оборудования и энергозатрат на осуществление процесса.



Рис. 1. Внешний вид экспериментальной установки, фрагмент кода микропроцессора

Для исследования процесса торрефикации разработана, изготовлена и опробована экспериментальная установка, состоящая из реакционной камеры, подвешенной на датчике электронных весов, модуля управления на микроконтроллере, монтажного каркаса, персонального компьютера и программного обеспечения для управления режимом работы установки и записи параметров опыта. Установка позволяет осуществить нагрев биомассы в конвективных потоках инертного газа или теплопередачей через газонепроницаемую стенку до назначенной температуры в интервале 70-500 °C с точностью ± 1 °C и записать изменение массы и температуры (в трех слоях) пробы массой от 20 до 60 грамм с интервалом от 10 секунд. Результатом экспериментов должна стать зависимость массового выхода биоугля от температуры и времени торрефикации, влияние вида исходного биотоплива на гранулометрический состав торрефиката и другие факторы, отражающие процесс торрефикации. Получено торрефицированное биотопливо при разных температурных и временных режимах обработки из

отходов переработки древесного сырья, образовавшихся при производстве щепы для варки целлюлозы в технологическом цикле целлюлозно-бумажного производства, характер теплообмена – через стенку. Исходный материал имел неоднородный гранулометрический состав, в котором частицы размером 1,0 мм и более составляли по массе 64,47 %. Получены результаты изменения влажности, зольности, выхода летучих веществ и удельной теплоты сгорания биотоплива в результате торрефикации при разных температурных условиях и времени выдержки. Подтвержден экзотермический характер процесса торрефикации.



Рис. 2. Внешний вид древесного топлива, торрефицированного при температурах 210 и 300 °С

В настоящее время установка модернизирована для точного контроля изменения массы пробы в ходе опыта – будет измеряться только изменение массы пробы, а не всей реакционной камеры. Запланированы опыты по торрефикации отходов лесопиления свежих и после длительного хранения различного гранулометрического состава. В ближайших планах – создание опытно-промышленной торрефицирующей установки.

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., Юдкевич Ю. Торрефикат: мифы, значение, применение, производство // Лес-ПромИнформ. 2015. № 4. С. 130–132.
3. Передерий С. Торрефикация биомассы: за и против // ЛесПромИнформ. 2019. № 1. С. 150–153.
4. Любов В.К., Попова Е.И., Шкаева Н.В., Болотова К.С., Солнышкова Л.М. Исследование процесса торрефикации древесины // Вестник Череповецкого государственного университета. 2017. № 3. С. 38–45.
5. Любов В.К., Попова Е.И., Попов А.Н. Торрефикация гидролизного лигнина // Химия твердого топлива. 2018. № 4. С. 24–33.

ВЫБОР ЭКОЛОГИЧНЫХ СПОСОБОВ ОТБЕЛКИ ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ МАРКИ МС-5Б

Ф.В. Лапаев, Л.Г. Махотина

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Исследованы наиболее перспективные способы отбеливания вторичного волокна из макулатуры марки МС-5Б с целью дальнейшего использования его в белом покровном слое взамен беленой целлюлозы при производстве топ-лайнера или коробочного картона. В ходе исследования установлена возможность использования пероксида водорода, обеспечивающий повышение белизны с сохранением достаточных физико-механических свойств.

SELECTION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY METHODS OF BLEACHING SECONDARY FIBRE FROM OCC WASTE PAPER

F.V. Lapaev, L.G. Makhotina

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint-Petersburg, Russia

The most promising methods of bleaching secondary fiber from OCC brand waste paper were investigated in order to further use it in the white coating layer in replacement of bleached cellulose in the production of top liner or boxboard. The study established the possibility of using hydrogen peroxide, which provides an increase in whiteness while maintaining sufficient physical and mechanical properties.

Введение

Несмотря на приход цифровизации и снижение потребности в бумаге для печати, такой как газетная и белые виды, целлюлозно-бумажная промышленность продолжает развиваться благодаря растущему спросу на упаковку и средства гигиены на основе бумаги и картона. В связи с этим, прогнозируется расширение рынка вторичного волокна из макулатуры [1].

Цель данного исследования – изучение возможности отбеливания вторичного волокна из макулатуры марки МС-5Б для дальнейшего использования его при производстве топ-лайнера или коробочного картона в покровном белом слое взамен беленой сульфатной целлюлозы, которая используется в настоящее время. Потенциально, данная технология позволит сохранить природные ресурсы, уменьшить количество картонно-бумажных отходов, а также уменьшить стоимость продукции.

Макулатура марки МС-5Б в основном состоит из отходов гофрированного картона, изготовленного из небеленых волокнистых полуфабрика-

тов. Желто-коричневый оттенок вторичному волокну из макулатуры марки МС-5Б придают хромофорные группы, которые образуются в результате окисления фенольных гидроксильных групп лигнина в хинонные в процессе производства волокнистых полуфабрикатов.

При отбелке целлюлозы основная цель – завершение процесса делигнификации, начатого при варке, за счет использования химических реагентов, полностью разрушающих остаточный лигнин, повышение белизны и придание волокну определенных физико-механических свойств. В настоящее время для целлюлозы в России в основном используется Elemental chlorine free bleaching (ECF) – технология отбелки, в которой не используется элементарный газообразный хлор, а используется диоксид хлора, что предотвращает образование диоксинов и диоксиноподобных соединений, канцерогенов.

При отбелке механической (древесной) массы основная цель это обесцвечивание хромофоров – групп, вызывающих цвет. Используют химикаты, обеспечивающие сохранение лигнина: пероксид водорода, дитионит натрия, формамидин сульфированной. Для обесцвечивания вторичных волокон при переработке макулатуры из белых видов бумаги также используют эти химикаты [2]. Вторичное волокно из макулатуры марки МС-5Б не отбеливают.

Проведенный нами анализ литературных источников позволил определить наиболее перспективный способ отбелки вторичного волокна из макулатуры марки МС-5Б. Это отбелка с сохранением лигнина за счет обесцвечивания хромофорных групп. Данный вид отбелки менее энергозатратный, так как не требуется делигнификация.

Главное преимущество обесцвечивания: оно относится к Total Chlorine Free процессу, при котором полностью исключается применение хлорсодержащих реагентов отбелки, что благотворно влияет на экологическую составляющую.

К недостаткам процесса обесцвечивания, в сравнении с делигнификацией, можно отнести нестабильную белизну, за счет того, что некоторые виды хромофоров после отбелки реагентами могут снова окисляться и восстанавливать свою окраску, что приводит к пожелтению по истечении некоторого времени [3]. Но для конечного продукта, лайнера или коробочного картона с белым покровным слоем, рассматриваемого в данной работе, не требуется стабильная белизна на долгий срок.

Методическая часть

В качестве объектов исследования использовали вторичное волокно, которое отбирали из бассейна длинного волокна после его термодисперсионной обработки, на промышленной линии переработки макулатуры марки МС-5Б. В качестве отбеливающих реагентов использовали пероксид водорода концентрацией 37 %.

Процесс отбеливания вторичного волокна проводили при 75 °С в течение 60 мин, при постоянном перемешивании при концентрации волокнистой суспензии 5 %. Пероксид водорода добавляли после нагревания суспензии до 70 °С.

Для исследования оптических и физико-механических свойств изготавливали отливки массой 70 г/м². Измерения физико-механических и оптических свойств осуществляли на специализированном оборудовании после кондиционирования отливок по ГОСТ 13523–78.

Экспериментальная часть

Результаты измерения оптических свойств представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние расхода пероксида водорода на оптические свойства вторичного волокна

Свойство	Расход пероксида водорода, мл на 15 г волокна			
	0	50	100	150
Белизна ISO, %	22	28	33	40
Цветовые координаты:				
<i>L</i> , %	62	70	73	79
<i>a</i>	4,9	5,6	4,1	4,7
<i>b</i>	18,3	16,6	17,0	14,3

При увеличении расхода пероксида водорода белизна ISO увеличивается на 30 – 40 % и светлота (координата *L*) достигает 79 %, что свидетельствует об окислении хромофорных групп лигнина, которые придают волокну желто-коричневый оттенок. Однако эта белизна ниже, чем белизна целлюлозы, которая в настоящее время используется в верхнем белом покровном слое картона.

Обесцвечивание макулатуры марки МС-5Б сопоставимо с отбелкой термомеханической массы, содержащей большое количество лигнина. Согласно литературным источникам, в процессе отбеливания ТММ достигается белизна до 80 % по ISO. Отбелка проводится в щелочной среде, а также с помощью вспомогательных реагентов, таких как силикат натрия, стабилизатор сульфат магния и комплексообразователь ЭДТА, позволяющие зна-

чительно снизить расход пероксида водорода и увеличить его эффективность [4].

В связи с этим было изучено влияние гидроксида натрия на процесс отбеливания пероксидом водорода, при его расходе 100 мл на 15 г волокна, табл. 2 и 3.

Таблица 2. Влияние расхода NaOH на оптические и печатные свойства вторичного волокна при отбеливании пероксидом водорода

Свойства	Небеленое вторичное волокно	Расход NaOH, мл			
		0	0,5	1,5	1,75
Белизна ISO, %	22	33	41	44	49
Цветовые координаты:					
L , %	62	73	77	79	81
a	4,9	4,1	1,7	1,4	0,7
b	14,3	16,6	12,8	12,7	10,1
Шероховатость по Бендтсену, мл/мин	773	744	779	681	755
Воздухопроницаемость по Бендтсену, мл/мин	4189	3657	4292	3831	3503

Таблица 3. Влияние расхода NaOH на физико-механические свойства вторичного волокна при отбеливании пероксидом водорода

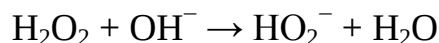
Свойства	Небеленое вторичное волокно	Расход NaOH, мл			
		0	0,5	1,5	1,75
Масса, г/м ²	71	68	68	70	69
Толщина, мм	0,17	0,14	0,16	0,14	0,12
Пухлость	2,36	2,07	2,32	1,93	1,77
Разрывная длина, км	3,4	3,2	4,4	5,0	4,8
Сопротивление разрыву, Н/м	2303	2896	3044	3448	3271
Индекс сопротивления разрыву, Н·м/г	33	31	44	50	47
Сопротивление продавливанию, кПа	123	165	154	189	173

Анализ полученных данных показал, что использование гидроксида натрия позволяет повысить белизну на 55 % и светлоту до 81 % при более низком расходе пероксида водорода.

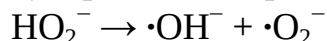
Обесцвечивание хромофорных групп лигнина при отбеливании пероксидом водорода с добавлением гидроксида натрия основано на окислении окрашенных структур лигнина.

Пероксид водорода действует как окислитель, а щелочь создаёт оптимальные условия для его активации. Щелочь повышает pH, что увеличивает скорость распада H_2O_2 на активные радикалы.

В щелочной среде (pH 9–11) H_2O_2 диссоциирует с образованием гидропероксид-иона (HO_2^-):



Гидропероксид-ион далее распадается на высокореактивные гидроксильные радикалы ($\cdot\text{OH}$) и супероксидные радикалы (O_2^-):



Эти радикалы обладают сильной окислительной способностью и атакуют хромофорные группы лигнина.

Также щелочь вызывает набухание вторичного волокна, что улучшает проникновение отбеливающих реагентов в капиллярно-пористую структуру волокон, что и приводит к лучшим условиям для работы пероксида водорода, повышению светлоты и снижению жёлтого оттенка.

Это особенно важно для макулатуры, где лигнин распределён неравномерно. Также щелочная среда нейтрализует кислоты, образующиеся при окислении (например, муравьиную или уксусную), предотвращая кислотный гидролиз целлюлозы и реверсию (повторное пожелтение) материала.

Исследование образцов на физико-механические свойства показало, что прочностные свойства, такие как сопротивление раздиранию и сопротивление продавливанию увеличиваются при добавлении щелочи в процессе отбеливания при любом расходе пероксида водорода.

При добавлении пероксида водорода легче удаляется ороговение волокон, а также катионный крахмал, химикаты проклейки, за счет чего восстанавливается капиллярно-пористая структура и бумагообразующая способность волокон, увеличивается связеобразование, что и приводит к повышению физико-механических и прочностных свойств.

Заключение

В работе определен наиболее перспективный способ отбеливания вторичного волокна из макулатуры марки МС-5Б: TCF отбеливание с использованием пероксида водорода.

Исследовано влияние щелочной среды на отбеливание пероксидом водорода. Использование гидроксида натрия позволяет повысить белизну на 55 % и светлоту до 81 % при более низком расходе пероксида водорода.

Прочностные свойства вторичного волокна, такие как сопротивление раздиранию и сопротивление продавливанию увеличиваются при добавлении щелочи в процессе отбеливания при любом расходе пероксида водорода.

Список литературы

1. Рынок макулатуры марки МС-5Б, тарных картонов и гофропродукции в России // ООО «Центр Системных Решений». Режим доступа: <https://www.ligapm.ru/upload/iblock/bcc/05v08y3ys591cp77hxaуqogf5b5cpydp.pdf> (дата обращения: 17.06.25)
2. Ковалева О.П. Ресурсосберегающая технология переработки макулатуры. Часть 12. Отбеливание макулатурной массы: основные положения // Леспроминформ. 2008. № 3 (52). С. 126–132.
3. Пузырев С.С. Переработка макулатуры. СПб: СПбГЛТА, 2003, 44 с.
4. Пузырев С.С. Отбеливание механической массы. СПб: СПбГЛТА, 1999, 86 с.

ОЦЕНКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩЕГО И ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ СУБЕРИНА КОРЫ БЕРЕЗЫ

Н.А. Макаревич^{1,2}, С.И. Третьяков², Я.В. Казаков²

¹Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь», Минск, Республика Беларусь

²Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Рассматриваются основные экспериментальные характеристики деформативности и прочности клеевого соединения при адгезионном разрушении композитного клея на основе суберина коры березы, желатина и скипидара, применительно к склеиванию древесины и стали. Выполнен анализ результатов с помощью обобщенного фактора неидеальности систем.

EVALUATION OF THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF A BINDER AND FILM-FORMING SUBSTANCE BASED ON BIRCH BARK SUBERIN

N.A. Makarevich^{1,2}, S.I. Tretyakov², Y.V. Kazakov²

¹Educational Institution «Military Academy of the Republic of Belarus», Minsk, Belarus

²Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The main experimental characteristics of the deformability and strength of the adhesive joint during adhesive destruction of a composite adhesive based on birch bark suberin, gelatin and turpentine are considered, as applied to gluing wood and steel. The results are analyzed using a generalized factor of non-ideality of systems.

Кора березы является многотоннажным отходом переработки древесины на фанерных комбинатах и других деревообрабатывающих предприятиях. Одним из направлений использования внешнего слоя коры березы – бересты, кроме традиционно получаемого биологически активного три-терпеноида – бетулина [1], является применение в качестве клея побочного продукта – суберина, представляющего собой высокомолекулярный полиэфир, это основной компонент бересты коры березы (*Betula sp.*), содержание которого в бересте варьируется от 18 до 22 % мас. [2].

Суберин представляет собой сложный полиэфир, состоящий из полифункциональных длинноцепочечных жирных кислот (субериновых кислот) и глицерина [3]. При водно-щелочном и спирто-водно-щелочном гидролизе суберина [2] образуются дифильные растворы солей высших C₁₈-C₂₂ моно- и двухосновных кислот и гидроксикислот, имеющие сродство и к

H₂O, и к органическим растворителям. И, как следствие, суберин с углеводородными радикалами C₁₈ и выше обладает выраженной молекулярной гибкостью и гидрофобностью. С точки зрения промышленного применения, выделение суберина из суберинизированных матриц (пробковых растений, картофеля и др., включая бересту), осуществляется, как и в нашем случае, традиционными гидролитическими методами, а в последнее время – с использованием ионных жидкостей, имеющих ацилглицериновые связи [4]. Получение технических полимеров с заданными свойствами на основе би- или полифункциональных субериновых мономеров является одним из наиболее перспективных направлений [5].

Целью исследования является изучение основных деформационных характеристик композиции на основе суберина, используемой для склеивания древесных и стальных материалов.

В качестве сырья использовали березовую кору с АО «Архангельский ЦБК», и кору ручной заготовки. Подготовку сырья проводили в последовательности: измельчение и фракционирование коры, освобождение полученных фракций от экстрактивных веществ, с последующим подкислением, нейтрализацией, промывкой дистиллированной водой и высушиванием под вакуумом. Показатели качества раствора поликонденсированного суберина в органическом растворителе приведены в табл. 1.

Таблица 1. Показатели качества раствора поликонденсированного суберина в скипидаре

Внешний вид	Светло-коричневый, слегка опалесцирующий
Условная вязкость, ст.	70-80
Кислотное число, мг КОН/г	42
Эластичность пленки при изгибе, мм	1,0
Время высыхания до степени 3 при 20 °С, ч	46
Стойкость покрытия к статическому воздействию воды при 18-22°С, 48 ч	выдерживает

Для исследования применяли суберин из березовой коры, полученный на лабораторной установке с СВЧ-полем [2].

На основе суберина создан полимерный композит, в состав которого входит также желатиновый клей и скипидар.

Для изучения возможности использования суберина как компонента лакокрасочного материала определяли адгезионные свойства материала.

Для этого экспериментальным путем определяли прочность при расслаивании и при сдвиге клеевого композита.

Определение клеящей способности композита производили по ГОСТ [7] на древесных и стальных пластинах. Адгезию определяли по напряжению при разрыве.

Древесные образцы площадью 25×25 мм и стальные образцы площадью 25×10 мм склеивали внахлестку. В качестве образца из древесины выбраны офисные линейки для черчения 400×25×2 мм по ГОСТ 17435-72 (ТУ-02962861-2017), изготовленные из твердых лиственных пород. Они обладают гладкой микропористой структурой, способной впитывать чернила и прочие жидкие фазы, что должно благоприятно сказываться на проникновении клеящего композита в поры. Склеивание образцов полученным композитом проводили под нагрузкой 2 кг в течение 24 ч при комнатной температуре 22-23 °С.

Эксперименты проводили на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину Тестсистема 101–0,5Б и ПК. Скорость передвижения подвижного захвата для древесных и стальных образцов составляла 10 мм/мин. Подготовленные образцы устанавливались в испытательную машину и, производили испытание прочности клеевых соединений по ГОСТ [7]. Результаты испытания выводились на экран монитора в виде графика изменения усилия расслаивания во времени (рис. 2).

В исследовании адгезионных свойств суберина и композита на его основе применен 4-х факторный планированный эксперимент.

Получено уравнение регрессии для зависимости напряжения σ на разрыв от состава композита в кодированных значениях: X_1 – суберин, %; X_2 – желатин, %; X_3 – глицерин, %; X_4 – скипидар, %.

$$Y = 29502 + 356,1X_1 + 544,6X_2 + 636,3X_3 + 324,4X_4 - 371,6X_1^2 - 251,6X_4^2 + 386,8X_1X_3 - 124,7X_3X_4$$

По полученной модели построены поверхности отклика для адгезии, оцениваемой усилием σ при разрыве склеенных пластин внахлестку, в натуральных значениях входных параметров (рис. 1).

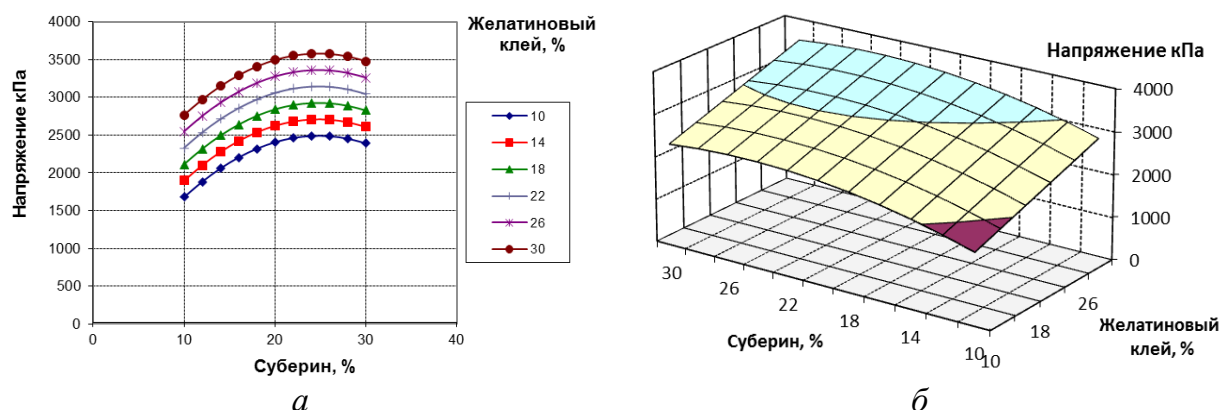


Рис. 1. Зависимости напряжения от концентрации компонентов:
 а – график зависимости напряжения от концентрации суберина и желатина;
 б – поверхность отклика

На рис. 2 представлены сравнительные зависимости силового нагружения (F , Н) при сдвиге на Δl мм склеенных стальных и древесных образцов в продольном направлении.

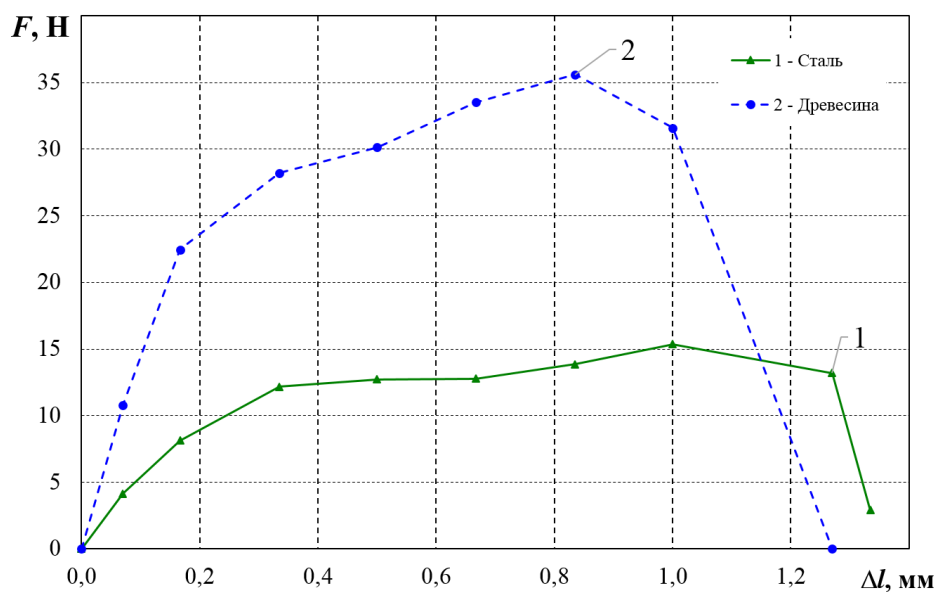


Рис.2. Изменения усилия при сдвиге склеенных образцов:
 1 – стального; 2 – древесного

С учетом того, что площадь склеивания древесины составляет 625 мм^2 , а стали 250 мм^2 , т.е. в 2,5 раза больше, удельная адгезия, древесных образцов все же несколько выше, из-за пористости структуры поверхности. Однако шероховатость поверхности металла нами также не учтена. Эта проблема, включая различную физико-химическую природу веществ (гидрофобность–гидрофильность), и самого клеящего композита, требует дальнейших исследований.

Заключение

Представленные в сообщении результаты исследования следует рассматривать как предварительные, требующие ряда уточнений. Однако, в проведенном эксперименте получены новые данные, при применении ранее не рассматриваемого в литературе алгоритма зависимостей «напряжение – деформация», с помощью обобщенного фактора неидеальности систем (GNF) [8].

Список литературы

1. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. Извлечение экстрактивных веществ и бетулина из бересты при воздействии СВЧ-поля // Химия растительного сырья. 2013. №4. С. 159–164.
2. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В. Изучение процесса выделения субериновых веществ из бересты березовой коры // Химия растительного сырья. 2008. № 1. С. 41–44.
3. Correia V.G., Bento A., Pais J., Rodrigues R., Haliński Ł.P., et. al. The molecular structure and multifunctionality of the cryptic plant polymer suberin. // Materials Today Bio. 2020, V.5, January, 100039.
4. Ferreira R., Garcia H., Sousa A.F., Guerreiro M., Duarte F.J.S., Freire C.S.R. et al. Unveiling the dual role of the cholinium hexanoate ionic liquid as solvent and catalyst in suberin depolymerisation. // RSC Adv. 2014. V.4, P. 2993–3002. doi: 10.1039/c3ra45910a
5. Graça José. Suberin: the biopolyester at the frontier of plants. Review article. // Front. Chem., October 2015. Sec. Polymer Chemistry. V.3 2015. <https://doi.org/10.3389/fchem.2015.00062>
6. Безумова А.В., Третьяков С.И., Кутакова Н.А., Коптелова Е.Н. Извлечение субериновых кислот из бересты при воздействии СВЧ-поля // Химия растительного сырья. 2018. № 1. С. 21–28.
7. ГОСТ 14759–69; ГОСТ Р ИСО 11003-2–2017. Клеи: Определение свойств конструкционных клеев при сдвиге. Часть 2 Метод испытания на растяжение металлических образцов, склеенных внахлестку (ISO 11003-2:2001, Adhesives – Determination of shear behaviour of structural adhesives – Part 2: Tensile test method using thick adherends, IDT.
8. Makarevich N.A. Nonideality Factor in the Thermodynamic Analysis of Real Polymer Solutions. Theory and simulation // Polymer Science Series A.2022.64(2). p.p.128–144. DOI:10.1134/S0965545X22020031

СОДЕРЖАНИЕ МОНОСАХАРИДОВ В НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТАХ ПОСЛЕ КИСЛОТНОЙ ИНВЕРСИИ

Л.А. Мингазова¹, Е.В. Крякунова¹, З.А. Канарская¹, А.В. Канарский¹,
И.В. Кручина-Богданов², Е.В. Белкина³

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²ООО «АМТ», Санкт-Петербург, Россия

³ООО «Прикамский картон», Пермь, Россия

Показана целесообразность гидролитической обработки лигносульфонатов кислотами, которая позволит увеличить содержание ассимилируемых сахаров для глубинного культивирования микроорганизмов соответственно, повысить эффективность его биотехнологической переработки в биопродукты.

MONOSACCHARIDE CONTENT IN NEUTRAL SULFITE LIGNOSULFONATES AFTER ACID INVERSION

L.A. Mingazova¹, E.V. Kryakunova¹, Z.A. Kanarskaya¹, A.V. Kanarsky¹,
I.V. Kruchina-Bogdanov², E.V. Belkina³

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

²LLC «AMT», St. Petersburg, Russia

³LLC «Prikamsky Karton», Perm, Russia

The expediency of hydrolytic treatment of lignosulfonates with acids is shown, which will increase the content of assimilable sugars for deep cultivation of microorganisms, and accordingly, increase the efficiency of its biotechnological processing into bioproducts.

В промышленной биотехнологии значительные затраты приходится на подготовку источников углерода, необходимого для культивирования микроорганизмов, при котором происходит синтез продуктов метаболизма, из которых, собственно, и извлекаются целевые биопродукты. Таким источником может служить лигноцеллюлозное сырье, из которого необходимо извлечь углеводы, пригодные для ассимиляции микроорганизмами. Наиболее прямой метод выделения углеводов из лигноцеллюлозного сырья в виде простых сахаров при помощи жесткого кислотного гидролиза на промышленном уровне встретил ограничения, связанные с существенной антропогенной нагрузкой на окружающую среду.

К альтернативным процессам получения низших углеводов из лигноцеллюлозного сырья следует отнести производство целлюлозы сульфитным способом, при котором образующийся вторичный ресурс (щелока) содержит углеводы, пригодные для культивирования микроорганизмов с получением биопродуктов. Однако производство сульфитной целлюлозы

также ограничено по экологическим причинам и в большинстве случаев прекращено. На смену сульфитных щелоков как источников субстрата в микробиологическом синтезе пришли бисульфитные и нейтрально-сульфитные щелока, образующиеся при соответствующих способах производства. В таком случае для полноценного использования нейтрально-сульфитных щелоков в промышленной биотехнологии становится актуальной задача глубокой конверсии высокомолекулярных полисахаридов в простые сахара.

Ранее мы рассматривали возможность превращения высокомолекулярных полисахаридов лигносульфоната из нейтрально-сульфитных щелоков в простые сахара биокаталитическим методом [1]. В настоящей работе представлены результаты исследований, в которых полисахариды лигносульфоната нейтрально-сульфитного щелока превращались в простые сахара после кислотного гидролиза (инверсии). Используемые лигносульфонаты, полученные концентрированием (выпариванием) из нейтрально-сульфитных щелоков березы (далее по тексту лигносульфонат), были предоставлены ООО «Прикамский картон». Характеристика используемого сырья представлена в табл. 1.

Таблица 1 Характеристика используемого сырья

Наименование вторичного ресурса ЦБП	Концентрация РВ, %	pH	Содержание сухих веществ, %
Лигносульфонат	9,0±0,5	5,8±0,2	41,5±1,0

Для кислотной инверсии применялась серная кислота по ГОСТ 2184-2013. Гидролиз проводили 5 % раствором серной кислоты при температуре 100 °С в течение двух часов. Степень инверсии контролировали определением содержания РВ и считали оконченным после прекращения увеличения содержания РВ в гидролизате. Анализ моносахаридного состава жидких фаз исходного сырья и кислотного гидролизата определяли методом газовой хроматографии (ГХ) триметилсилильных производных [2]. Подготовка пробы осуществлялась следующим образом: жидкую пробу образца высушивали в вакууме при температуре 38 °С, после чего обрабатывали 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном в смеси 1 мл пиридина и 1 мл ацетонитрила в присутствии трифторуксусной кислоты при 60 °С в течение 1 ч. Полученный раствор помещали в пробозадатчик хроматографа GC-2010 (Shimadzu, Япония). Условия анализа: колонка SBP5-25 (25 м×0,25 мм×0,2 мкм); газ-носитель N₂, 20 см/с; программа температур – 1 мин. при 70 °С, подъем 4 °С/мин. до 320 °С, 5 мин. при 320 °С; темпера-

тура ввода пробы 240 °С, делитель потока 1:30, объем пробы 2 мкл (автоматический пробозадатчик АОС-20i); детектор пламенно-ионизационный, температура 325 °С, скорость подачи водорода 40 мл/мин., азота 25 мл/мин., кислорода 350 мл/мин. Отнесение пиков осуществляли по временам удерживания после серии калибровочных анализов модельных смесей заданного состава. Расчет содержания компонентов по усредненной площади пиков проводили после калибровки по внешнему стандарту, относительная погрешность ± 10 %. По данным хроматографического анализа, результаты которого представлены в табл. 2, при кислотной инверсии произошло значительное изменение углеводного состава лигносульфоната, связанное с гидролизом остаточных олигосахаридов и гемицеллюлоз – ксиланов, арабиногалактанов и глюканов – до моносахаридов.

Таблица 2. Состав простых сахаров лигносульфоната до и после кислотной инверсии

Углеводы	Лигносульфонат	Кислотный гидролизат лигносульфоната
	Состав сахаров (% от суммы)	
Целлобиоза	59,6	менее 0,1
Арабиноза	менее 0,1	14,6
6-Дезоксиглюкоза	менее 0,1	менее 0,1
Фруктоза	9,23	0,72
Галактоза	0,91	3,60
Глюкоза	2,74	3,89
Рамноза	9,69	3,13
Ксилоза	2,04	73,6
Манноза	9,11	0,52

Повышение глубины гидролиза высокомолекулярных углеводов в лигносульфонатах имеет важное практическое значение, поскольку позволяет увеличить содержание ассимилируемых сахаров, то есть доброкачественность субстрата и, соответственно, повысить эффективность его переработки.

Список литературы

1. Мингазова Л.А., Крякунова Е.В., Галиева А.Р., Канарская З.А., Канарский А.В., Кручина-Богданов И.В., Белкина Е.В. Влияние гидролитической обработки на содержание редуцирующих веществ в нейтрально-сульфитных щелочках // Химия растительного сырья. 2021. № 3. С. 309–317.
2. Мухутдинов Р.Р., Пилипенко Т.В., Кручина-Богданов И.В. Идентификация порошкообразных продуктов методом газовой хроматографии с предварительной дериватизацией проб // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». 2019. Т. 7. № 4. С. 75–84.

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОЛИЗАТОВ ПРОИЗВОДСТВА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В БИОТЕХНОЛОГИИ

Д.А. Самусик¹, А.В. Канарский¹, А.М. Кряжев²

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²ООО «Техсервис», Новодвинск, Россия

В процессе выделения микрокристаллической целлюлозы из технической целлюлозы образуются гидролизаты. Для повышения эффективности производства их необходимо перерабатывать. Показано, что смесь гидролизатов может быть использована в биотехнологии как основа питательных сред для получения биомассы галофильных микроорганизмов.

USE OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE PRODUCTION HYDROLYSATES IN BIOTECHNOLOGY

D.A. Samusik¹, A.V. Kanarsky¹, A.M. Kryazhev²

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

²LLC «Techservice», Novodvinsk, Russia

Hydrolysates are waste products of microcrystalline cellulose production, isolated from technical cellulose. To increase the efficiency of its production, they need to be processed. The possibility of using the hydrolysates mixture as nutrition medium base for cultivating halophilic microorganisms is shown.

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) благодаря своим превосходным механическим свойствам, а также большой удельной поверхности, низкой плотности, инертности, биосовместимости и биоразлагаемости находит применение в различных отраслях – пищевой, косметической, фармацевтической, строительной и других. Источником её выделения является целлюлозосодержащее сырьё, преимущественно волокнистые полуфабрикаты из древесины, однако получать её можно и из продуктов переработки травянистых растений (например, хлопкового линта, волокон кукурузной шелухи, жома сахарного тростника), и из продуктов микробиологического синтеза [1].

Способы выделения МКЦ можно разделить на традиционные, такие как химический, механический, термомеханический, и на нетрадиционные – паровой взрыв, ферментативная обработка, автогидролиз [2]. В промышленности МКЦ чаще всего получают химическим способом, а именно кислотным гидролизом технической целлюлозы. При воздействии кислот вы-

мываются и разрушаются аморфные области целлюлозы, и остающиеся кристаллические участки образуют МКЦ. Кислотной обработке может предшествовать стадия щелочной обработки, позволяющей повысить содержание альфа-целлюлозы с 85-87 % до 92,0-96,5 % за счёт удаления нецеллюлозных компонентов из волокнистого полуфабриката, взятого для получения МКЦ [1]. Соответственно, при двухстадийном производстве увеличивается количество отходов, а именно гидролизатов. В условиях экономики замкнутого цикла, направленной на ресурсосбережение, актуальной становится их переработка и повторное вовлечение в производство.

Целью работы являлась оценка возможности использовать кислотный и щелочной гидролизаты, полученные при получении МКЦ из технической целлюлозы, в биотехнологии как основы питательных сред для культивирования галофильных микроорганизмов родов *Marinococcus* и *Halorubrum*, перспективных продуцентов различных биологически активных веществ. Для этого определяли сухие вещества (СВ) и зольность сухого остатка гравиметрическим методом, а также содержание редуцирующих веществ (РВ) и значение pH гидролизатов. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства гидролизатов

Гидролизат	СВ, %	Зольность сухого остатка, %	РВ, %	pH
Щелочной	2,3	36,3	0,11	11,7
Кислотный	0,7	7,7	0,44	1,6

Как видно из представленных данных, содержание СВ и зольность сухого остатка в щелочном гидролизате оказалось выше, чем в кислотном. Вероятно, это связано с тем, что в результате процесса облагораживания технической целлюлозы на первой ступени под воздействием щёлочи в гидролизат перешли продукты распада лигнин-полисахаридного комплекса и нецеллюлозные компоненты, а высокая зольность сухого остатка предположительно обусловлена высоким содержанием в нём катионов натрия. Процентное содержание РВ оказалось небольшим в сравнении, например, с нейтрально-сульфитным щёлоком – побочным продуктом переработки древесной массы в целлюлозу, использованным в работе [3] (количество РВ в нём составляло 2,5 %). Однако, как показано нами, данные субстраты в случае их смешивания и внесения в смесь хлорида натрия в количестве 250 г/л являются подходящими для культивирования галофильных архей рода *Halorubrum*, но не для галофильных бактерий рода

Marinococcus. Для развития *Marinococcus sp.* в среду на основе гидролизатов потребовалось внесение дополнительных компонентов, в том числе пептона и дрожжевого экстракта, которые содержат факторы роста, стимулирующие жизнедеятельность микроорганизмов. Следовательно, чистую смесь гидролизатов предпочтительнее использовать для культивирования микроорганизмов, менее требовательных к сбалансированности состава питательных сред.

Таким образом, использование в биотехнологических процессах вторичных ресурсов, образующихся в процессе получения МКЦ, позволит повысить эффективность производства за счёт их переработки с получением биомассы галофильных микроорганизмов.

Список литературы

1. Poudel J., Bhattarai S., Nath N., Tanti B. An Exclusive Review of Microcrystalline Cellulose: Structure and Applications, and Limitations // *Materials Today Communications*. 2025. С. 112247.
2. Болтовский В.С. Способы получения микрокристаллической целлюлозы // *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. 2021. № 1 (241). С. 40–50.
3. Мингазова Л.А., Крякунова Е.В., Галиева А.Р., Канарская З.А., Канарский А.В., Белкина Е.В. Влияние условий культивирования на целлюлазную и ксиланазную активности гриба *Rhizopus oryzae* F-1030 // *Химия растительного сырья*. 2024. № 1. С. 301–309.

СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СТЕБЛЕЙ ПОДСОЛНЕЧНИКА

Р.З. Пен, И.Л. Шапиро, Ю.А. Амбросович, В.Р. Пен

*Сибирский государственный университет науки и технологий имени М.Ф. Решетнева,
Красноярск, Россия*

*Стебли подсолнечника (*Helianthus annuus*) делигнифицировали водным раствором пероксида водорода и уксусной кислоты при жидкостном модуле 6 и температуре 93 °С. Полученную целлюлозу после размола смешивали с промышленной сульфатной целлюлозой из хвойной древесины. Наиболее прочные бумажные отливки получены при массовой доле подсолнечной целлюлозы в смеси 10 ... 30 %.*

CHARACTERISTIC OF THE PULP FROM THE SUNFLOWER STALKS

R.Z. Pen, I.L. Shapiro, Ju.A. Ambrosovich, V.R. Pen

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

*The sunflower stalks (*Helianthus annuus*) was being delignificated with use water solution of hydrogen peroxide and acetic acid under liquid module 6 and temperature 93 °C. Obtained cellulose after milling mixed with industrial sulphate cellulose from the coniferous wood. The most strong paper was obtained under mass share of the sunflower cellulose in mixture 10... 30 %.*

На протяжении последних десятилетий прослеживается тенденция увеличения доли недревесного растительного сырья (в частности, соломы злаковых растений) в сырьевом балансе целлюлозно-бумажных предприятий многих стран с развитой лесохимической промышленностью. Этому способствует ряд обстоятельств: с одной стороны, дефицит древесины 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 растительных побочных продуктов сельскохозяйственного производства, в том числе – подсолнечника (*Helianthus annuus*).

Посевная площадь под подсолнечником в России в 2001-2005 годах составила 4,5 млн га [1], в 2019 году достигли 8,6 млн га. Основное использование в настоящее время – получение масла и корма скоту (силос).

Стебли подсолнечника состоят из одревесневшего твердого наружного слоя и мягкой упругой сердцевины. Массовые доли этих компонентов колеблются в широких пределах: наружного слоя от 78 до 96 %, сердцевины – от 1,5 до 17 % [2]. Химический состав наружного слоя по основным компонентам, согласно опубликованным данным разных авторов, близок

к составу стеблей злаковых растений: массовая доля холоцеллюлозы 66...75 %, целлюлозы (клетчатки) 42...48 %, пентозанов 24...28 %, лигнина 21...28 %, спиртобензольного экстракта 3...8 %, золы 3...7 %. Внутренний слой представляет собой порошковую целлюлозу в виде сферических клеток паренхимной ткани.

Неоднократно показано, что стебли подсолнечника могут служить сырьем для производства технической целлюлозы – волокнистой (из наружного слоя) и порошковой (сердцевина). При этом возможно, как предварительное механическое разделение слоев и переработка каждого из них по своей технологии, так и варка измельченных стеблей с последующим разделением волокнистой и порошковой целлюлозы на вибросите с размером ячеек 150-200 мкм [3].

Красноярским НИИСХ выведен сорт «Енисей», районированный для Сибири и Поволжья. Нами изучены прочностные свойства пероксидной целлюлозы из стеблей подсолнечника (всей надземной части, освобожденной от листьев), заготовленных в южном районе Красноярского края. Наружный и внутренний слои разделили вручную и высушили на воздухе. Делигнификацию измельченной наружной части стеблей выполнили по режиму, разработанному ранее для других видов растительного сырья (стеблей пшеницы, технической конопли, льняной костры) [4]: начальная концентрация водного раствора пероксида водорода и уксусной кислоты соответственно 4,5 и 4,0 г-моль/л; жидкостный модуль 6, температура 93 °С, продолжительность изотермической варки 4 часа. Выход целлюлозы составил 40,1 %, непровар отсутствовал. Использованный способ делигнификации относится к числу «зеленых» и энергосберегающих технологий, так как реализуется при температуре ниже 100 °С и атмосферном давлении, при этом не используются соединения серы и хлора (в отличие от сульфатного способа варки с последующей отбелкой целлюлозы).

Для оценки прочностных свойств целлюлозу размолотили в центробежном размалывающем аппарате ЦРА до 37 °ШР и изготовили отливки массой 75 г/м². Результаты испытаний: разрывная длина 7,3 км; удлинение 2,2 %; сопротивление продавливанию 225 кПа, раздиранию – 230 мН. По основным показателям пероксидная целлюлоза из стеблей подсолнечника со степенью помола 30 °ШР не уступает регламентируемым свойствам сульфатной беленой целлюлозы из древесины лиственных пород (в частности – из осины, марки ОБ-0 и ОБ-3, ГОСТ 14940) со степенью помола 60 °ШР.

Отмечена легкая размалываемость обсуждаемой целлюлозы. Требуемая степень помола достигнута в течение 3 минут, тогда как для достижения аналогичного результата при размоле различных лабораторных и промышленных образцов древесной целлюлозы требовалось, как правило, не менее 18...20 минут. Эта особенность целлюлозы, полученной разными способами варки из стеблей злаковых культур и тростника, неоднократно отмечалась другими исследователями [5]. Её связывают с высокой степенью удержания воды и набухаемостью размолотой целлюлозы из-за повышенного содержания гемицеллюлоз, особенно пентозанов. Известна также затрудненная водоотдача соломенной целлюлозой на сетках из-за образования плотного слоя, который оказывает значительное сопротивление фильтрации [5]. При выработке бумажной продукции на быстроходных бумагоделательных машинах такую целлюлозу используют в композиции от 15 до 60 % с другими видами волокнистых материалов.

Нами изучено влияние величины добавки пероксидной целлюлозы из стеблей подсолнечника (ППЦ) к сульфатной хвойной целлюлозе (СХЦ) на прочностные свойства бумажных отливок. Сульфатная беленая целлюлоза из древесины хвойных пород получена на промышленном предприятии. Пероксидная целлюлоза из стеблей подсолнечника изготовлена в лаборатории, как описано выше. Размолотые в ЦРА до 30 °ШР образцы целлюлозы смешивали в разных соотношениях, отливки массой 75 г/м² использовали для определения прочностных свойств общепринятыми методами: Y1 – сопротивление разрыву, разрывная длина, м; Y2 – удлинение до разрыва, %; Y3 – сопротивление продавливанию, кПа; Y4 – сопротивление излому, число двойных перегибов (ч.д.п.).

Таблица 1. Результаты эксперимента (свойства отливок средние из трех опытов)

Уровни фактора А	Массовые доли в отливках, %		Свойства отливок			
	СХЦ	ППЦ	Y1, км	Y2, %	Y3, кПа	Y4, ч.д.п.
A1	100	0	5,99	2,4	299	218
A2	90	10	6,70	2,8	345	210
A3	70	30	7,33	2,9	292	100
A4	50	50	6,90	2,2	287	67
A5	0	100	6,70	2,1	199	2

Условия и результаты эксперимента приведены в табл. 1. Результаты однофакторного дисперсионного анализа (один переменный фактор А, пять уровней варьирования, три наблюдения при каждом уровне фактора) наглядно представлены на рис. 1, иллюстрирующем зависимости свойств

технической целлюлозы от соотношения массовых долей сульфатной древесной и пероксидной подсолнечной целлюлозы в бумажном листе.

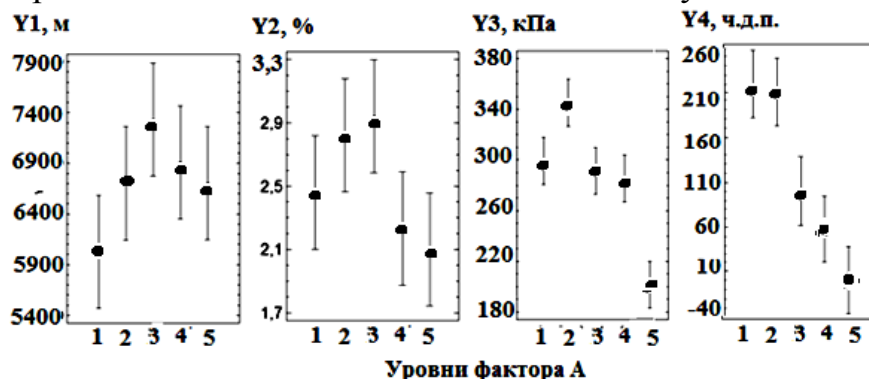


Рис. 1. Средние значения и 95-процентные доверительные интервалы свойств отливок Y при разных уровнях фактора А

Наиболее интересным можно считать установление факта увеличения рассматриваемых физических свойств отливок при включении в их композицию 10...30 % подсолнечной целлюлозы, что согласуется с априорной информацией относительно влияния добавок коротковолокнистой целлюлозы из других видов растительного сырья (лиственной древесины, тростника, стеблей злаков) на свойства бумажного листа [5]. Это явление связывают с уплотнением структуры листа, уменьшением его пористости, повышением плотности и улучшением однородности просвета. Дальнейшее увеличение доли коротковолокнистой подсолнечной целлюлозы ухудшает прочностные свойства из-за значительного уменьшения средней длины волокон в листе.

Список литературы

1. Коломейченко В.В. Растениеводство. М.: Агробизнесцентр, 2007. 600 с.
2. Шапиро И.Л., Пен Р.З., Амбросович Ю.А. Делигнификация стеблей подсолнечника пероксисоединениями // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения в сб. материалов по итогам Всерос. науч.-практ. конфер. (13-14 марта 2024 г., Красноярск). Красноярск: СибГУ. 2024. С. 229–231.
3. Патент RU2802641C1 Способ получения белой порошковой и волокнистой целлюлозы из растений семейства зонтичных, лубяных культур и отходов их переработки / Баскаков С.А., Веселова О.И., Якимов В.А. Опубл. 30.08.2023.
4. Пен Р.З., Шапиро И. Л., Каретникова Н. В. Пероксидная целлюлоза из однолетних растений. Красноярск: СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2022. 144 с.
5. Фляте Д. М. Бумагообразующие свойства волокнистых материалов. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 136 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ *TANACETUM BALSAMITA L.*

Ю.Г. Хабаров, В.А. Плахин, В.А. Вешняков, В.В. Медведев, Е.О. Окулова
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

*В работе приведены результаты получения целлюлозы из стеблевой части *Tanacetum balsamita L.* с помощью натронной варки при расходе NaOH 16 %, гидромодуле 7, температуре 150 °С. В результате получена коротковолокнистая целлюлоза (0,70 мм) с выходом 44,6 %, число Калпа 109,0±0,5, которая может быть использована для производства бумаги и картона.*

PULP PRODUCTION FROM *TANACETUM BALSAMITA L.*

Y.G. Khabarov, V.A. Plakhin, V.A. Veshnyakov, V.V. Medvedev, E.O. Okulova
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

*The paper presents the results of pulp production from the stem part of *Tanacetum balsamita L.* using soda pulping with NaOH consumption of 16 %, liquid-to-solid ratio of 7, temperature of 150 °C. As a result, a short fiber pulp (0.70 mm) was obtained with a yield of 44.6 %, Kappa number 109±0.5, which can be used for the production of paper and cardboard.*

Введение

Tanacetum balsamita L. (пижма бальзамическая, калуфер, кануфер, канупер, костмари) – многолетнее травянистое растение [1]. В составе *Tanacetum balsamita L.* (ТВ) обнаружены эфирное масло, алкалоиды, и другие вещества, в том числе макро- и микроэлементы. Научный и практический интерес представляет эфирное масло ТВ [2].

ТВ предложено использовать: в составе для приготовления чайного напитка или травяных и овощных отваров; при изготовлении мицелиальных продуктов из какао и других сельскохозяйственных субстратов; цельнозерновых продуктов питания; в составе для улучшения периферического кровообращения и заживления гематом; в составе для ухода за волосами; в составе водных экстрактов лекарственных растений; в составе пищевых добавок с противомикробным действием; в продуктах и методах, связанных с перегонкой молекул из аэрозолей [3].

Традиционным сырьем для получения целлюлозы является древесина. К нетрадиционным видам сырья для варки целлюлозы относятся однолетние и многолетние травянистые растения [4, 5]. Основным способом варки целлюлозы из травянистого сырья является натронная варка.

В научной и научно-технической литературе данных об использовании ТВ в качестве недревесного сырья для производства целлюлозы не обнаружено.

Известно значительное число научных публикаций и патентов, посвященных исследованию и разработке методов получения целлюлозы из недревесного сырья: хлопка; льна; тростника; мискантуса; топинамбура; листьев и стеблей картофеля; оболочек ячменя; льна, конопли, овса, соломы пшеницы, из стеблей однолетних бахчевых культур (тыква, огурцы, арахис, арбуз); багассы и др.

Методическая часть

Для натронной варки были использованы воздушно-сухие стебли ТВ (сухость 94,4 %), измельченные до 2–3 см в длину. Варку проводили в автоклавной системе CAS 420, для этого в автоклав помещали 38 г стеблей ТВ и заливали натронным щелоком, который был приготовлен смешением 105 мл воды и 144 мл раствора NaOH концентрацией 40 г/л. Расход NaOH составил 16 % от массы абсолютно сухого ТВ, гидромодуль 7. Температурно-временной график варки: нагрев до 120 °С в течение 40 мин; стоянка при 120 °С в течение 10 мин; нагрев до 150 °С в течение 12 мин; стоянка при 150 °С в течение 10 мин; охлаждение до комнатной температуры в течение 28 мин. Извлеченную из автоклава массу вместе с черным щелоком подвергали роспуску на центробежном размалывающем аппарате (мельница Йокро, далее – ЦРА) в течение 5 мин. После роспуска и отделения черного щелока целлюлозную массу промывали водой, отжимали, определяли массу, влажность и выход полученной целлюлозы.

Для измерения и анализа структурно-морфологических характеристик волокон использовали анализатор свойств волокна системы Fiber Tester, Lorentzen & Wettre.

Микроскопический анализ волокон проводили при помощи оптического микроскопа Carl Zeiss AxioImager.M2m при увеличении 100 и 200 крат в проходящем свете.

Для изучения физико-механических свойств натронной целлюлозы из ТВ были изготовлены лабораторные образцы целлюлозных отливок. Для этого целлюлозную массу размалывали до степени помола 60 °ШР. Продолжительность размола составила 34 мин. Изготовление целлюлозных отливок с массой 75 г/м² проводили на листоотливном аппарате типа «Rapid-Köthen» BBS-2 Estanit.

Физико-механические свойства лабораторных отливок были оценены по показателям: прочность на разрыв и удлинение при растяжении, со-

противление продавливанию, сопротивление сжатию на коротком расстоянии. Прочность на разрыв и удлинение при растяжении определяли при размерах образцов: длина – 100 мм, ширина – 15 мм, средняя толщина – 95 мкм, плотность – 0,734 г/см³ и скорости испытания – 20 мм/мин.

Обсуждение результатов

Для получения целлюлозы из ТВ была использована натронная варка, так как в этом случае не происходит образование и выделение в окружающую среду вредных сероорганических дурнопахнущих соединений. В результате варки получена целлюлоза массой 72 г с влажностью 77,7 %, выход составил 16 г (44,6 %). Степень делигнификации целлюлозы (число Каппа), определённая по ГОСТ 10070-74, составила 109,0±0,5. Структурно-морфологические характеристики волокон приведены в (табл. 1).

Таблица 1. Структурно-морфологические характеристики волокон целлюлозы из *Tanacetum balsamita* L.

Показатель	Исходная целлюлоза	Размолотая целлюлоза
Средняя длина, мм	0,70	0,48
Средняя ширина, мкм	34,7	29,1
Средний фактор формы, %	89,7	93,6
Грубость	483	171
Доля волокон, длиной до 0,2 мм, %	8,0	10,1
Доля волокон, длиной от 0,2 до 0,5 мм, %	42,4	64,7
Средний угол излома	50,0	51,5
Число изломов на мм	0,49	0,22
Число больших изломов на мм	0,14	0,06
Число изломов на волокно	0,36	0,14
Число больших изломов на волокно	0,104	0,04
Средний индекс излома	1,22	0,55

Фракционное распределение волокон по классам длины показано на (рис. 1) из которого видно, что длина основной доли полученных волокон не превышает 0,8 мм.

Таким образом, целлюлозные волокна ТВ, полученные при натронной варке, по своим размерным характеристикам близки к волокнам целлюлоз, получаемым из других недревесных растений.

Анатомическое строение травянистых растений более сложное, чем у древесины. Образец целлюлозы из ТВ до размолта преимущественно состоит из сгруппированных и отдельных тонкостенных веретенообразных

лубяных волокон, небольшого количества трахеид, сосудов и паренхимных клеток (рис. 2).

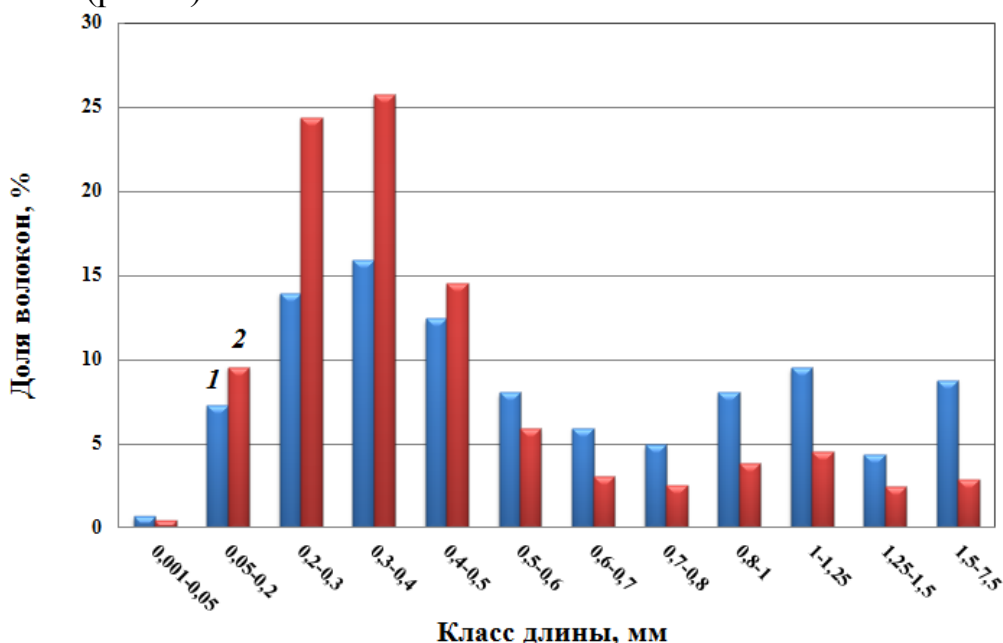


Рис. 1. Фракционное распределение волокон по классам длины: 1 – исходная целлюлоза; 2 – после размла на мельнице ЦРА до 60 °ШР

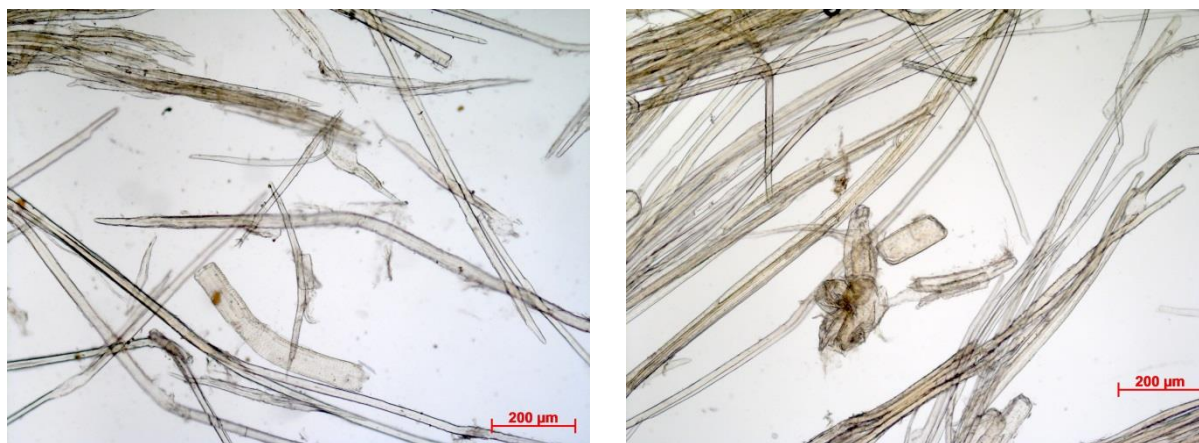


Рис. 2. Микрофотографии целлюлозных волокон ТВ до размла

В процессе размла практически все пучки разделились на отдельные волокна (рис. 3, а). При окрашивании образца реактивом Херцберга клетки сосудов, лубяные волокна, бочкообразные клетки паренхимы, содержащие лигнин, окрасились в жёлто-коричневый цвет; трахеиды и удлинённые клетки паренхимы, не содержащие лигнин, окрасились в синий цвет. При окрашивании реактивом Графф С, структурные элементы, содержащие лигнин, окрасились в жёлтый и жёлто-зелёный цвета, не содержащие лигнин – в светло-синий (рис. 3, б).

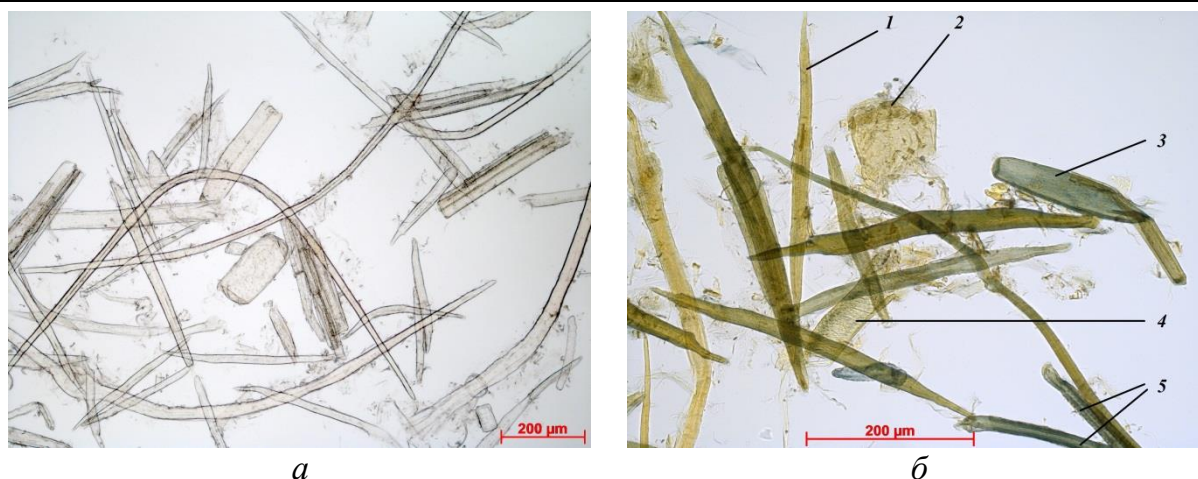


Рис. 3. Микрофотографии целлюлозных волокон ТВ после размола:
 а – при увеличении 100[×]; б – при увеличении 200[×] (волокна окрашены реактивом
 Графф С); 1 – лубяное волокно; 2 – бочкообразная клетка паренхимы;
 3 – удлинённая клетка паренхимы; 4 – сосуд; 5 – трахеиды

Результаты определения показателей механической прочности, представленные ниже (табл. 2), близки к аналогичным показателям для целлюлоз из недревесных источников.

Таблица 2. Показатели механической прочности бумаги

Показатель	Единица измерения	Величина
1. Прочность на разрыв и удлинение при растяжении		
1.1 Разрывная длина	м	5100
1.2 Жесткость при растяжении	кН/м	400
1.3 Поглощение энергии при растяжении	Дж/м ²	28
1.4 Разрушающее усилие	Н	54
1.5 Напряжение	МПа	38
1.6 Удлинение	мм	1,3
1.7 Деформация	%	1,3
1.8 Работа	мДж	42
1.9 Текущий модуль упругости	МПа	1200
1.10 Модуль общей деформации	МПа	2900
1.11 Время релаксации напряжения	с	31
2. Сопротивление продавливанию		
2.1 Сопротивление продавливанию	кПа	90
3. Сопротивление сжатию на коротком расстоянии (SCT)		
3.1 Максимальная сжимающая сила	Н	36
3.2 Сопротивление сжатию	кН/м	2,4
3.3 Индекс сопротивления сжатию	кН·м/кг	32

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что из ТВ может быть получена целлюлоза, пригодная для производства бумаги и картона.

***Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FSRU-2024-0010. При выполнении исследования было использовано оборудование ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» САФУ имени М.В. Ломоносова.*

Список литературы

1. Кухарева Л.В., Титок В.В., Гиль Т.В., Кот А.А. Морфобиологические особенности полезных травянистых растений, интродуцированных в Беларуси // Проблемы ботаники Южной Сибири и Монголии. 2017. № 16. С. 127–130.
2. Челябинева В.Н., Савченко О.Н., Мольченко Я.А., Павленко Н.В. Исследование противомикробного действия пищевых добавок с нативными биоцидными свойствами // Вестник Черниговского государственного технологического университета. Серия: Технические науки. 2013. № 3 (67). С. 260–264.
3. Khatib S., Faraloni C., Bouissane L. Tanacetum balsamita L.: Botany, Traditional Uses, Phytochemical Profiling, and Biological Activities // Drugs and Drug Candidates. 2025. Vol. 4, N 1. P.10. DOI: 10.3390/ddc4010010.
4. Вураско А.В., Минакова А.Р., Дрикер Б.Н., Сиваков В.П., Косачева А.М. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 165–168.
5. Григорьева Н.П., Нугманов О.К., Нусинович Д.С., Сопин В.Ф., Лебедев Н.А. Технология получения целлюлозы из травянистых растений и ее свойства // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 3. С. 165–168.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БЕРЕСТЫ КОРЫ БЕРЕЗЫ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ И ДЕКОРАТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ

А.В. Артёмов¹, Н.Г. Власов²

¹Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Изучено влияние состава пресс-сырья, используемого для производства композитов (пластиков) на основе опилок древесины березы (ПБС) без добавления связующих веществ. В состав березовых опилок входят древесные компоненты береста, луб и сама древесина. В работе была выполнена оценка влияния пигментирующей добавки к древесному наполнителю в виде фракционированной бересты. В качестве исследуемых эксплуатационных характеристик принят показатель твердости (по Шору) лицевой поверхности ПБС, для оценки декоративных свойств рассматривались визуальные и морфологические характеристики этой поверхности. Показано, что использование бересты в качестве пигментирующей добавки оказывается менее оптимальным в сравнении с применением луба коры березы по рассматриваемым показателям.

STUDY OF THE EFFECT OF BIRCH BARK ON THE OPERATIONAL AND DECORATIVE CHARACTERISTICS OF COMPOSITES WITHOUT RESINS BASED ON BIRCH BARK

A.V. Artyomov¹, N.G. Vlasov²

¹Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia

²Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

The purpose of this study is to analyze the effect of the composition of the press raw materials used for the production of composites (plastics) without resins (PWR) based on birch sawdust. Birch sawdust contains wood components such as birch bark, bast, and the wood itself. The work assessed the effect of a pigmenting additive to wood filler in the form of fractionated birch bark. The hardness index (Shore-based) of the front surface of the PWR was adopted as the studied performance characteristics, and the visual and morphological characteristics of this surface were considered to assess the decorative properties. The results showed that the use of birch bark as a pigmenting additive is less optimal in comparison with the use of birch bark bast according to the considered indicators.

Древесина березы и ее сопутствующие компоненты, такие как листья, почки, кора и гриб Чага, находят широкое применение в нашей стране и во многих регионах мира в области биотехнологий, химических технологий, конструкционных материалов, фармацевтики и проч. [1].

Ряд работ [2-4] по композиционным материалам, в том числе и без применения связующих (ПБС), на основе древесины березы посвящены влиянию компонентов коры на их эксплуатационные свойства и декоратив-

ные характеристики. В процессе получения ПБС было выявлено, что наличие частиц коры в исходном сырье в значительной мере способствует улучшению ряда физико-механических свойств получаемого материала. Также в работе [5] авторами было установлено, что водоудерживающая способность корьевой пресс-массы и прочностные свойства плит без связующих в значительной степени зависят от наличия мелкодисперсных частиц в ее составе.

Береста и луб березы отличаются по своим свойствам, что определяет их разнообразное применение [6]. Луб представляет собой основную составляющую березовой коры, составляя примерно 80 % ее объема. Он содержит водорастворимые компоненты, среди которых наиболее ценными являются таниды – полифенольные соединения с дубящими свойствами, а также антоцианидиновые красители [7]. Береста содержит до 50 % экстрактивных веществ, среди которых наиболее значимым является бетулин – перспективное сырье для химической промышленности с целью разработки новых продуктов и биологически активных добавок [8].

Таким образом, наименее востребованным из компонентов березовой коры является ее луб. В работе [9] были рассмотрено применение луба коры березы для придания декоративно-защитных свойств ПБС на основе опилок древесины березы. Было установлено, что добавка луба к древесному наполнителю повышает твердость ПБС и позволяет изменять окраску готовых изделий.

Целью данной работы являлось в изучение влияние бересты коры на изучаемые свойства ПБС и сопоставление с результатами полученных ранее полученных данных влиянию добавки луба [9].

Исследование декоративных характеристик лицевой поверхности образцов ПБС осуществлялось с помощью сканографий. Сканографии были получены с помощью планшетного сканера с CCD-матрицей при разрешении 1200 dpi.

Обработка растровой графики (сканографий) осуществлялось с использованием программы для анализа изображений и представления сводки доминирующих цветов «Image color summarizer». Для анализа сканографий была задана цветовая кластеризация. Было задано стандартное для фотографий количество кластеров – 5 со средней точностью (100 px).

На рис.1 представлены сканографии для наиболее распространенных видов и компонентов пресс-сырья на основе опилок березы.

На сканографиях (рис. 1) исследуемого пресс-сырья по визуальным морфологическим признакам отмечается как изменение насыпной струк-

туры пресс-сырья так перераспределение цветов оттенков в зависимости от происхождения, фракционирования и сепарации.

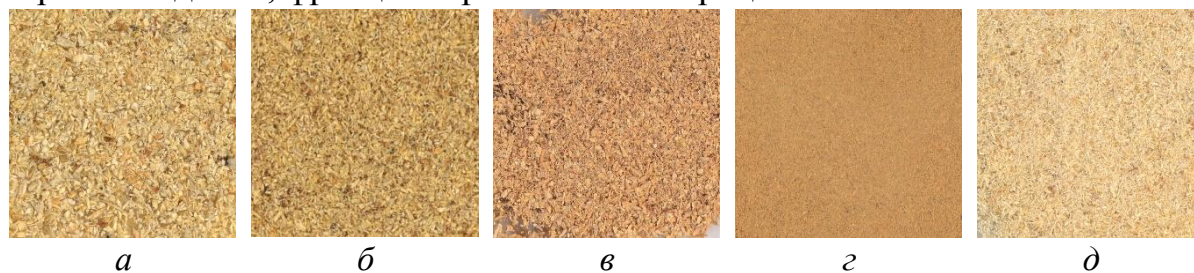


Рис. 1. Сканографии исходного фракционированного пресс-сырья (фракции 0,7 мм и менее): *а* – нефракционированные отходы от деревообработки древесины березы; *б* – опилки березы; *в* – береста; *г* – луб; *д* – сепарированная древесина

На рис. 2 представлены микрофотографии различных компонентов исходного сырья древесины березы, которые могут формировать основу (наполнитель) либо выступать пигментирующей добавкой для получения исследуемого материала.

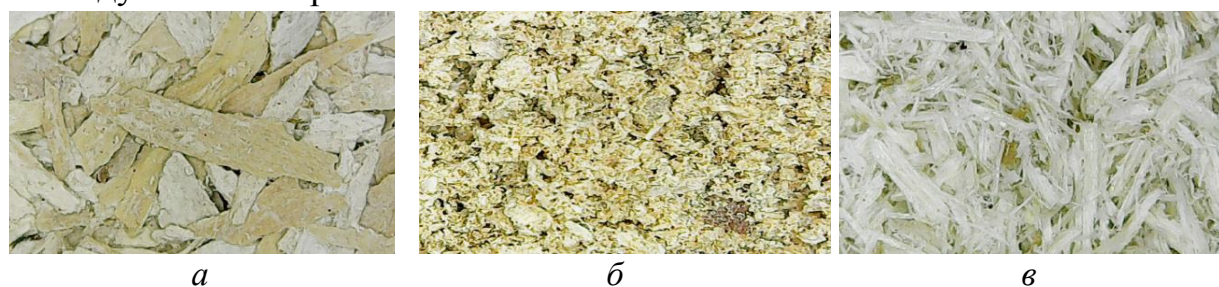


Рис. 2. Микрофотографии (400 $\times$) исходного пресс-сырья:
а – береста, *б* – луб, *в* – древесина

На микрофотографиях (рис. 2) отмечается, что для частиц бересты характерны крупные пластинчатые частицы, для луба – мелкие чешуйчатые, а для собственно древесины характерны частицы виде волокон различной длины.

Форма частиц способна оказывать значительное влияние на физико-механические характеристики материала. В общем можно утверждать, что уменьшение размера частиц способствует улучшению контакта при прессовании, что, в свою очередь, обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики. Однако, если не происходит формирования структуры материала, возникающее внутреннее напряжение может привести к постепенному разрушению под воздействием внешних факторов, что особенно проявляется при испытаниях на водостойкость.

Крупные частицы и/или частицы пластинчатой формы, такие как у бересты, могут образовывать слоистую структуру, что влияет на свойства

получаемого материала. Например, материалы ПБС из пластинчатых частиц демонстрируют повышенные прочностно-пластичные характеристики благодаря своей послойной структуре, но при этом имеют высокие показатели разбухания.

Волокнистые структуры древесины преимущественно представлены элементами целлюлозного волокна, которые при этом более легко двигаются, когда на них действует нагрузка, а добавление определенных веществ способствует их пластификации. Древесина выступает в роли основного наполнителя в ПБС, что повышает их прочность и ударную вязкость.

Результаты определения твердости по Шору для ПБС с добавлением бересты коры березы представлены на рис. 3.

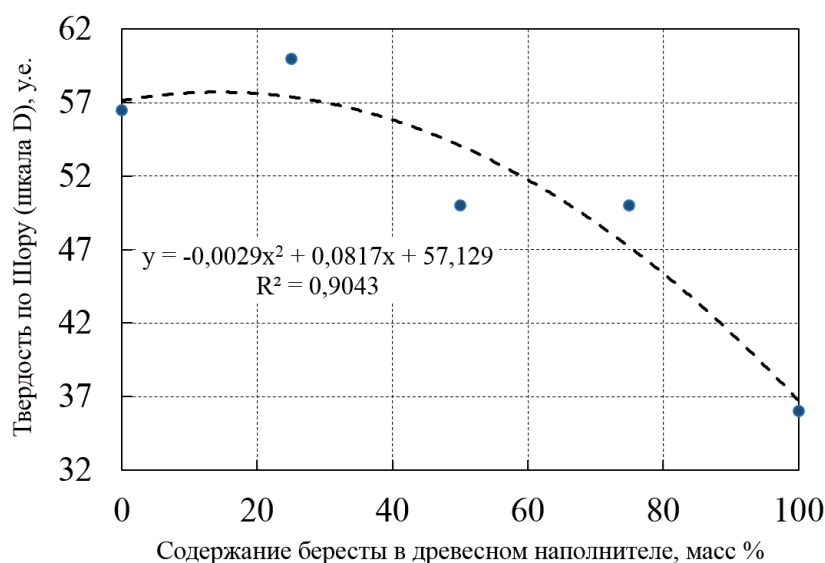


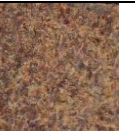
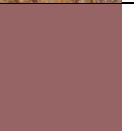
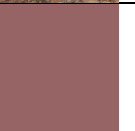
Рис.3. Зависимость твердости лицевой поверхности образцов ПБС от содержания бересты в древесном пресс-сырье

Введение бересты в небольшом количестве (до 25% по массе) в древесный наполнитель способствует увеличению твердости материала примерно на 6 % (рис. 3). Однако, при дальнейшем увеличении доли бересты в древесном наполнителе наблюдается снижение этого показателя. Вероятно, это связано со слоистой структурой ПБС, которая предрасполагает к образованию трещин и расслоений в толщине материала.

Исучаемые декоративные характеристики представлены в табл.1.

Согласно определённом шестнадцатичному коду цвета, были установлены цветовые модели в формате RGB, а также проведена их аппроксимация для выявления корреляционной зависимости интенсивности цвета лицевой поверхности ПБС от содержания луба в древесном наполнителе (рис. 4).

Таблица 1. Цветовые характеристики ПБС на основе древесины берёзы и бересты

Свойства	Доля пигмента в древесном наполнителе, масс. %				
	0	25	50	75	100
Сканография					
Кластерный цвет					
Доля кластерного цвета, %	75	59	89	86	86
Шестнадцатеричный код цвета	#c89664	#966464	#966432	#966464	#966464

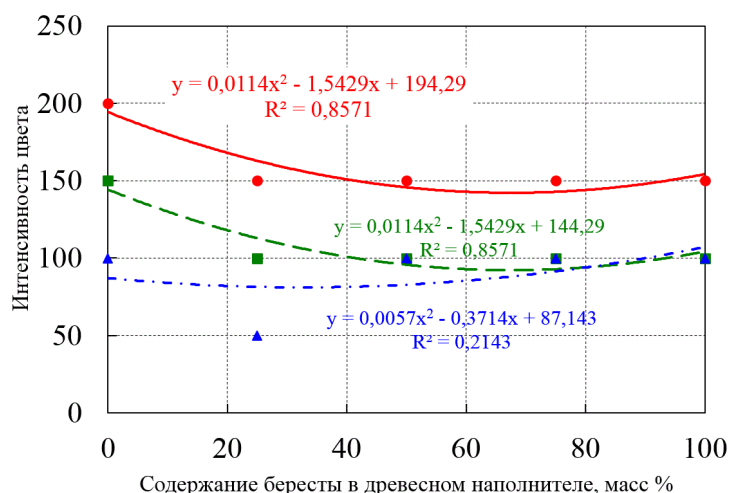


Рис. 4. Зависимость интенсивности цвета образцов ПБС от содержания бересты в древесном наполнителе

Полученные уравнения были аппроксимированы с помощью полиномиальной функции. Полученные коэффициенты аппроксимации имеют относительно высокие значения, что говорит наличии взаимосвязи получаемого цветового оттенка ПБС от определенного соотношения содержания бересты в древесном наполнителе. В соответствии с полученными экспериментальными данными можно сделать следующие выводы:

1. Компоненты коры древесины березы, такие как луб и береста, имеют различные морфологические, фракционные и цветовые характеристики. Эти свойства, принимая во внимание их соотношение в исходном сырье для прессования, будут определять эксплуатационные и эстетические качества получаемых ПБС.

2. ПБС, полученные с добавлением бересты в различных пропорциях, продемонстрировали неудовлетворительные результаты по эксплуатационным

испытаниям. Образцы ПБС с добавлением бересты, хоть и имели более приятные цветовые оттенки по сравнению с образцами с лубом, но при этом сами материалы были более худшего качества из-за слоистой структуры.

Список литературы

1. Захаров П.С., Усова К.А., Шкуро А.Е., Артёмов А.В. Исследование физико-механических свойств композитов на основе диацетата целлюлозы и шлифовальной пыли березовой фанеры // Деревообрабатывающая промышленность. 2024. № 3. С. 68–74.
2. Артёмов А.В., Ершова А.С., Власов Н.Г., Шкуро А.Е. Оценка влияния содержания березового луба на биоразлагаемость пластиков без связующих на основе березовых опилок // Деревообрабатывающая промышленность. 2024. № 1. С. 42–50.
3. Артёмов А.В., Ершова А.С., Бурындин В.Г., Власов Н.Г. Исследование влияния содержания луба коры древесины березы на физико-механические свойства пластиков без связующих // Системы. Методы. Технологии. 2024. № 1. С. 171–177. DOI 10.18324/2077-5415-2024-1-171-177.
4. Артёмов А.В., Власов Н.Г., Ершова А.С., Вураско А.В., Бурындин В.Г. Влияние содержания бересты в пресс-сырье на свойства пластика без связующих на основе березовых опилок // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024. № 250. С. 333–352. DOI 10.21266/2079-4304.2024.250.333-352.
5. Эскин В.Д., Криворотова А.И., Ермолин В.Н. Влияние мелкодисперсной фракции на основные свойства пресс-массы и плитного материала без связующих веществ из коры *Pinus sylvestris* // Хвойные бореальной зоны. 2025. Т. 43, № 1. С. 78–84. DOI 10.53374/1993-0135-2025-1-78-84.
6. Сафин Р.Г., Валеев К.В., Фахрутдинова Л.Р. Свойства коры березы, влияющие на сепарацию бересты от луба // Изв. вузов. Лесн. журн. 2025. № 1. С. 197–209. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2025-1-197-209>
7. Кузнецова С.А., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Рязанова Т.В., Ковальчук Н.М. Получение дубильных веществ, красителей и энтеросорбентов из луба березовой коры // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13, № 3. С. 401–409.
8. Микова Н.М., Гришечко Л.И., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н. Полифенолы древесной коры – натуральные предшественники для получения на их основе полимерных аэрогелей // Химия растительного сырья. 2017. № 4. С. 41–51. DOI 10.14258/jcprtm.2017041840.
9. Власов Н.Г., Артёмов А.В. Применение луба коры березы для придания декоративно-защитных свойств пластиков без связующих на основе опилок древесины березы // Актуальные проблемы развития лесного комплекса : матер. XXII Междун. научно-технич. конфер., Вологда, 05 декабря 2024 года. Вологда: Вологодский государственный университет, 2024. С. 129–133.

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

И.С. Елисеева¹, О.С. Бровко¹, Н.А. Горшкова¹, И.А. Паламарчук¹, Я.В. Казаков²,
К.Г. Боголицын^{1,2}

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия

²Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

Показано, что изменение концентрации и соотношения альгината с фукоиданом, а также концентрации сшивающего агента, влияет на деформационно-прочностные характеристики получаемых полимерных пленок. Установлен оптимальный состав композиции пленочных материалов с наилучшими прочностными свойствами. Проведена оценка антимикробной активности биополимерных пленок.

DEFORMATION AND STRENGTH PROPERTIES OF BIOPOLYMER-BASED FILMS

I.S. Eliseeva¹, O.S. Brovko¹, N.A. Gorshkova¹, I.A. Palamarchuk¹, Y.V. Kazakov²,
K.G. Bogolitsyn^{1,2}

¹N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia

²Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

It was shown that changes in the concentration and ratio of alginate with fucoidan, as well as the concentration of the crosslinking agent, affect the deformation and strength characteristics of the resulting polymer films. The optimal composition of the composition of film materials with the best strength properties was established. The antimicrobial activity of biopolymer films was evaluated.

В настоящее время исследователи всё больше внимания уделяют использованию возобновляемых материалов при разработке биополимерных плёнок и покрытий для применения в пищевой индустрии. Применение биоразлагаемых полимеров в упаковке для продуктов питания – это действенный и экологичный подход, который может стать заменой традиционным пластиковым упаковочным материалам и позволит существенно уменьшить влияние пластиковых отходов на окружающую среду. Кроме того, использование плёнок и покрытий на основе биополимеров в качестве упаковки для различных продуктов питания способствует увеличению срока их хранения благодаря способности поддерживать оптимальный уровень влажности, защищать от окисления и микробной порчи [1].

В последнее время в сфере производства упаковочных материалов наблюдается повышенный интерес к полисахаридам (ПС) бурых водорослей, таким как альгинат (АЛ) и фукоидан (ФК). Эти биополимеры привлекают внимание благодаря своей уникальной структуре и биологической активности [2]. Альгинат представляет собой линейный кислый ПС, состоящий из остатков β -D-маннуровой кислоты (М) и α -L-гулуровой кислоты (G), которые могут образовывать блоки с повторяющимися (ММ или GG) или чередующимися (MG) звеньями, определяющими его способность к гелеобразованию [3]. Фукоидан – сульфатированный ПС, состоящий из остатков L-фукозы, соединённых α -1 $\rightarrow$ 3- и α -1 $\rightarrow$ 4-гликозидными связями, а также других моносахаридов (манноза, галактоза, глюкоза, ксилоза, рамноза, уроновые кислоты).

В предыдущих исследованиях [4] нами была показана совместимость АЛ и ФК в растворе и установлено, что в системе АЛ-ФК образуется водорастворимый интерполимерный комплекс за счёт формирования кооперативной системы водородных связей между ионогенными и гидроксильными группами АЛ и ФК, а также гидрофобных взаимодействий. Синергетическое взаимодействие ФК и АЛ открывает перспективы разработки упаковочных решений для скоропортящихся пищевых продуктов с ограниченным сроком хранения [1]. Известно, что пленки, сформированные из смесей совместимых компонентов, обладают хорошими механическими характеристиками.

Механические характеристики отражают прочность, долговечность и устойчивость материалов к растрескиванию или разрыву и поэтому играют одну из ключевых ролей при создании полимерных пленок для пищевой промышленности, поскольку они должны выдерживать типичные нагрузки при использовании и эффективно защищать продукты питания во время транспортировки, хранения и обработки. Повышенная прочность на разрыв в сочетании с увеличенным удлинением обычно указывает на высокое качество пленочного материала [5]. Изменяя состав композиции (соотношение компонентов и содержание сшивающих добавок), можно регулировать структуру пленочного покрытия и получать материалы с оптимальными деформационно-прочностными свойствами.

Цель работы – изучение деформационно-прочностных свойств пленочных материалов на основе комплекса альгината и фукоидана.

Для оценки прочностных и деформационных свойств полученных пленок проводили испытания образцов на растяжение на лабораторном

испытательном комплексе, включающем разрывную машину Тестсистема-105 и ПЭВМ, согласно ГОСТ Р ИСО 1924-2-2012.

Для получения пленочных материалов варьировали концентрацию ПС (АЛ и ФК), количественное содержание хлорида кальция (сшивающего агента) и соотношение полисахаридов Z в реакционной смеси. Соотношение ПС (Z) рассчитывали согласно формуле (1):

$$Z = \frac{C_{\text{ФК}}}{C_{\text{АЛ}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{ФК}}$ и $C_{\text{АЛ}}$ – концентрации ФК и АЛ в реакционной смеси, масс. %.

Результаты испытаний на растяжение пленочных материалов, полученных при различных концентрациях АЛ и ФК, соотношениях ПС и содержании хлорида кальция в реакционной смеси, представлены на рис. 1, 2 и 3, соответственно.

Получение пленок при варьировании концентрации ПС от 0,25 до 2 масс. % проводили при концентрации хлорида кальция 0,7 масс. % и соотношении ПС $Z = 0,7$, которое выбрано на основе выполненных ранее исследований [4].

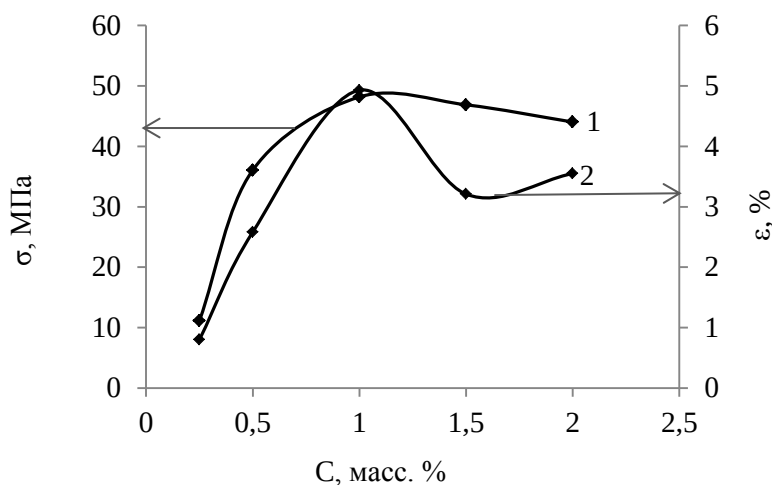


Рис. 1. Прочность на разрыв (1) и относительное удлинение (2) пленочных материалов, полученных при различной концентрации полисахаридов

На рис. 1 представлены результаты, показывающие, что при варьировании концентрации ПС происходит как изменение прочности структуры, так и изменение ее эластичности. При концентрации ПС 0,25 масс. % пленочный материал имеет наименьшую прочность и удлинение – 11,12 МПа и 0,8 % соответственно. По жесткости и пластичности он уступает пленкам с более высокой концентрацией ПС в реакционной смеси. Увеличение концентрации АЛ и ФК до 0,5 масс. % приводит к значительному

улучшению характеристик материала: показатели удлинения и прочности возрастают в три раза. При увеличении концентрации ПС до 1 масс. % происходит более заметное увеличение удлинения до 4,93 %, сопровождающееся усилением прочности (48,18 МПа) и, как результат, упрочнением пленочной композиции. Это, вероятно, связано с ростом количества межмолекулярных водородных связей в комплексе АЛ-ФК. Повышенная прочность на разрыв в сочетании с увеличенным удлинением обычно свидетельствует о высоком качестве материала. При дальнейшем повышении концентрации ПС до 1,5-2 масс. % в образцах отмечается уменьшение способности к удлинению, снижение прочности и увеличение жесткости. Вероятно, избыточное содержание АЛ и ФК в составе пленки способствует образованию материала с плотной структурой и низкой эластичностью, что делает его хрупким. Оптимальной следует признать концентрацию ПС 1 масс. %, поскольку полученные пленки обладают более прочной структурой и достаточной эластичностью.

На рис. 2 представлены результаты измерения деформационно-прочностных характеристик исследуемых пленок, полученные при варьировании количественного содержания хлорида кальция в реакционной смеси с концентрацией ПС 1 масс. % и $Z = 0,7$.

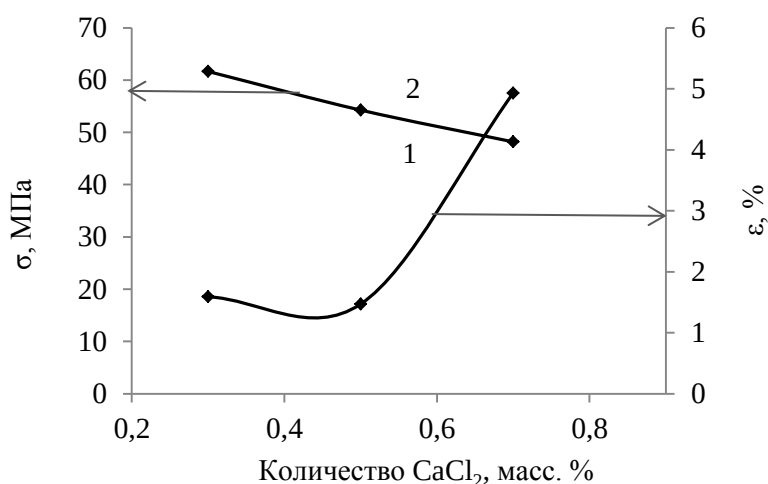


Рис. 2. Прочность на разрыв (1) и относительное удлинение (2) пленочных материалов, полученных при различном содержании хлорида кальция в реакционной смеси

Уменьшение количества хлорида кальция от 0,7 до 0,3 масс. % в композиции приводит к увеличению показателя прочности от 48,18 до 61,65 МПа. При этом снижается способность пленочного материала к удлинению. Образцы, которые обладали наибольшим показателем прочности и наименьшим удлинением были достаточно хрупкими, что может

быть связано с плотной структурой, вызванной поперечными связями между остатками G в макромолекуле АЛ и Ca^{2+} . Концентрация CaCl_2 в реакционной смеси менее 0,3 масс.% приводила в процессе сушки к появлению трещин пленочного материала из-за недостаточного количества сшивающего агента. Таким образом, количество сшивающего агента в реакционной смеси оказывает значительное воздействие на механические свойства получаемых пленок. Ионы кальция, присутствующие в растворе в виде соли с концентрацией 0,7 масс. % лучше сшиваются с АЛ в матрице пленок, обеспечивая высокую прочность и эластичность материала.

На рисунке 3 представлены результаты измерения деформационно-прочностных характеристик пленок, полученных при различном соотношении ПС Z в реакционной смеси при концентрации АЛ и ФК – 1 масс. % и содержании CaCl_2 – 0,7 масс.%.

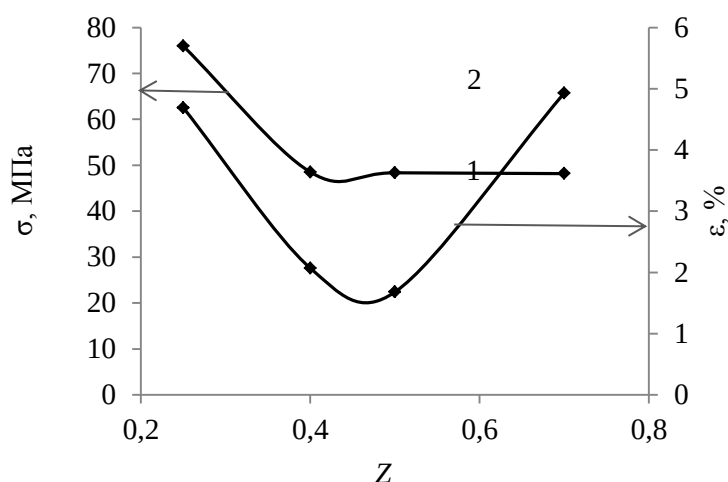


Рис. 3. Прочность на разрыв (1) и относительное удлинение (2) пленочных материалов, полученных при различном соотношении полисахаридов в реакционной смеси

Полученные результаты показывают, что пленочный материал при соотношении ПС $Z = 0,25$ отличается более высокой прочностью на разрыв (75,95 МПа), при этом обладая достаточно высоким показателем удлинения (4,69 %). Повышение количества ФК в растворе существенно снижает как прочность плёнки, так и её способность к удлинению. Плёнки с более высоким содержанием АЛ в растворе демонстрируют повышенную прочность на разрыв и хорошую эластичность, что подтверждается литературными данными [2] и результатами эксперимента.

Таким образом, пленки, полученные на основе интерполимерного комплекса АЛ-ФК с содержанием ПС 1 масс. % и соотношением $Z = 0,25$, с добавлением 0,7 масс. % хлорида кальция в качестве сшивающего агента,

обладают наилучшими деформационно-прочностными характеристиками. Проведена оценка антимикробной активности пленочного материала с оптимальными деформационно-прочностными свойствами. Исследованные полимерные плёнки продемонстрировали высокую антибактериальную активность как в отношении грамположительных (*Bacillus subtilis*), так и в отношении грамотрицательных бактерий (*Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus mirabilis* и *Escherichia coli*), зоны ингибирования которых составили от 22 до 29 мм, что свидетельствует о высокой чувствительности бактерий к разработанным материалам. Это позволяет использовать их в качестве упаковочного материала для продуктов с ограниченным сроком годности в пищевой промышленности.

Список литературы

1. Goma M., Fawzy M.A., Hifney A.F., Abdel-Gawad K.M. Use of the brown seaweed *Sargassum latifolium* in the design of alginate-fucoidan based films with natural antioxidant properties and kinetic modeling of moisture sorption and polyphenolic release // Food Hydrocoll. 2018. V. 82. P. 64–72.
2. James K., Long H., O'Hara I., Williams B., Moghaddam L. Bio-based film development: Harnessing alginate and fucoidan extracted from *Ascophyllum nodosum* with glycerol and choline chloride-based solvent // Food Hydrocoll. 2024. V. 153. Article number: 110013.
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 // Macromol. Res. 2015. V. 23. P. 1059–1067.
4. Brovko O., Palamarchuk I., Gorshkova N., Bogolitsyn K. Physicochemical properties and compatibility of sodium alginate and fucoidan solutions // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 243. Article number: 125309.
5. Tabassum Z., Girdhar M., Malik T., Kumar A., Mohan A. Advancing sustainability: a novel biopolymer-based degradable nanoclay composite film for next-generation packaging // Mater. Adv. 2024. V. 5. Issue. 20. P. 8060–8073.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСХОДА ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО АДСОРБЕНТА НА СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНО-ГИДРОГЕЛЕВОГО КОМПОЗИТА

Т.О. Лунева¹, В.К. Дубовый¹, С.В. Савилов²

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

В работе исследованы целлюлозно-гидрогелевые композиты (ЦГГ-композиты) на основе сульфатной хвойной (СХБЦ, 16 °ШР) и лиственной (СЛБЦ, 15 °ШР) бленной целлюлозы с добавлением полиакриламидного гидрогеля. Целью исследования являлась оптимизация расхода гидрогеля (1–10 % от массы волокна) для достижения баланса между сорбционной ёмкостью (≥ 12 г/г) и механической прочностью композитов.

STUDY OF POLYACRYLAMIDE ADSORBENT CONSUMPTION EFFECT ON CELLULOSE-HYDROGEL COMPOSITE PROPERTIES

T.O. Luneva¹, V.K. Dubovy¹, S.V. Savilov²

¹Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

The work investigates cellulose-hydrogel composites (CHC) based on sulfate bleached softwood (SBS, 16°SR) and hardwood (SBHC, 15°SR) cellulose with polyacrylamide hydrogel addition. The study aimed to optimize hydrogel content (1-10% of fiber mass) to achieve a balance between absorption capacity (≥ 12 g/g) and mechanical strength of composites.

Разработка высокоэффективных сорбционных материалов на основе целлюлозно-гидрогелевых композитов (ЦГГ-композитов) представляет, как значительный экологический и промышленный интерес, так и потребность импортозамещения. Полиакриламидные адсорбенты демонстрируют исключительную гидрофильность и стабильность, однако подбор их расхода в композитах требует тщательного изучения для достижения оптимального баланса функциональных характеристик. Значительная разница в себестоимости гидрогеля и целлюлозы дополнительно подчеркивает важность оптимизации расхода адсорбента.

В данном исследовании была установлена зависимость между расходом полиакриламидного адсорбента и ключевыми физико-механическими свойствами композита, что углубляет понимание структурообразования в гибридных гидрогелевых системах.

Для поведения исследования было изготовлено два вида композита, на основе 100 % сульфатной хвойной беленой целлюлозы со степенью помола (СП) 16 °ШР, и 100 % сульфатной лиственной беленой целлюлозы с СП 15 °ШР.

Структурно-морфологические, физико-химические, физико-механические и сорбционные свойства бумаги и ЦГГ-композитов исследовали согласно методикам [1-2].

Ключевым технологическим фактором, определяющим свойства конечного материала, является процесс размола целлюлозы, который вызывает два основных эффекта - укорочение волокон (поперечная рубка) и фибриллирование поверхности (продольное расщепление на микрофибриллы). Данные структурные изменения приводят к увеличению удельной поверхности волокон, что повышает механическую прочность (за счет увеличения контакта между фибриллированными волокнами) и сорбционную емкость (за счет увеличения пористости фибриллированной структуры и усиления гигроскопичности).

Гидрогель представлял собой сополимер акриловой кислоты и акриламида, на основе [3] определялись следующие характеристики:

- массовая доля нелетучих веществ, %, не менее – 87;
- равновесное водопоглощение в дистиллированной воде, г/г, не менее – 400;
- массовая доля растворимой части, %, не более – 20;
- массовая доля остаточного акриламида, % – менее 0,1;
- массовая доля остаточной акриловой кислоты, % – менее 0,1;
- внешний вид – белые опалесцирующие гранулы;
- гранулометрический состав, мкм – 200-400.

Химической основой гидрогеля является сополимерный материал, синтезированный из акриламида $\text{CN}_2=\text{CHCONH}_2$ и полиакрилатов натрия $[-\text{CH}_2-\text{CHCO}_2\text{Na}-]_n$. В водной среде образуют полиэлектролит, в водной среде данный сополимер образует полиэлектролит, чей электростатический баланс между отрицательно заряженными карбоксильными группами и положительно заряженными амидными группами регулируется их стехиометрическим соотношением. Материал демонстрирует высокую водопоглощающую способность, величина которой преимущественно зависит от концентрации ионов Na^+ . Как полиакриламид, так и полиакрилаты проявляют выраженные адгезионные свойства в водных системах, что было учтено при исследовании композитного материала [4].

Образующаяся в водной среде гидрофильная поверхность гидрогеля эффективно взаимодействует с гидрофильными целлюлозными волокнами. Данное взаимодействие лежит в основе технологии производства ЦГГ-композитов по бумагоделательной методике, где используется водно-волокнистая суспензия («бумажная масса»). Внесение гидрогеля в структуру бумаги с относительно равномерным распределением частиц гидрогеля по объему отливаемого листа возможно в виде водной суспензии.

Массу воздушно-сухого гидрогеля 5 г добавляют в стеклянный стакан, с 2000 мл воды при перемешивании погружной мешалкой (1500 об/мин). Перемешивание ведут в течении 10 минут до образования однородной суспензии, концентрацией 0,25 %. Расчётное количество суспензии добавляют в бумажную массу перед отливом ЦГГ-композита. Массу перемешивают в течении 5 минут и отливают ЦГГ-композит. Сушку образцов ЦГГ-композит проводят под вакуумом при 95-98 °С до сухости 7-8 %.

Изучено влияние расхода гидрогеля на физико-механические свойства и сорбционную способность ЦГГ-композита. В табл. 1 представлены результаты исследования влияния расхода гидрогеля на свойства ЦГГ-композита при СП СХБЦ 16 °ШР.

Таблица 1. Влияние расхода гидрогеля на физико-механические показатели и впитываемость ЦГ-Композита из сульфатной беленой хвойной целлюлозы, массой 100 г/м², при степени помола целлюлозы (СП) 16 °ШР

Расход гидрогеля, %	Впитываемость, г Н ₂ О/г композита	Прочность, Н	Толщина, мм	Плотность, г/см ³
0	4	36,6	0,18	0,55
1,0	10	28,3	0,19	0,53
2,5	11	26,2	0,20	0,50
5,0	12	22,5	0,21	0,48
10,0	13	19,4	0,21	0,48

Исследованы следующие расходы гидрогеля: 1,0; 2,5; 5,0; и 10,0% от массы абсолютно сухого волокна (м.а.с.в.). Основным критерием эффективности служила впитывающая способность материала, в соответствии с требованиями к медицинским и гигиеническим материалам, она должна составлять не менее 12 г/г.

Из табл. 1 видно, что увеличение расхода гидрогеля повышает впитываемость композита. Требуемая впитываемость воды достигается при

расходе гидрогеля 5,0 %. Отметим, что увеличение расхода гидрогеля увеличивает среднюю толщину образца и понижает его плотность. Это положительное изменение свойств, так как повышается пористость материала и его впитываемость. Объясняется наблюдаемая зависимость значительным набуханием гидрогеля в водной среде и увеличением объема частиц.

Увеличение расхода гидрогеля снижает разрывную прочность композита. Так, из табл. 1 видно, что доля добавленного гидрогеля в 10 % снижает прочность на 17,2 Н. Что составляет 1,72 Н на каждый процент добавленного гидрогеля. Это значительное понижение прочности ЦГ-Композита. Объясняется данное явление тем, что частицы гидрогеля в данном конкретном варианте применения выполняют функцию инертного наполнителя. При этом, малые доли гидрогеля, ограниченно набухая до значительных объемов, препятствуют сближению поверхностей волокон и уменьшают плотность межволоконных связей.

Говоря о конкретном варианте применения гидрогеля, подразумевается его сравнительно быстрый контакт с водой, в пределах 10-15 мин. Это время определено опытным путем и обеспечивает значительное, но не предельное водопоглощение и набухание с отсутствием видимого поверхностного гидролиза и взаимной реакции полимера и целлюлозы. Гидролиз ожидаемо должен компенсировать потерю прочности за счет дополнительных когезионных сил связи.

В качестве коротковолокнистого полуфабриката была использована сульфатная листовенная беленая целлюлоза (СП 15 °ШР). Сульфатная листовенная беленая целлюлоза по своим структурно-морфологическим свойствам значительно отличается от сульфатной хвойной беленой целлюлозы. Элементарные анатомические единицы – клетки по размерам в листовенной древесине, примерно, в 1,5-2,0 раза меньше, чем в хвойной древесине. При получении целлюлозы сульфатным способом клетки частично разрушаются, углеводная часть деполимеризуется. В итоге, степень полимеризации целлюлозы и длина волокна уменьшаются.

С другой стороны, морфологические единицы листовенной древесины – клетки, представлены значительно большим видовым и размерным разнообразием. При формировании целлюлозных материалов, образуются менее прочные, но более объемные (пухлые) листы. Это обстоятельство может существенно влиять на производство и свойства ЦГ-Композитов. Поэтому исследования важны. Степень помола 15 °ШР, которую имела техническая целлюлоза, сравнима с сульфатной целлюлозой – 16 °ШР. Эта разница в пределах ошибки опыта. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Результаты, табл. 2, свидетельствуют, что впитываемость бумаги из лиственной целлюлозы без добавления гидрогеля выше 5 г/г, против 4 г/г для хвойной целлюлозы. Прочность, также, ниже – 34,2 Н, против 36,6 Н.

При добавлении гидрогеля, ЦГГ-композит отличается повышенной впитываемостью воды, несколько большей толщиной и меньшей плотностью.

Полученные закономерности подтверждают вышеуказанные ожидания и показывают, что ЦГГ-композит может производиться из сульфатной беленой лиственной целлюлозы наравне с сульфатной хвойной целлюлозой.

Отличительным результатом для ЦГГ-композита из лиственной целлюлозы является высокая впитываемость воды – до 18 % г/г, при расходе гидрогеля 10 % от массы целлюлозы. Для сульфатной хвойной целлюлозы впитываемость при прочих равных условиях составляет 13 г/г.

Таблица 2. Исследование влияния расхода гидрогеля на свойства целлюлозно-гидрогелевого композита массой 100 г/м² на основе сульфатной лиственной беленой целлюлозы (СП 15 °ШР)

Расход гидрогеля, %	Впитываемость, г Н ₂ O /г	Разрывная прочность, Н	Толщина, мм	Плотность, г/см ³
0	5	34,2	0,17	0,58
1,5	11	27,1	0,18	0,55
2,5	12	24,3	0,19	0,53
5,0	13	20,8	0,21	0,48
10,0	18	18,3	0,22	0,45

Значимым результатом данного эксперимента является целесообразность применения для получения ЦГГ-композита сульфатной беленой лиственной целлюлозы. Получаемый продукт ожидается качественно лучше и экономически эффективнее.

Как показано в выполненном исследовании, ЦГГ-композит, изготовленный из сульфатной хвойной и сульфатной лиственной целлюлозы отличается свойствами. При этом, его изготовление возможно, как из одного вида, так и обоих видов целлюлозы. Учитывая разные свойства целлюлозы и их отпускную цену, представлялось важным исследовать влияние композиции по волокну на свойства ЦГГ-композита. Результаты представлены в табл. 3.

При изготовлении ЦГГ-композита добавки гидрогеля составили 5 % от массы целлюлозы. Композит отливался массой 100 г/м².

Как видно из табл. 3, при одинаковом расходе гидрогеля, без его добавления впитываемость воды примерно одинаковая (12-13 г/г). Разные соотношения сульфатной и сульфитной целлюлозы существенно повышают впитываемость. Добавки лиственной целлюлозы 50-70 % к массе хвойной целлюлозы позволяют получить ЦГГ-композит с повышенной впитываемостью воды – до 16 г/г. Этот результат представляется лучшим из уже рассмотренных вариантов.

Таблица 3. Влияние композиции по волокну на свойства целлюлозногидрогелевого композита массой 100 г/м² (расход гидрогеля 5 %)

Расход волокна, %		Впитываемость, г Н ₂ O /г	Разрывная прочность, Н	Толщина, мм	Плотность, г/см ³
СХБ	СЛБ				
100	0	12	22,5	0,21	0,48
70	30	15	22,0	0,21	0,48
50	50	16	21,3	0,20	0,50
30	70	16	21,1	0,21	0,48
0	100	13	20,8	0,21	0,48

На основании полученных результатов исследования можно сделать вывод, что для производства ЦГГ-композита предпочтительнее использовать композиции сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы в соотношении 50 : 50...30 : 70 %. Потребительские свойства и экономическая составляющая полученных ЦГГ-композитов будут приемлемыми для промышленного производства.

Список литературы

1. Дубовый В.К., Гурьев А.В., Казаков Я.В., Комаров В.И., Коновалова Г.Н., Смолин А.С., Хованский В.В. Лабораторный практикум по технологии бумаги и картона. Учеб. Пособие. СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2006. 230 с.
2. Приборы для контроля качества целлюлозы, бумаги, картона. Каталог 2017. ООО «Сигма Микрон», Санкт-Петербург, 2017. 43 с.
3. ГОСТ ИСО 171901-112019 Методы испытаний для определения характеристик абсорбирующих материалов на полимерной основе.
4. Ковернинский И.Н., Комаров В.И., Третьяков С.И., Богданович Н.И., Соколов О.М., Кутакова Н.А., Селянина Л.И., Дьякова Е.В. Комплексная химическая переработка древесины: учебник для вузов: под ред. проф. И.Н.Ковернинского. 3-е изд., испр. И доп. Архангельск: Изд-во Арх. гос. техн. ун-та, 2006. 374 с.

ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛАКРИЛАТА И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАК СОРБЕНТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.А. Петрова, А.С. Мясищева, В.А. Липин, А.Н. Евдокимов

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия

Исследована сорбционная способность полимера на основе глицидилакрилата и карбоксиметилцеллюлозы по отношению к ионам тяжелых металлов Cu^{2+} и Ni^{2+} . Установлено, что сорбция достоверно описывается моделью Ленгмюра, а сам процесс носит физический характер. Введение Cu(II) повышает термостабильность полученного полимера на основе глицидилакрилата и карбоксиметилцеллюлозы.

POLYMER BASED ON GLYCIDYL ACRYLATE AND CARBOXYMETHYL CELLULOSE AS A SORBENT OF HEAVY METAL IONS

Yu.A. Petrova, A.S. Myasishcheva, V.A. Lipin, A.N. Evdokimov

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia

The sorption capacity of a polymer based on glycidyl acrylate and carboxymethyl cellulose with respect to heavy metal ions Cu^{2+} and Ni^{2+} was studied. It was found that sorption is reliably described by the Langmuir model, and the process itself is of a physical nature. The introduction of Cu(II) increases the thermal stability of the resulting polymer based on glycidyl acrylate and carboxymethyl cellulose.

Антропогенная деятельность, такая как добыча полезных ископаемых, переработка нефти и производство химических реагентов, включая лакокрасочные материалы, сопровождается сбросом и выбросами в окружающую среду больших количеств токсичных и опасных химических веществ, что приводит к загрязнению окружающей среды. Подобная деятельность представляет собой угрозу как для здоровья человека, так и для экосистем.

Очистка промышленных стоков от загрязняющих веществ является одной из приоритетных задач любого современного производства. Традиционные методы очистки сточных вод, включая коагуляцию, флотацию, фильтрацию, как правило, сопряжено с высокой энергоемкостью, значительными эксплуатационными расходами и ограниченной способностью удалять определенные загрязняющие вещества, включая органические красители и тяжелые металлы.

Для очистки бытовых, сельскохозяйственных и промышленных стоков требуются экологически чистые, простые в использовании и эффективные технологии. Среди них адсорбция является наиболее перспективной из-за ее универсальности, низких энергетических затрат, возможности вторичной переработки и результативности.

Современные методы очистки сточных вод включают мембранные процессы, синтетические полимерные сорбенты и наноматериалы с высокой эффективностью, но часто эти методы связаны с такими проблемами, как биоразлагаемость сорбентов и их стоимость. В связи с этим растет интерес к использованию природных материалов, таких как целлюлоза и ее производных в качестве основы для создания экологически чистых сорбентов. Целлюлоза, благодаря своей доступности, низкой стоимости и возможности модификации, является перспективным материалом для разработки эффективных и устойчивых материалов, используемых в технологиях очистки. Функционализация целлюлозы позволяет существенно повысить ее адсорбционные свойства, обеспечив селективное удаление загрязняющих веществ, в том числе тяжелых металлов, красителей и органических соединений.

Целлюлоза является биоразлагаемым материалом, что снижает экологические риски при ее утилизации, а сорбенты на ее основе являются перспективными материалами для использования в очистке сточных вод и почв. Другим важным преимуществом целлюлозных сорбентов является их способность к регенерации. Целлюлозные сорбенты могут быть использованы многократно, что существенно снижает их эксплуатационные расходы и делает их экономически выгодными для широкого промышленного использования. Таким образом, целлюлоза является уникальным материалом для создания сорбентов благодаря своей доступности, экологичности, пористости и механической прочности. Эти свойства позволяют ей эффективно сорбировать широкий спектр загрязняющих веществ, что делает ее перспективной для использования в экологических технологиях очистки воды, воздуха и сточных вод.

Модификация сорбентов на основе целлюлозы может улучшить и адаптировать их сорбционную способность и селективность по отношению к определенным катионам токсичных металлов, а также их надежность, что позволяет проводить восстановление, регенерацию и повторное использование. Кроме того, широкая доступность целлюлозы в природе повышает экономическую эффективность и снижает воздействие на окружающую среду при разработке новых адсорбционных материалов.

Карбоксиметилирование является одним из распространенных и универсальных методов химической модификации, используемых для улучшения физико-химических свойств адсорбентов на основе полисахаридов. Присутствие карбоксиметильных групп, распределенных вдоль полисахаридной цепи, придает ей повышенную реакционную способность и растворимость в воде. Карбоксиметилполисахариды, как правило, обладают более высокой адсорбционной способностью для тяжелых металлов, чем их немодифицированные формы [1-3].

Целью данной работы является получение композиционного материала на основе глицидилакрилата и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и изучение возможности его использования в качестве сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов.

Глицидилакрилат (ГА) синтезировали взаимодействием акриловой кислоты с эпихлоргидрином в присутствии хлорида тетраметиламмония [4].

Для получения эфира полисахарида смешивали глицидилакрилат с карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ) в среде диметилформамида в присутствии азобисизобутиронитрила [5]. Конечный продукт анализировали методом ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Полученный полимер обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам Cu^{2+} и Ni^{2+} . Установлено, что сорбция двухвалентных металлов описывается моделью Ленгмюра и имеет физический характер. Рассчитанные значения R_L показывают, что условия для сорбции являются благоприятными, а сам процесс обратимым. Полученные данные кинетики сорбции достоверно описываются моделью псевдо-первого порядка.

Изменение свободной энергии Гиббса сорбции (ΔG) (табл. 2), определяли с помощью уравнения 1.

$$\Delta G = - RT \ln K_L \quad , \quad (1)$$

где K_L – константа Ленгмюра

Таблица 1. Термодинамический параметр ΔG сорбции полимером на основе глицидилакрилата и КМЦ

Сорбированные ионы металлов	K_L	ΔG , Дж/моль
Cu^{2+}	3,84	-3331,9
Ni^{2+}	10,25	-5763,2

Отрицательные значения ΔG , указывают на то, что процесс сорбции ионов металлов является самопроизвольным.

На основании полученных термограмм была рассчитана энергия активации (E_a) разложения полимеров и их комплексов с Cu(II) для каждой ступени (табл. 2).

Таблица 2. Значения энергии активации разложения полимера и его комплекса с Cu(II)

№ ступени	E_a , кДж/моль	
	Полимер ГА-КМЦ	Комплекс на основе ГА-КМЦ и Cu(II)
1	57,4	58,4
2	34,0	123,9
3	29,4	76,6
4	–	84,2

E_a термоокислительной деструкции повышается у полимерного комплекса с Cu(II) по сравнению с исходным полимером. Это свидетельствует о том, что ионы Cu^{2+} в структуре полимеров повышают их стабильность к термоокислительной деградации.

Список литературы

1. Musarurwa H., Tavengwa N.T. Application of carboxymethyl polysaccharides as bio-sorbents for the sequestration of heavy metals in aquatic environments // Carbohydrate Polymers. 2020. Vol. 237. N. 1. P. 116–142.
2. Mahdaoui A.E., Radi S., Elidrissi A., Faustino M.A.F., Neves M.G.P.M.S., Moura N.M.M. Progress in the modification of cellulose-based adsorbents for the removal of toxic heavy metal ions // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2024. Vol. 12. N. 5. P. 113870. DOI: 10.1016/j.jece.2024.113870.
3. Darmenbayeva A., Rajasekharan R., Massalimova B., Bektenov N., Taubayeva R., Bazarbaeva K., Kurmanaliev M., Mukazhanova Z., Nurlybayeva A., Bulekbayeva K., Kabylbekova A., Ungarbayeva A. Cellulose-Based Sorbents: A Comprehensive Review of Current Advances in Water Remediation and Future Prospects // Molecules. 2024. Vol. 29. N. 24. P. 5969. DOI: 10.3390/molecules29245969.
4. Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Липин В.А., Петрова Ю.А. Амнирование полиглицидилакрилата // Бутлеров. сооб. 2023. Т. 76. № 12. С. 167–170. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-12-167.
5. Патент РФ, № 2840766 Способ получения сложного эфира. Липин В.А., Евдокимов А.Н., Петрова Ю.А., дата регистрации 28.05.2025. Бюл. №16.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ЦКМ ДЛЯ УПАКОВКИ

С.И. Слепцова, К.В. Драгунов, Л.Г. Махотина, Н.П. Мидуков

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

В работе рассматривается использование аддитивных технологии при производстве целлюлозных композиционных материалов для упаковки. Показана возможность нанесения полилактидного покрытия при помощи 3D печати. Изучены физико-механические, барьерные свойства образцов ЦКМ и способность их к биоразложению.

USE OF ADDITIVE TECHNOLOGIES IN THE PRODUCTION OF BIODEGRADABLE CMC FOR PACKAGING

S.I. Sleptsova, K.V. Dragunov, L.G. Makhotina, N.P. Midukov

St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia

The article discusses the use of additive technologies, namely 3D printing, in the production of cellulose composite materials for packaging. The physical-mechanical and barrier properties of the samples have been studied, as well as their ability to biodegrade.

Введение

Рынок кондитерских изделий в Российской Федерации является одним из самых успешных отраслей пищевой промышленности. В 2024 году он уступал темпом роста только рынку кондитерских изделий США. В связи с этим кондитерская отрасль испытывает большие потребности в упаковке. Как и любая пищевая упаковка, она должна быть безопасной, обладать высокими барьерными свойствами, должна быть прочной, чтобы защитить продукцию от механических воздействий. Кондитерская продукция часто используется как элемент подарочных, праздничных наборов, поэтому для её упаковки особенно важным является эстетическая составляющая.

На современном рынке России для упаковки кондитерских изделий используют три вида материалов: крупные компании предпочитают широкий спектр полимерных плёнок из-за их дешевизны, высоких барьерных и печатных свойств, удобства термического запаивания упаковки. Очевидным минусом этого вида упаковки является неэкологичность. Основные применяемые для плёнок полимеры: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид – все они крайне долго разлагаются в почве, теряют многие потребительские свойства даже при однократной переработке, а на территории России и вовсе почти не перерабатываются [1].

Полимерная упаковка, особенно одноразовая, стала серьёзной экологической проблемой из-за длительного периода разложения и токсичных выделений при деградации. Традиционные методы утилизации – захоронение, сжигание и пиролиз не решают проблему загрязнения окружающей среды. В качестве решения данной проблемы разрабатываются биоразлагаемые полимеры, способные разлагаться до безопасных компонентов под действием микроорганизмов и природных факторов. Идея упаковки, которая выполняет свою задачу, а потом исчезает, весьма привлекательна [2].

Пекарни, кафе и кондитерские, относящиеся к малому бизнесу, предпочитают упаковку из бумаги и картона. Эти материалы отлично подвергаются компостированию и переработке, однако в виду своей низкой жиростойкости и негерметичности не способны сохранять свойства пищевого продукта в течение длительного времени. Затраты на дорогостоящую качественную упаковку становятся для них экономической проблемой. Появляется запрос на качественный материал способный сохранить продукцию, с низкой себестоимостью, который при этом будет обладать возможностью создания биоразлагаемой упаковки с высокими эстетическими свойствами.

В качестве решения такой задачи в работе предлагается внедрение кондитерской упаковки на основе мелованного картона с покрытием из биоразлагаемого полимера молочной кислоты, нанесённого при помощи аддитивных технологий.

Картон является доступным и экологичным материалом, который уже используется для упаковки малыми кондитерскими, кафе и пекарнями. Полимер молочной кислоты, также известный как полилактид, является термопластичным биоразлагаемым полимером, обеспечивающим нанесение покрытия с высокой прочностью и влаго-, жиростойкостью, безопасным для контакта с пищей [3]. Это позволит повысить барьерные свойства картонной упаковки без сложностей для применения с пищевыми продуктами и утилизации.

Выбор метода нанесения полимера при помощи аддитивных технологий (3D-печати) обусловлен двумя факторами: во-первых, нанесение полимерного слоя в точке реализации продукции значительно снизит себестоимость упаковочного материала – в наше время 3d принтеры стали достаточно доступными, чтобы окупить себя менее чем за год активного применения; во-вторых, можно будет создавать элитную, праздничную единичную упаковку в течение 15-30 минут по желанию заказчика. Благодаря местному нанесению полимера, производитель может использовать

один и тот же закупаемый картон для производства упаковок обоих типов, выбирая наносить полимер, создавая единичный элитный дизайн или нет.

Методическая часть

Образцы целлюлозного композиционного материала (ЦКМ) изготовлены при помощи широкоформатного 3D-принтера SovolSV04. Технология основана на нанесении расплава полимера методом FDM-печати на картон-основу. В качестве основы использовали коробочный мелованный картон массой 265 г/м^2 . Для нанесения покрытия – полилактид в виде прозрачной нити (Компания PlastiQ) номинальным диаметром 1,75 мм. Для получения образцов с различной массой покрытия изменяли диаметр и подъем сопла экструдера над рабочей поверхностью.

Экспериментальная часть

В табл. 1 представлены результаты влияния массы покрытия на физико-механические свойства ЦКМ.

Таблица 1. Физико-механические свойства образцов ЦКМ

Свойства	Образцы ЦКМ				
Масса м^2 , г	265	271	283	287	726
Масса покрытия, г	0	6	18	22	460
Разрушающее усилие, Н	460	460	450	440	более 500
Разрывная длина, км	12	10	11	10	более 16
Модуль эластичности, Н/мм ²	7127	7614	8748	8117	более 8600
Соппротивление раздиранию, мН	2500	2400	2711	2785	6000

Анализ полученных данных показал, что покрытие из полилактида массой 6-22 г незначительно влияет на прочностные свойства, лишь пластифицируя картон-основу, о чем свидетельствует повышение модуля эластичности. В ЦКМ с покрытием 460 г за прочностные свойства в основном отвечает полилактид.

Барьерные свойства ЦКМ особенно важны для упаковочных материалов, используемых для пищевых продуктов, так как они предотвращают проникновение влаги, газов и жиров, обеспечивая сохранность продукции.

Барьерные свойства ЦКМ тесно связаны с капиллярно-пористой структурой и гигроскопическими характеристиками. Гигроскопичность целлюлозных материалов, обусловленная наличием гидроксильных групп и капилляров в волокнах, влияет на их способность впитывать и удерживать влагу. Полимерные покрытия позволяют оптимизировать барьерные функции в зависимости от назначения ЦКМ [4].

Барьерные свойства полученных ЦКМ приведены в табл. 2. Анализ полученных данных показало, что воздухопроницаемость и впитываемость при одностороннем смачивании снижаются с увеличением массы покрытия, что говорит об увеличении барьерных свойств материала. Изменение диаметра масляно-красочного пятна позволяет судить о скорости пропитки материала маслом и жиром, что особенно важно для упаковки кондитерских изделий.

Исследование показало, что с увеличением массы покрытия диаметр масляно-красочного пятна уменьшается. Из этого можно сделать вывод о том, что покрытие из полилактида увеличивает жиростойкость материала.

Таблица 2. Барьерные свойства образцов ЦКМ

Свойства	Образцы ЦКМ				
Масса м ² образца, г	265	271	283	287	726
Масса покрытия из полилактида, г	0	6	18	22	461
Воздухопроницаемость по Бендсену, мл/мин	210	199	172	163	0
Впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб ₆₀), г/м ²	43	15	14	13	0
Диаметр масляно-красочного пятна (IGT), мм	17	14	14	12	не впитывается

Нанесение полилактидного покрытия на картон при помощи аддитивных технологий приводит к увеличению барьерных свойств по отношению к влаге и жирным веществам вследствие гидрофобизации капиллярно-пористой структуры картона, что существенно ограничивает проникновение указанных веществ в волокнистую матрицу.

Способность полилактида к биоразложению представляет значительный интерес для упаковочной промышленности, поскольку этот материал сочетает функциональность традиционных полимеров с экологической безопасностью. Для изучения процесса биоразложения было произведено захоронение образцов ЦКМ с массой покрытия 6 г и 461 г в почве (рис. 1). Значения потери массы образцов после почвенного воздействия длительностью 20, 40 и 60 дней приведены в табл. 3.

Из результатов, представленных в таблице видно, что образец с небольшой массой покрытия из полилактида в земле разложился на 77 %, в то время как образец ЦКМ с массой покрытия 460 г сохранил более 70 % от исходной массы. При визуальной оценке образцов (рис. 1) становится

очевидно, что в ходе захоронения почти незатронутым оказался как раз слой полимера.

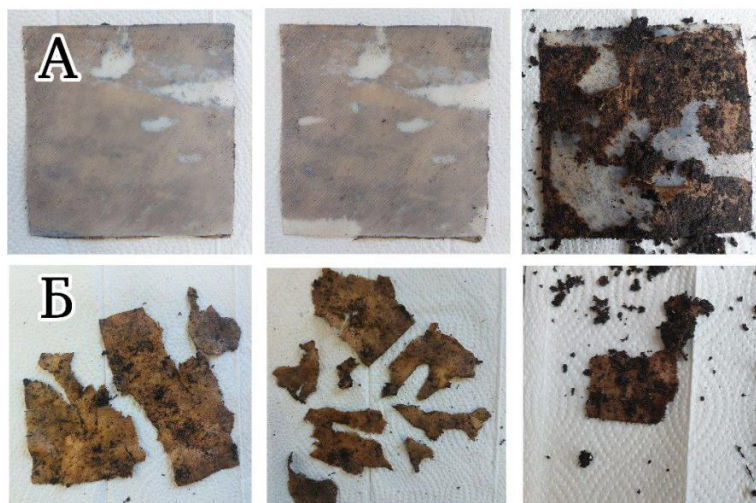


Рис. 1. Результаты почвенного воздействия на образцы ЦКМ:
 А – с массой покрытия 6 г; Б – с массой покрытия 461 г

Таблица 3. Изменение массы образцов ЦКМ после почвенного воздействия

Длительность почвенного воздействия, дни	Масса образцов ЦКМ площадью 1 дм ² , г			
	ЦКМ с покрытием массой 6 г	Потеря массы, %	ЦКМ с покрытием массой 461 г	Потеря массы, %
0	2,71	–	7,26	–
20	2,27	16	6,46	11
40	1,18	57	6,17	15
60	0,62	77	5,8	20

Для гидролиза необходим доступ влаги, который обеспечивался регулярным водным орошением ёмкостей для захоронения. Однако для разрушения продуктов гидролиза необходимы специфический температурный интервал (50-60 °С), доступ кислорода и наличие развитых культур микроорганизмов. При осуществлении захоронения поддерживалась температура около 23 °С. Недостаточная температура и отсутствие микроорганизмов помешало формированию корректных условий компостирования, что воспрепятствовало разрушению слоя полилактида большой массы и не воспрепятствовало разрушению тонкого слоя полилактида.

Выводы

Разработана технология нанесения покрытия из полилактида при помощи 3D печати. Изучены физико-механические, барьерные свойства образцов ЦКМ и способность их к биоразложению.

Показано, что нанесение полилактидного покрытия массой 5-20 г при помощи аддитивных технологий обеспечивает коробочному картону газо-, водо-, жиростокость при сохранении высоких физико-механических и прочностных свойств.

Полученные экспериментальные данные служат основанием для перспективных исследований в области использования аддитивных технологий при создании биоразлагаемых целлюлозных композитов.

Список литературы

1. Дубовицкая Е. А. Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы // Прогрессивные технологии развития. 2013. № 11. С. 21–23.
2. Ханлон Дж., Келси Р., Фарсинио Х. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение. СПб.: Профессия, 2004. 672 с.
3. Филипович Т.А. Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы – альтернатива традиционным полимерам // Здоровье и окружающая среда. 2011. № 19. С. 156–162.
4. Жидко Т.В. и др. Композиционные материалы на основе полилактида для производства биоразлагаемой упаковки // В сб. «Минск – Шанхай – Чанчунь: стратегия прорывного сотрудничества»: матер. научно-практич. конфер. Минск: БНТУ, 2022. С. 119–121.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ МАЛОЛИКВИДНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Е.И. Симонова, В.В. Зайцев, В.К.Дубовый

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия

Низкотемпературная щелочная обработка является перспективным способом получения волокнистых полуфабрикатов из малоликвидного растительного сырья. Полученные волокнистые полуфабрикаты рекомендуется применять в композиции таро-упаковочных видов бумаги и картона.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF LOW-TEMPERATURE ALKALI TREATMENT TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE PROPERTIES OF FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM LOW-LIQUID PLANT RAW MATERIALS

E.I. Simonova, V.V. Zaitsev, V.K.Dubovy

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia

Low-temperature alkaline treatment is a promising method for obtaining fibrous semi-finished products from low-liquid plant raw materials. The obtained fibrous semi-finished products are recommended for use in the composition of packaging types of paper and cardboard.

Целлюлозно-бумажная промышленность является приоритетным направлением развития лесопромышленного комплекса РФ [1]. Переработка малоликвидного недревесного сырья позволит расширить сырьевую базу ЦБП. Свойства волокнистых полуфабрикатов и продукции из них зависят от технологических параметров и методов их получения.

Цель работы заключается в определении технологических параметров низкотемпературной щелочной обработки, на свойства волокнистых полуфабрикатов из недревесного растительного сырья.

Объектами исследования являлись: солома хлебных злаков (пшеница), льна и технической конопли. Компонентный состав недревесного растительного сырья представлен в табл. 1.

Из данных представленных в таблице, можно отметить, что наибольший процент целлюлозы содержится в соломе технической конопли, солома пшеницы содержит наименьшее количество целлюлозы из рассматриваемых видов сырья. Содержание лигнина в недревесном расте-

тельном сырье сопоставимо с лиственными породами древесины [3]. Отличительной особенностью соломы пшеницы можно назвать высокий показатель зольности, это может быть обусловлено условиями и местом произрастания.

Таблица 1. Компонентный состав недревесного растительного сырья

Показатель	солома технической конопли	солома льна	солома пшеницы
Содержание целлюлозы, % [2]	54,3	46,9	43,3
Содержание лигнина, % (ГОСТ 11960)	23,1	16,4	21,6
Содержание веществ, растворимых в органических растворителях, % (ГОСТ 6841)	1,8	1,9	2,9
Зольность, % (ГОСТ 18461)	0,6	0,3	12,8

Компонентный состав недревесного растительного сырья, позволяет рассматривать его, как перспективное, для получения волокнистых полуфабрикатов, низкотемпературной щелочной обработкой.

Волокнистые полуфабрикаты получали низкотемпературной щелочной обработкой при атмосферном давлении в лабораторном реакторе при следующих условиях: жидкостный модуль 7:1, расход NaOH варьировали в диапазоне 5...15 % от а.с.с., продолжительность обработки 60...180 минут, температура 90 °С.

Полученные волокнистые полуфабрикаты промывали водой до нейтральной среды, высушивали и проводили анализ по основным показателям, результаты представлены на рис. 1-2.

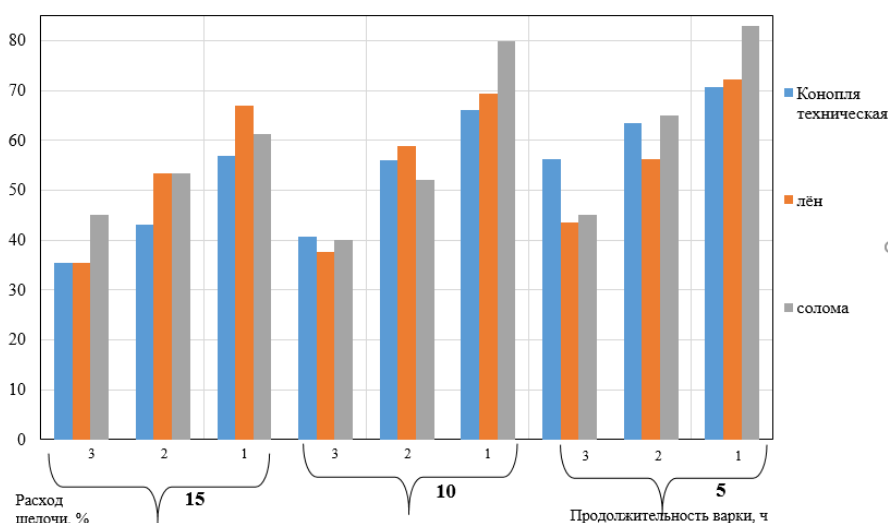


Рис. 1. Зависимость выхода волокнистого полуфабриката от продолжительности обработки и расхода щелочи

Проанализировав данные представленные на рис. 1, можно сделать вывод, что при низкотемпературной щелочной обработке недревесного растительного сырья с ростом расхода щелочи снижается выход целлюлозы, выход снижается так же и с увеличением продолжительности обработки, причем на графике видно, что снижение выхода происходит существеннее при увеличении продолжительности обработки при 5 ... 15 % расходе – для пшеницы – на 50...30 %, для технической конопли на 20...30 % , для соломы льна на 40...45 % соответственно.

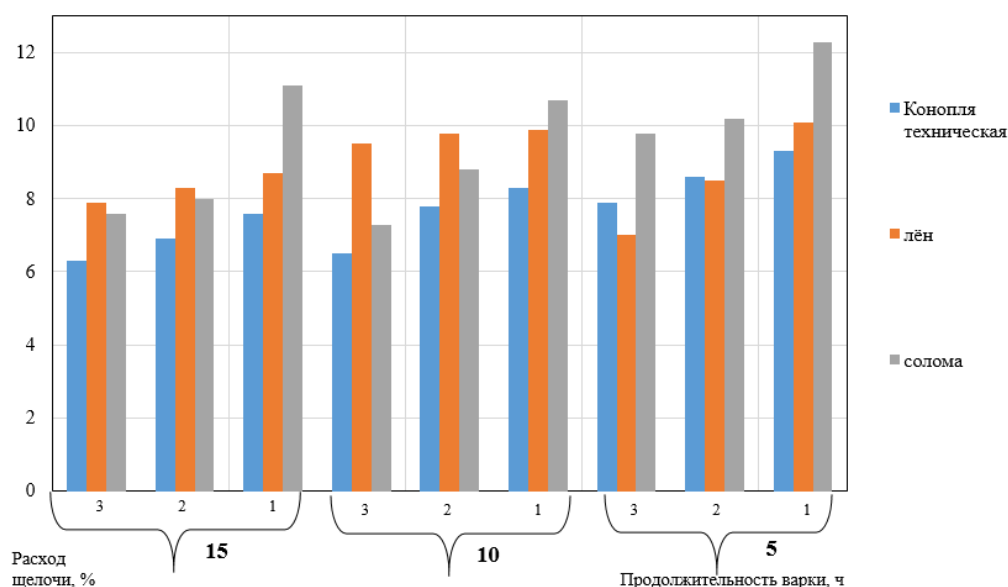


Рис. 2. Зависимость содержания остаточного лигнина в волокнистом полуфабрикате от продолжительности обработки и расхода щелочи

Из графика, представленного на рис. 2, можно заключить что, для всех рассматриваемых видов недревесного растительного сырья с увеличением расхода щелочи возрастает процент удаленного лигнина, чем выше расход, тем ниже содержание остаточного лигнина.

Из волокнистых полуфабрикатов, полученных при расходе щелочи 10 % от а.с.с. и продолжительности обработки 2 часа, на листоотливном аппарате были изготовлены лабораторные образцы массой 80 г/м². У полученных лабораторных образцов определяли, основные физико-механические показатели, данные представлены в табл. 2.

По итогам проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы:

- малоликвидное сырье, такое как, солома пшеницы, льна и технической конопли может применяться для получения волокнистых полуфабрикатов низкотемпературной щелочной обработкой;

Таблица 2. Физико-механические свойства лабораторных образцов бумаги из недревесного растительного сырья

Показатель	солома технической конопли	солома льна	солома пшеницы
Масса, г/м ²	80±5	80±5	80±3
Плотность, г/см ³	0,5	0,5	0,6
Сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца (CCT_0), кН/м,	5,8	7,2	4,3
Сопротивление сжатию на коротком расстоянии, (SCT) кН/м	1,7	1,4	1,1
Прочность при растяжении, кН/м	5,6	6,0	2,0

- на основе анализа полученных данных о выходе волокнистых полуфабрикатов и содержанию остаточного лигнина, можно рекомендовать режим обработки с расходом щелочи 10 % продолжительностью 2 часа;

- анализируя физико-механические характеристики полученных волокнистых полуфабрикатов, можно заключить, что солома технической конопли и солома льна могут применяться в качестве альтернативного сырья в композиции при производстве тароупаковочных видов бумаг.

Список литературы

1. Пинягина Н. Б. Современное состояние, тенденции и перспективы развития целлюлозно-бумажной промышленности Российской Федерации // Лесной вестник. 2022. Т.26. №6. С. 148–160.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
3. Van Dam J. E. G., Van den Oever M. J. A., Teunissen W., Keijsers E. R. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk: Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin // Industrial Crops and Products. 2004. № 19. pp. 207–216.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ОДНОЛЕТНИХ КУЛЬТУР

К.А. Хохлов, В.А. Кожухов, А.А. Карелина

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск, Россия

Разработка новых методов переработки и улучшения качества целлюлозы из однолетних культур (например, с использованием ферментов или химических методов) открывает новые горизонты для повышения эффективности производства.

PROSPECTS FOR OBTAINING PULP AND PAPER MATERIALS FROM RECYCLED ANNUAL CROPS

K.A. Khohlov, V.A. Kozhuhov, A.A. Karelina

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

The development of new methods for processing and improving the quality of cellulose from annual crops (for example, using enzymes or chemical methods) opens up new horizons for improving production efficiency.

Все возрастающий дефицит ресурсов хвойной древесины, которая наряду с древесиной лиственных пород является основным видом сырья для производства технической целлюлозы в России, создает проблему расширения сырьевой базы ЦБП за счет вовлечения в переработку быстрорастущих лиственных пород, низкокачественной древесины, отходов лесозаготовок и деревообрабатывающих производств, вторичных ресурсов, а также однолетних растений. В настоящее время используется лишь около 1,5 % общих запасов недревесного растительного сырья. Включение в переработку только 10 % однолетних растений и растительных отходов сельского хозяйства позволит получить более 125 млн т в год полуфабрикатов для производства бумаги и картона. Волокнистые полуфабрикаты из недревесного растительного сырья, в частности из однолетних растений и сельскохозяйственных отходов, перспективны в производстве писчей, печатной, сигаретной, упаковочной, фильтровальной, специальных сортов бумаги, коробочного, тарного картона и бумаги для гофрирования. Однако целлюлоза из однолетних растений изучена недостаточно, поскольку основным объектом структурно-химических исследований в химии древесины традиционно является древесная целлюлоза, из травянистых наиболее изучена хлопковая целлюлоза. Ежегодная возобновляемость, экологическая чистота, невысокая стоимость однолетних растений делают их неис-

черпаемым сырьевым источником для производства не только продукции ЦБП, но и для нужд медицины, пищевой промышленности, косметологии, ветеринарии.

Обилие источников, содержащих целлюлозное волокно, а также их морфологическое разнообразие может позволить диверсифицировать сырьевую базу, снизить нагрузку на традиционные источники сырья и получить дополнительный доход от использования нетрадиционных волокнистых материалов.

В настоящее время существует ряд работ, в которых ученые исследуют возможность производства бумажной продукции из однолетнего сырья путем различной химической и механической обработки.

В исследовании, проведенном Карпуниным И.И. производили в лабораторном автоклаве емкостью 2 л натронным способом. Жидкостной модуль 1:4. По окончании варки содержимое автоклава выгружали в сцезу, а массу отделяли от черного щелока и промывали. Промытую массу (целлюлозу) помещали в ролл для размола и отбелки. Характеристики бумажных отливок, полученных из отбеленной натронной целлюлозы, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-механические показатели беленых натронных целлюлоз, полученных из низкосортного короткого волокна льна

Наименование показателей беленой целлюлозы	Показатели натронной беленой целлюлозы из низкосортного, короткого волокна льна
Степень размола, °ШР	58
Концентрация массы при размоле, %	4
Разрывная длина, м	8270
Сопротивление излому (число двойных перегибов)	182
Удельное давление в ролле при размоле целлюлозной массы, кг/см ²	3
Сопротивление продавливанию, кПа	197

Таким образом, результаты получения беленой натронной целлюлозы и ее испытания на физико-механические свойства показывают, что она может быть использована для получения ценных бумаг и высококачественной упаковки. [1].

Надежда Стевулова исследовала изменения в структуре пучков конопляных волокон с помощью оптической микроскопии. Как видно на рис. 1, химическая модификация костры конопли привела к изменению

морфологии и структуры пучков волокон в костре конопли. На микрофотографиях исходных образцов видно наличие грязи и воска на поверхности костры. Структура компактная и нефибриллированная. Наиболее сильная фибрилляция волокон в образце конопляной костры произошла после обработки NaOH. Частичное расслоение волокон наблюдали при использовании модификации в насыщенном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Обработка конопляной костры $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводила к насыщению поверхности волокон ионами кальция.



Рис. 1. Микрофотографии образца костры конопли: *а* – исходного; *б* – химически модифицированного NaOH, ЭДТА

В табл. 2 представлены изменения химического состава химически модифицированной костры конопли по сравнению с исходным образцом. Известно использование модификации костры в среде NaOH для удаления с поверхности конопляных волокон аморфных материалов, таких как гемицеллюлозы и пектины [2]. При сравнении основных компонентов образцов конопляной костры в табл. 2 были обнаружены некоторые интересные наблюдения. Процентное содержание гемицеллюлозы значительно ниже для конопляной костры, модифицированной NaOH.

Таблица 2. Сравнение изменения содержания компонентов конопляной костры до и после химической обработки (%)

Компонент конопляной костры	Оригинал образец	Образец изменен		
		NaOH	ЭДТА	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Толуол-этанольный экстракт	3,57	2,8	2,9	2,49
Холоцеллюлоза	77,28	65,93	76,75	74,63
Лигнин	21,03	27,27	24,22	23,98
Целлюлоза	44,5	53,87	45,7	45,75
Гемицеллюлоза	32,78	12,06	31,05	28,88
Зола	3,04	1,17	1,03	1,39

При использовании этого средства для модификации костры наблюдается увеличение содержания целлюлозы и лигнина. Снижение полисахаридного компонента (холоцеллюлозы) обусловлено в основном деградацией гемицеллюлоз. С другой стороны, содержание гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина в образцах, модифицированных с помощью ЭДТА и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, не отличалось от исходной конопляной костры. Измерено снижение липофильных экстрактивных веществ и золы во всех обработанных образцах по сравнению с эталонным образцом.

Барсуков Е.В. проводил исследования по делигнификации джута, а именно джутовых очесов – отходов, получаемых при производстве джутовой пряжи и шпагатов, с целью получения целлюлозы для производства кабельной бумаги.

Установлено, что джут в сравнении с хвойной и лиственной древесиной отличается значительно более высокой массовой долей целлюлозы. По массовой доле лигнина, а также пентозанов джут близок к лиственной древесине, причем в джуте, как и в лиственной древесине, лигнин сосредоточен главным образом в срединной пластинке.

Волокна джута по длине соответствуют волокнам хвойной древесины (трахеидам сосны), по толщине – волокнам лиственной древесины (либриформам березы).

На основании данных совместного термогравиметрического анализа джута и древесины сосны показано, что пиролиз α -целлюлозы джута происходит при более высокой температуре ($298,5^\circ\text{C}$), чем древесины ($248,0^\circ\text{C}$). Таким образом, степень полимеризации α -целлюлозы, характеризующая потенциальную термостойкость получаемой бумаги, у джута выше, чем у древесины сосны – традиционного полуфабриката, применяемого для производства кабельных видов бумаги.

С целью определения оптимального с экологической и экономической точек зрения способа делигнификации были проведены серии варок различными способами (натронным, натронно-содовым и сульфатным). Наиболее эффективным оказался бессернистый натронно-содовый способ с добавкой небольшого количества антрахинона для интенсификации варки и стабилизации углеводной части целлюлозы.

Для достижения наилучших результатов варки джута был поставлен эксперимент с последующей оптимизацией по наиболее важным для кабельной промышленности показателям: разрывной длине, массовой доле лигнина и выходу целлюлозы.

Оптимизация натронно-содовой делигнификации джута заключалась в определении возможно большего выхода целлюлозы при приемлемой разрывной длине (не менее 8700 м) и массовой доле лигнина в целлюлозе (не более 5,0 %). Таким образом, в качестве целевой функции была взята зависимость выхода целлюлозы от переменных факторов, а в качестве ограничений – зависимости разрывной длины и массовой доли лигнина в целлюлозе от переменных факторов. В соответствии с указанными исходными данными оптимизации были получены условия варки: температура – 160 °С; продолжительность – 60 мин; расход химикатов в ед. Na₂O – 16 %. При этом прогнозируемые значения показателей качества целлюлозы получились следующие: выход целлюлозы – 68,6 %; массовая доля лигнина в целлюлозе – 5,0 %; разрывная длина 8850 м.

Поскольку исследования ориентированы на получение целлюлозы для производства кабельной бумаги, в табл. 3 приведена сравнительная характеристика образцов джутовой натронно-содовой целлюлозы, полученной при оптимальном режиме варки, и древесной сульфатной электроизоляционной целлюлозы – традиционного сырья для производства кабельной бумаги [3].

Таблица 3 Характеристика сравниваемых образцов целлюлозы

Показатели	Целлюлоза	
	Древесная промышленная	Джутовая лабораторная
Способ получения целлюлозы	Сульфатный	Натронно-содовый
Состав варочного раствора	NaOH+Na ₂ S (сульфидность 25 %)	NaOH+Na ₂ CO ₃ (1:1)
Расход Na ₂ O, % от а. с. сырья	16	16
Конечная температура варки, °С	174	160
Продолжительность варки при конечной температуре, мин	90	60
Выход целлюлозы, % от исх. сырья	46	68,8
Степень делигнификации (число Каппа)	26	30
Массовая доля в целлюлозе лигнина, %	3,4	4,8
Разрывная длина, м	8700	8780
Сопротивление излому, ч. д. п.	640	660
Сопротивление продавливанию, кПа	440	440
Сопротивление раздиранию, мН	700	1300

Использование нетрадиционных источников целлюлозы позволяет диверсифицировать сырьевую базу, снизить зависимость от традиционных ресурсов, а также способствует устойчивому использованию природных ресурсов. При этом такие материалы могут быть не только экологически более дружелюбными, но и обладать уникальными свойствами, что позволяет создавать инновационные продукты.

Список литературы

1. Карпунин И.И., Казакевич П.П. Влияние стадий роста и погодных условий года на переработку и химический состав льна. Минск, 2007. 76 с.
2. Stevulova N., Schwarzova I. Changes in the Properties of Composites Caused by hemical Treatment of Hemp Hurds // International Journal of Environmental and Ecological Engineering. 2014. Vol.8, No.5, p. 443–447.
3. Пат. 2255164 РФ, МПК D 21 И 27/00, Н 01 В 13/32. Бумага электропроводящая кабельная / Барсуков Е.В., Барсуков В.К., Барсуков СВ., Демин А.В., Курашов Д.А. 2004112478/12; Заявлено 24.03.2004; Оpubл. 27.06.2005. Бюл. 18.

РАЗМЕРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

А.С. Черноус, П.М. Кейзер, Е.И. Симонова, Е.Г. Смирнова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Основным сырьем для производства растительного масла в нашей стране являются семена подсолнечника, при этом после отшелушивания семян, остается от 13 до 16 % лузги, как сельскохозяйственного отхода. Лузга подсолнечника, может стать альтернативным древесине, источником волокнистого сырья, для производства бумаги и картона.

DIMENSIONAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM SUNFLOWER HUSKS

A.S. Chornous, P.M. Keizer, E.I. Simonova, E.G. Smirnova

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia

The main raw material for the production of vegetable oil in our country is sunflower seeds, and after peeling the seeds, 13 to 16 % of the husk remains as agricultural waste. Sunflower husk can become an alternative to wood, a source of fibrous raw materials for the production of paper and cardboard.

В целях расширения сырьевой базы и сохранения лесного фонда учеными во всем мире ведутся исследования по поиску альтернативных источников сырья для целлюлозно-бумажной промышленности. Среди альтернативных возобновляемых источников сырья рассматриваются однолетние и многолетние травянистые растения, а также отходы переработки однолетних растений, из которых можно получать волокнистые полуфабрикаты различными способами с выходом от 40 до 75 %.

В связи с увеличением посевных площадей подсолнечника, как в нашей стране, так и в мире, возрастает количество подсолнечной лузги на масло-перерабатывающих заводах, перед которыми остро встает проблема ее утилизации.

В России посевная площадь подсолнечника достигает 59 % от всех масличных культур [1]. Растение однолетнее, семейства Астровых, в нашей стране выращивают культурный вид – подсолнечник обыкновенный (*H annuus L.* или *H ssp. sativus Wenzl*).

Лузга, отделяемая от семян подсолнечника в процессе их подготовки к извлечению масла, представляет собой одревесневшую растительную

ткань, однородную по физической структуре, с постоянным химическим составом и физико-механическими свойствами.

Волокнистый полуфабрикат из лузги подсолнечника получали тремя способами:

- щелочно-пероксидный способ получения химико-механической массы;
- щелочно-сульфитная варка для получения технической целлюлозы;
- окислительная-органо-растворительная варка для получения технической целлюлозы.

Щелочно-пероксидный способ получения ХММ. Методика получения волокнистого полуфабриката предусматривает пропаривание исходного сырья при температуре 100 °С в течение 10 мин. Затем лузга помещается в раствор гидроксида натрия, с расходом 5 % и гидромодуле 10:1, с температурой 25 °С, в котором выдерживается в течение 10 мин для обеспечения диффузии химикатов в лузгу и проведения нейтрализации кислых групп лузги (I ступень пропитки). Пропитанная лузга отжимается под прессом, после чего сливается раствор гидроксида натрия и заполняется раствором перекиси водорода с расходом 4 %, затем снимается давление прессы 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 10:1. Полученную химико-механическую массу промывали водой до нейтральной среды, высушивали, сортировали, определяли степень помола (36 °ШР) и выход (87 %) [2].

Щелочно-сульфитная варка. Методика получения технической целлюлозы включает пропитку варочным раствором в течение 60 минут при температуре 95 °С, варку в течение 90 минут при температуре 165±2 °С. Гидромодуль варок 1:12. Лучшие результаты были получены при соотношении NaOH/Na₂SO₃ – 30/70 и концентрации активной щелочи 18 %, выход 56,5 %.

Окислительная органо-растворительная варка. Методика получения технической целлюлозы включает предварительную обработку гидроксидом калия концентрацией 56 г/л при температуре 90 °С, жидкостным модулем 10:1 и продолжительности процесса 60 минут и окислительно-органо-растворительную варку при жидкостном модуле – 10:1; температуре 90 °С; продолжительность варки – 90 мин; расход варочной композиции в перерасчете на расход перуксусной кислоты 0,8 г на 1 г от массы а.с.с.

Полученную целлюлозу промывали водой до нейтральной среды, высушивали, сортировали, определяли степень помола и выход. Морфоло-

гические свойства волокнистых полуфабрикатов определялись на приборе Morfi Compact ISO 16065-2 и представлены в таблице 1.

Таблица 1. Морфологические свойства волокон, полученных разными способами из лузги подсолнечника

Наименование показателей	Щелочно-пероксидный способ	Щелочно-сульфитный способ	Органо-сольвентный способ
Выход волокнистого полуфабриката, %	87,2	56,5	49,5
Средняя длина волокна, мм	0,789	0,482	0,414
Средняя ширина волокна, мм	35,3	26,2	37,9
Изогнутые волокна, %	18,1	4,1	3,3
Грубость, мг/м	0,41	1,23	0,98
Площадь мелочи к общей площади объектов, %	11,3	65,7	45,6
Скручиваемость, %	7,6	4,5	5,9

Волокна в полуфабрикате высокого выхода имеют большую длину, чем волокна целлюлозы. Они в большей степени изогнуты и скручены за счет механического разделения на волокна после химической обработки. При низкотемпературной щелочной обработке лигнин недостаточно деструктируется и пластифицируется для разделения волокон. В результате, в процессе размола волокна полностью не разделяются, и остаются в виде тонких пучков, состоящих из нескольких волокон, что видимо предопределяет высокую длину волокна. Это предположение подтверждает исследование, проведенное на лабораторном микроскопе (рис. 1). Одним из параметров, характеризующим свойства волокна, является грубость. Считается, что чем длиннее волокно, тем большим значением грубости оно характеризуется [3]. Это утверждение согласуется с показателями, полученными для целлюлозы, и значительно ниже у полуфабриката высокого выхода. Также, известно, что целлюлоза из недревесного сырья содержит большое количество мелочи. Мелочь может состоять из коротких паренхимных клеток, а также из обрывков волокон, образующихся в процессе различного механического воздействия. Небольшое количество мелочи содержится в полуфабрикате высокого выхода.

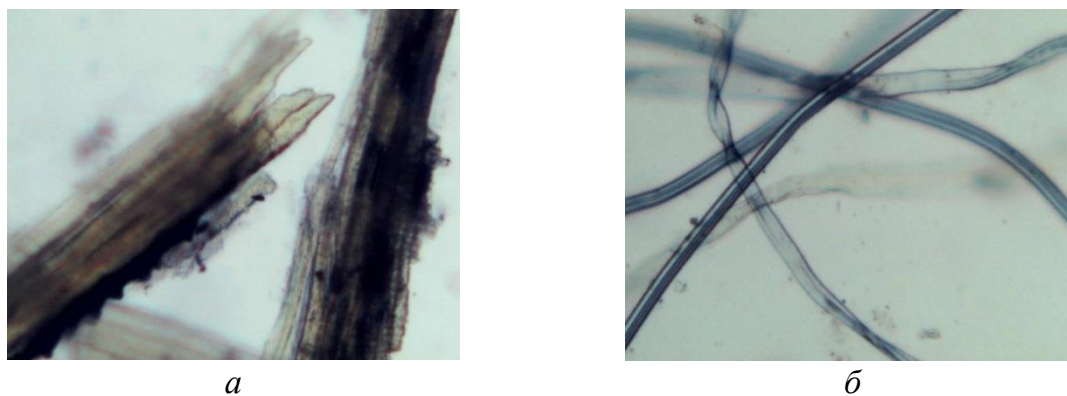


Рис. 1. Фотографии волокон (увеличение $40\times$ и $10\times$) из лузги подсолнечника:
 а – щелочно-пероксидный способ; б – щелочно-сульфитный способ

На рис. 2 представлено распределение по фракциям волокон в волокнистых полуфабрикатах.

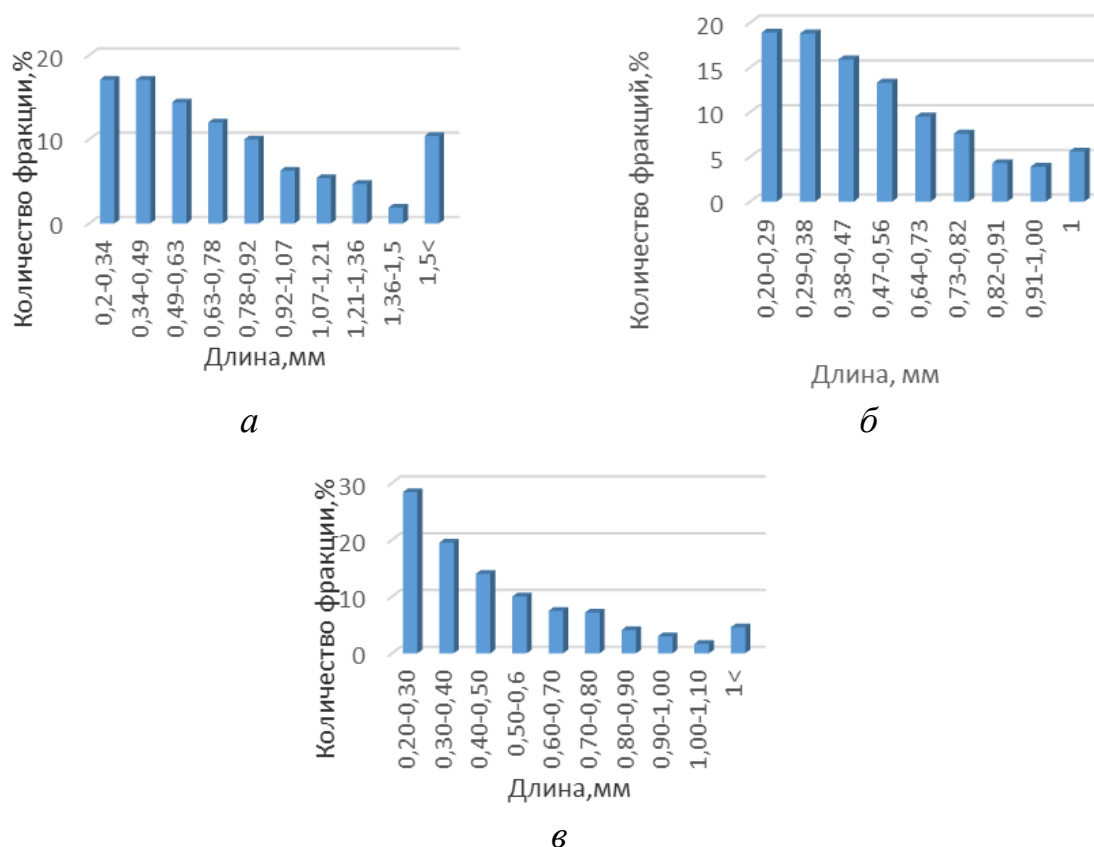


Рис.2. Распределение волокон в волокнистых полуфабрикатах из лузги подсолнечника по длине, %: а –щелочно-пероксидным способ; б –окислительно-органо-согльвентный способ; в –щелочно-сульфитный способ

Анализ распределения волокон по длине поывает, что волокон длиной 0,2-0,3 мм в волокнистых полуфабрикатах, полученных щелочно-пероксидным способом содержится 18,9 %, щелочно-сульфитным 28,4 %, окислительно-органо-согльвентным 19,5 %.

органосольвентным 17,1 %. Волокон длиной 0,9 мм и больше, соответственно, 28,7 %, 9,3 % и 9,5 %. По морфологическому составу волокнистый полуфабрикат высокого выхода является наиболее перспективным для бумажной промышленности.

Заключение.

Все полученные волокнистые полуфабрикаты из лузги подсолнечника относятся к коротковолокнистым. Рассматривать эти полуфабрикаты, как потенциальное сырье в производстве бумаги и картона, можно с учетом современных достижений в технологии бумаги, с применением различных химических добавок и методов подготовки бумажной массы.

Список литературы

1. Абакумов И.Б. Тенденции развития маслосемян в мире и в России // Экономика сельского хозяйства в России, 2012. №6. С. 85–92.
2. Кейзер П.М., Симонова Е.И. и др. Материалы из нетрадиционных видов волокон и сопутствующие продукты: технологии получения, свойства, перспективы применения (монография). Екатеринбург: УГЛТУ, 195 с.
3. Кларк Дж. Технология целлюлозы. (Наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка её в бумагу, методы испытаний). Пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 456 с.

ПОЛУЧЕНИЕ БУМАЖНОЙ МАССЫ ИЗ РИСОВОЙ СОЛОМЫ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫМ МЕТОДОМ

Д.Д. Урозова¹, Я.В. Казаков²,

¹Ферганский государственный технический университет, Фергана, Узбекистан

²Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

В работе исследован способ получения бумажной массы из рисовой соломы с использованием мягкой технологии химического отстаивания. Рассмотрены ключевые параметры процесса: температура, время обработки и состав раствора. Показано, что при щадящих условиях удаётся эффективно извлекать целлюлозу, одновременно переводя кремнезём в раствор.

ENERGY-EFFICIENT PRODUCTION OF PAPER PULP FROM RICE STRAW

D.D. Urozova¹, Y.V. Kazakov²

¹Fergana State Technical University, Fergana, Uzbekistan

²Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

The paper investigates a method for producing paper pulp from rice straw using soft chemical settling technology. The key process parameters are considered: temperature, processing time and solution composition. It has been shown that under gentle conditions it is possible to effectively extract cellulose while simultaneously transferring silica into solution.

Во всём мире возрастает интерес к переработке сельскохозяйственных отходов. Это связано с необходимостью рационального использования природных ресурсов, снижением вредного воздействия на окружающую среду и переходом к замкнутым производственным циклам – так называемой «циркулярной экономике». Аграрное производство даёт большие объёмы органических отходов – солома, шелуха, мякоть и стебли растений. Значительная часть этих материалов остаётся неиспользованной или утилизируется путём сжигания и захоронения, что считается неэффективным и экологически вредным подходом.

При этом аграрные остатки содержат полезные компоненты – целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозы. Они, при рациональном подходе, могут служить сырьём для производства биоматериалов, энергии и химических веществ. Переработка аграрных отходов особенно важна для стран с ограниченными лесными ресурсами, таких как Узбекистан. Из-за нехватки древесины развитие собственной бумажной промышленности здесь затруднено. В таких условиях использование местного сырья, например, рисовой соломы, становится разумной альтернативой.

Рисовая солома образуется при выращивании и уборке риса. На каждую тонну риса приходится от 1 до 1,5 т соломы. В мире ежегодно накапливаются десятки миллионов тонн этого сырья, и большая его часть либо не используется, либо утилизируется вредными для окружающей среды способами, например, сжиганием в полевых условиях.

В Узбекистане, где рисоводство играет важную роль в сельском хозяйстве, переработка рисовой соломы остаётся нерешённой задачей. При урожайности до 400 тыс. т риса в год образуется большое количество соломы. Однако централизованной системы её переработки не существует. В результате большинство хозяйств утилизируют солому путём сжигания, что ухудшает экологическую обстановку в аграрных регионах и увеличивает углеродный след.

Рисовая солома обладает высоким потенциалом как сырьё для переработки. Типичный компонентный состав рисовых стеблей включает 38-40 % α -целлюлозы; 14-16% лигнина, 18-22 % гемицеллюлоз, при этом зольность составляет 16-18 %. Благодаря высокому содержанию целлюлозы, солома имеет высоки потенциал для использования в производстве бумаги, биocomпозитов и биоэнергетических ресурсов.

Одной из ключевых особенностей рисовой соломы, значительно отличающей её от других видов растительного сырья, является высокое содержание кремнезема. Основным неорганическим компонентом золы рисовой соломы является диоксид кремния (SiO_2), табл. 1, содержание которого превышает 15 %. Это подчёркивает необходимость учитывать кремнезём при выборе технологии переработки.

Таблица 1. Оксидный состав рисовой соломы, %

SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Потери при прокаливании
15,64	0,61	0,24	0,12	0,45	0,18	0,48	0,28	82

Цель исследования: разработать эффективный и экологически безопасный метод получения бумажной массы из рисовой соломы. Основная задача: создать альтернативное сырьё для бумажной промышленности и снизить нагрузку на окружающую среду за счёт переработки аграрных отходов.

Для эффективной переработки рисовой соломы с высоким содержанием кремнезема требуется комплексный подход, сочетающий оптимизацию технологических параметров, модификацию состава реагентов и развитие замкнутых циклов утилизации побочных продуктов. В этом контек-

сте технология сульфатного отстаивания представляет собой одну из наиболее перспективных альтернатив традиционным методам переработки, которая выделяется рядом существенных преимуществ, делающих её особенно перспективной в условиях необходимости повышения экологичности и экономической эффективности производств.

Низкие энергозатраты. Процесс сульфатного отстаивания проводится при относительно низких температурах (20–60 °C) без применения высокого давления, что позволяет существенно сократить потребление энергии по сравнению с традиционными варочными процессами (содовый и сульфатный), требующими температур 140–170 °C.

Минимизация растворения кремнезема. Щадящие условия обработки способствуют сохранению кремнезема в твёрдой фазе, предотвращая его переход в отработанные щелочные растворы. Это снижает риск образования трудноудаляемых отложений на оборудовании и упрощает процесс утилизации или последующего использования побочных продуктов.

Повышение экологичности процесса. Отсутствие необходимости в агрессивных химикатах и снижение выбросов токсичных газов (таких как сероводород в традиционном сульфатном процессе) делает процесс более безопасным для окружающей среды и здоровья работников.

Высокая сохранность структуры волокон. Благодаря мягким условиям обработки полученная бумажная масса характеризуется высокой степенью полимеризации и улучшенными физико-механическими свойствами, что делает её пригодной для производства широкого спектра бумажной продукции.

Гибкость технологических параметров. Процесс сульфатного отстаивания допускает широкую вариабельность времени обработки, концентраций реагентов и гидромодуля, что позволяет адаптировать его под различные типы сельскохозяйственного сырья и требования к качеству конечного продукта.

Возможность интеграции в существующие производственные схемы.

Таким образом, предлагаемый метод представляет собой перспективную модификацию технологии химической делигнификации, адаптированную для переработки недревесных материалов. В отличие от традиционной варки, процесс проводится при пониженных температурах (20–60 °C) и без применения высоких давлений, что значительно снижает энергозатраты. Использование сульфатного компонента в щелочном растворе способствует эффективному разрушению связей лигнина при щадящих условиях обработки. Сульфатное отстаивание позволяет минимизировать выбросы вредных веществ, упростить утилизацию растворов и сократить время подготовки продукта к дальнейшему использованию. Основными

ограничениями метода являются длительность процесса (до 24 часов) и сравнительно невысокий выход целлюлозы по сравнению с сульфатным процессом.

В табл. 2 и 3 представлены результаты экспериментов по обработке рисовой соломы методом сульфатного отстаивания. В составе щелочного раствора использованы гидроксид натрия, сульфат натрия и карбонат натрия $\text{NaOH} : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ (2:1:1), гидромодуль составлял 4:1.

Таблица 2. Выход волокнистого материала относительно начального количества рисовой соломы в смеси натриевых солей со щелочью, %

Расход щелочи в растворе солей, % (Na_2O)	Количество стадий	Продолжительность отстаивания, час				
		24	48	72	86	120
25	1	93,0	88,4	84,0	81,4	80,2
	2	82,1	77,4	72,7	67,2	66,2
20	1	93,0	91,1	86,6	82,3	80,6
	2	84,9	81,5	75,0	67,9	66,5
15	1	94,1	92,2	88,5	85,9	84,2
	2	87,4	83,0	75,6	68,0	66,6
10	1	95,8	93,9	90,1	86,5	84,8
	2	90,8	87,2	81,9	74,6	73,1
5	1	97,1	95,2	92,3	88,6	86,8
	2	93,1	89,4	84,0	77,3	75,7

Таблица 3. Зольность продукта (%) относительно начального количества рисовой соломы при замачивании в растворе химических реагентов

Расход щелочи в растворе солей, % (Na_2O)	Продолжительность отстаивания, час				
	24	48	72	86	120
25	8,12	7,52	6,91	6,66	6,41
20	8,34	7,83	7,32	6,86	6,43
15	8,56	8,14	7,72	7,07	6,41
10	8,77	8,43	8,08	7,50	6,92
5	8,98	8,71	8,44	7,94	7,43

Из анализа данных таблиц следует, что двух стадийное замачивание эффективнее однократного, а выходной продукт по величине выхода соответствует термомеханической массе. Кроме того, согласно полученным данным, на пятые сутки количество вымываемых веществ понижается и длительное отстаивание является неэффективным, равно как и использование более концентрированных растворов.

Подтверждено, что щадящие условия обработки способствуют сохранению до 50 % кремнезема в твёрдой фазе – волокнистом продукте, предотвращая его переход в отработанные щёлока.

В результате проведённого исследования установлено следующее:

1) Рисовая солома, являющаяся побочным продуктом аграрного производства, обладает высоким содержанием целлюлозы (до 40 %) и представляет собой перспективное сырьё для бумажной промышленности, особенно в странах с ограниченными лесными ресурсами.

2) Высокое содержание кремнезема в рисовой соломе создает технологические сложности при её переработке традиционными методами, однако использование технологии сульфатного отстаивания позволяет минимизировать переход кремнезема в щёлока.

3) Экологический и экономический анализ показал, что переработка рисовой соломы методом сульфидного отстаивания способствует снижению энергозатрат, уменьшению выбросов парниковых газов и повышению рентабельности производства целлюлозы.

Таким образом, технология сульфатного отстаивания рисовой соломы представляет собой эффективный, экологически безопасный и экономически целесообразный способ получения бумаги, обладающей высоким качеством. Разработка и внедрение данной технологии в промышленную практику может значительно сократить зависимость от импорта бумажной продукции, а также способствовать решению экологических проблем, связанных с утилизацией сельскохозяйственных отходов в Узбекистане и других странах.

Список литературы

1. Захаров А.И., Кузнецова И.М. Целлюлозные материалы: получение, свойства, применение. СПб.: Политехника, 2015. 312 с.
2. Юсупов А.Р., Холматов Ж.А. Технологии получения целлюлозы из нетрадиционного сырья. // Химическая промышленность сегодня. 2021. №6. С.45–50.
3. Бобокалонов Ш.Ш. Агроэкологические проблемы и пути их решения в условиях Узбекистана. Ташкент: Фан, 2020. 196 с.
4. Абдукаримов А.Т., Муминов Н.М. Разработка экологически чистых технологий переработки сельхозотходов. // Вестник ТФТИ. 2022. №4. С. 23–30.
5. Reddy N., Yang Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. // Trends in Biotechnology. 2005. Vol. 23, N. 1. P. 22–27.

ОПТИМИЗАЦИЯ ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ ВОДООТВЕДЕНИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЦБП

А.В. Синчук

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрены ключевые направления оптимизации водного баланса предприятий ЦБП, включая внедрение современных систем оборотного водоснабжения, применение методов очистки и повторного использования сточных вод. Особое внимание уделяется анализу успешных практик и экономической целесообразности предлагаемых решений.

OPTIMIZATION OF WATER CONSUMPTION IN THE PULP AND PAPER INDUSTRY

A.V. Sinchuk

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia

The key directions of optimizing the water balance of enterprises of PPI are considered, including the introduction of modern recycled water supply systems, the use of wastewater treatment and reuse methods. Special attention is paid to the analysis of successful practices, and the economic feasibility of the proposed solutions.

В условиях растущего дефицита водных ресурсов и ужесточения экологических требований оптимизация водопотребления и водоотведения на предприятиях ЦБП приобретает особую актуальность.

Повышение эффективности водопользования не только снижает нагрузку на окружающую среду, но и приводит к экономии затрат и на эксплуатацию системы, и капитальных затрат на реконструкцию или строительство.

В процессе подготовки проекта по оптимизации водопотребления необходимо решить три основные задачи:

- снижение удельного потребления свежей воды;
- организация станций локальной очистки стоков в технологических цехах предприятий;
- организация оптимальной очистки стоков на внеплощадочных очистных сооружениях (ВОС).

Снижение удельного потребления свежей воды (УПСВ)

В настоящее время удельное потребление свежей воды на отечественных предприятиях выше уровня, установленного отечественным

справочником по НТД при этом большинство предприятий, не считает этот факт серьезным недостатком, особенно это касается предприятий, имеющих собственный водозабор и собственные ВОС. Хотя методы и способы снижения УРСВ технологам предприятий хорошо известны и некоторые компании все-таки реализуют проекты подобного рода.

На фабриках, перерабатывающих макулатуру средний расход свежей воды 12-15 м³/т, есть предприятия с уровнем 8-10 м³/т, также есть компании, где расход свежей воды превышает 25 м³/т.

У производителей первичного полуфабриката и последующей их переработке в бумагу и картон ситуация с УРСВ обстоит еще хуже, там воду практически никто не считает. Например, на комбинатах, где производится сульфатная целлюлоза – УРСВ не ниже 70 м³/т, на некоторых достигает 100 м³/т, тогда как справочник НТД РФ определяет предел в 30 м³/т.

При существующей цене на свежую воду мало вероятно, что собственники и менеджмент предприятий будут серьезно рассматривать финансирование мероприятий по снижению удельного потребления воды.

Организация станций локальной очистки стоков в технологических цехах предприятий (ЛОС).

Решение этой задачи у производителей первичных полуфабрикатов в первую очередь позволит снизить производственные потери. Мне неоднократно приходилось сталкиваться с очень высокой концентрацией взвешенных веществ (ВВ), поступающих на очистные сооружения крупных предприятий, где большая часть взвешенных составляли древесные отходы и первичное волокно. Причина – отсутствие ЛОС на выходе стоков из цеха. Специалистам нет необходимости объяснять каким образом решить проблему улавливания таких взвешенных веществ и дальнейшего их использования.

После решения этих двух задач, появляется возможность прогнозировать объем стоков, количество и концентрации загрязнений. Однако, существует еще одна проблема в системе водопотребления водоотведения – температура стоков.

Если говорить о стоках макулатурных производств, то проблема температуры носит сезонный характер, в летний период на предприятиях температура стоков, в отдельные дни, поднимается до 38 °С, однако существуют предприятия, на которых температура стоков достигает 45 °С.

На комбинатах, производящих первичные полуфабрикаты, температура стоков проблема круглогодичная, здесь стоки производства ХТММ

и ТММ достигают 85-90 °С. В любом случае проблема температуры стоков требует решения, т.к. оптимальная температура среды для аэробного активного ила при очистке сточных вод производств ЦБП составляет 20–35 °С, при этом:

- оптимальный диапазон для сточных вод 20–30 °С, это наиболее благоприятные условия для жизнедеятельности микроорганизмов активного ила;

- до 36 °С – допустимо, но требует контроля, так как выше 36 °С эффективность очистки снижается;

- критические значения:

- ниже 10 °С – скорость биохимических процессов резко падает, возможна гибель активного ила;

- выше 40 °С – активный ил гибнет;

Компания «КВИ Интернэшнл» разработала эффективный способ очистки высоко температурных стоков. В качестве альтернативы можно рассматривать организацию анаэробной очистки.

Анаэробная очистка на базе анаэробного реактора

Для эффективной очистки стоки должны соответствовать критериям:

- концентрация ХПК 1 000 – 50 000 мг О₂/л;

- отсутствие токсичных веществ;

- температура 30–37°С

Отметим, что возможна анаэробная очистка при температуре 50-55 °С, но это не относится к настоящей статье.

На первом этапе очистки необходимо организовать нейтрализацию стоков до уровня рН 6,5-7,5; далее механическую и физико-химическую очистку, предел концентрации ВВ перед подачей в реактор 1,5 г/л.

Далее анаэробный реактор – основной процесс очистки, где происходит разложение органики без доступа кислорода. В промышленности используются реакторы различных типов, в статье мы не будем рассматривать их преимущества и недостатки.

В реакторе происходят следующие процессы:

- гидролиз сложных органических соединений;

- образование летучих жирных кислот;

- образование метана и СО₂ с примесью Н₂С.

После реактора мы получаем очищенную воду (снижение ХПК на 70–85 %), биогаз (60–70 % метана, 30–40 % СО₂, с примесью Н₂С) и избыточный активный ил. Т.е. необходим процессы илоразделения, обезвоживания и утилизации.

Таким образом, после завершения анаэробной очистки требуется доочистка в аэробных условиях, илоразделение, доочистка и обеззараживание стоков, а также обезвоживание и утилизация избыточного активного ила. В принципе, обезвоживание избыточных аэробного и анаэробного илов возможно проводить совместно. Кроме того, необходима очистка биогаза от сероводорода и организация его сжигания.

Еще один момент – большее время в течение года температура стоков не превышает 20-25 °С, в зимний период температура может опускаться и до 15 °С, то есть будет необходимо подогревать сток.

Очистка стоков с повышенной температурой по технологии «КВИ Интернэшнл»

Стоки, с температурой до 45 °С поступают на барабанную решетку, в зоне работы решеток установлена специальная вентиляционная система и локальная газоочистка, загрязненный воздух подается в систему биологической очистки.

Прошедшие через решетку стоки подаются в усреднитель на 8-12 часов работы. Уловленный на решетке крупный мусор выводится из потока и утилизируется.

В усреднителе организовано интенсивное перемешивание поверхностными турбоаэраторами конструкции КВИ. За счёт интенсивного разбрызгивания жидкости будет происходить, как насыщение стоков кислородом воздуха, так и интенсивное испарение и соответственно снижение температуры. Процесс управляемый; в зимний период интенсивность перемешивания снижается в летний период – увеличивается. Также снижение температуры в усреднителе обеспечивается подачей избыточного ила – температура не выше 32 °С.

Кроме того, в усреднителе благодаря наличию избыточного активного ила происходит первичное насыщение стоков кислородом и интенсивно окисляется «летучая» органика – устраняются запахи. Таким образом, в системе механической очистки происходит снижение температуры минимум на 4 °С.

Далее стоки подаются на физико-химическую очистку на флотаторе. Интенсивная подача микропузырьков воздуха в объём стоков приводит к снижению температуры (адиабатическое расширение газа) на 5 °С.

На биологию стоки поступают с температурой не выше 36-37 °С и на входе в аэротенк разбавляются потоком возвратного активного ила (температура после флотатора-илоразделителя не выше 30-32 °С), таким образом,

в аэротенке температура стоков не превышает 35-36 °С, а на выходе не выше 32 °С. Снижение температуры в аэротенке обеспечивается турбоаэраторами за счет интенсивного разбрызгивания.

После илоразделения очищенные сточные воды поступают на доочистку и обеззараживание, далее на сброс в водоем. При этом часть воды, по опыту КВИ 50-70 % целесообразно вернуть в производство. Такое решение весьма эффективно для предприятий, которые вынуждены оплачивать услуги по очистке стоков.

Здесь необходимо отметить, КВИ уже разработала технологию и реализовала на практике очистку стоков производства ХТММ, где сток на входе в очистные сооружения имеет температуру от 80 до 90 °С.

Проблема высокой температуры стоков остро стоит, как правило, только летом, в зимний период проблемы нет.

Выводы

1) Снижение УРСВ и организация ЛОС в технологических цехах снижает нагрузку на внеплощадочные очистные сооружения.

2) Затраты на реконструкцию и строительство ВОС пропорциональны объему очищаемых стоков, т.е. оптимальное водопотребление существенно снижает и текущие и капитальные затраты.

3) Для очистки сточных вод предприятий ЦБП более эффективно использовать аэробную очистку.

Список литературы

1. Синчук А.В., Смирнов М.Н. Технологические особенности очистки сточных вод макулатурного производства картона. // В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. VI Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. памяти профессора В.И. Комарова (Архангельск, 9–11 сентября 2021 г.). Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2021. С.122–129.

2. Калюжный С. В., Данилович Д. А., Ножевникова А. Н. Анаэробная биологическая очистка сточных вод. ВИНТИ, 1991, 156 с.

3. ИТС 1-2022 Целлюлозно-бумажное производство: Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона. Дата введения 2023-09-01 / [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1300524521>

ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СЕРДЦЕВИННОГО СЛОЯ ВОДОПОГЛОЩАЮЩИХ САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

И.В. Лаврентьев, В.Н. Булычева, Е.И. Симонова, В.К. Дубовый, И.Н. Ковернинский
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия

Научно обоснованы композиции по волокну и усовершенствованная технология целлюлозного композиционного материала рулонного на основе целлюлозы сульфатной бленной хвойной в сочетании с волокнистыми целлюлозными и минеральными добавками для сердцевинного слоя одноразовых санитарно-гигиенических изделий с высоким водопоглощением исходного и распушенного продукта

CELLULOSE COMPOSITE MATERIAL FOR THE ABSORBENT CORE LAYER OF SANITARY AND HYGIENIC PRODUCTS

I.V. Lavrentev, V.N. Bulycheva, E.I. Simonova, V.K. Dubovy, I.N. Koverninskii
Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia

The paper describes the development of an advanced cellulose-based composite material intended for the absorbent core layer of disposable sanitary and hygienic products. The proposed formulation combines bleached softwood kraft pulp with additional fibrous cellulose and mineral additives. The resulting material demonstrates excellent water absorption properties, both in its original and fluffed forms.

Производство санитарно-гигиенических изделий – одна из наиболее успешных отраслей мировой целлюлозно-бумажной промышленности, отличающаяся стабильной динамикой развития и высокими показателями производственной рентабельности. Оно является одним из перспективных направлений высокого спроса на природную техническую целлюлозу для выпуска широкого ассортимента водопоглощающих одноразовых санитарно-гигиенических изделий (ВО СГИ) – подгузники для детей и взрослых, пеленки и простыни, больничные матрасы, гигиенические прокладки и салфетки, бесшовная медицинская одежда и др.

Главным конструкционным элементом изделий является водопоглощающий сердцевинный слой, представляющий собой распушенную целлюлозу (целлюлозный пух), получившей название «флаф-целлюлоза». Волокна распушенной целлюлозы должны обладать высокой прочностью, белизной, мягкостью, эластичностью, хорошей способностью к связеобразованию для цельности формируемого сердцевинного слоя и должны соот-

ветствовать гигиеническим нормам.

В России отсутствуют специализированные мощности и современная технология флафф-целлюлозы на уровне или выше качества импортных аналогов. Это побудило Минпромторг России включить в 2022 году отрасль производства флафф-целлюлозы в План по импортозамещению в лесопромышленном комплексе Российской Федерации (Приказ Минпромторга России от 23 августа 2022 г. №3561).

Цель работы – научное обоснование композиции по волокну и усовершенствованной технологии целлюлозного композиционного материала рулонного на основе целлюлозы сульфатной беленой хвойной в сочетании с волокнистыми целлюлозными и минеральными добавками для сердцевинного слоя одноразовых санитарно-гигиенических изделий с высоким водопоглощением исходного и распушенного продукта.

Исследованы нормируемые показатели качества импортной и отечественной флафф-целлюлозы и установлено, что применяется 15 показателей в зарубежных документах и 14 – в отечественных документах. В результате проведенного исследования, научно обоснован выбор необходимых и достаточных показателей качества и нормативных значений (технические требования) для разрабатываемого в работе ЦКМР. Технические требования к ЦКМР, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Целлюлозный композиционный материал рулонный. Технические требования

Наименование показателя	Норма
1 Содержание элементарного хлора в сырье	Продукт из сырья без применения элементарного хлора при отбелке
2 Белизна, %, не менее	75
3 Масса целлюлозы площадью 1 м ² , г	650–765
4 Толщина, мм	0,90–2,00
5 Плотность, г/см ³	0,35–0,65
6 Сопротивление продавливанию, кПа, не менее	450
7 Массовая доля смол и жиров, %, не более	0,16
8 Влажность, %	8,0-12,0
9 Энергия распушения, кВт·ч/т, не более	30
10 Специфическая емкость впитывания распушенной целлюлозы, г/г за время, с	15-17 2,5-4,5
11 Удельный объем (пухлость), см ³ /г	22-25

Дано теоретическое обоснование влияния гидрофильности и пористости ЦКМР на водопоглощение. Анализ данных табл. 1 подтверждает

возможность управления водопоглощением ЦКМР и показывает наиболее действенный фактор – это плотность, $\rho_{\text{ЦКМР}}$, которая зависит от толщины h и компонентного состава материала. Исходя из этого положения был выполнен расчет теоретической зависимости поглощения воды ЦКМР ($G_{\text{увп}}$) от плотности ($\rho_{\text{ЦКМР}}$) для пределов массы 1 м^2 650-765 и толщины 0,9-2,0 мм (Табл. 1), и построен график зависимости, рис. 1.

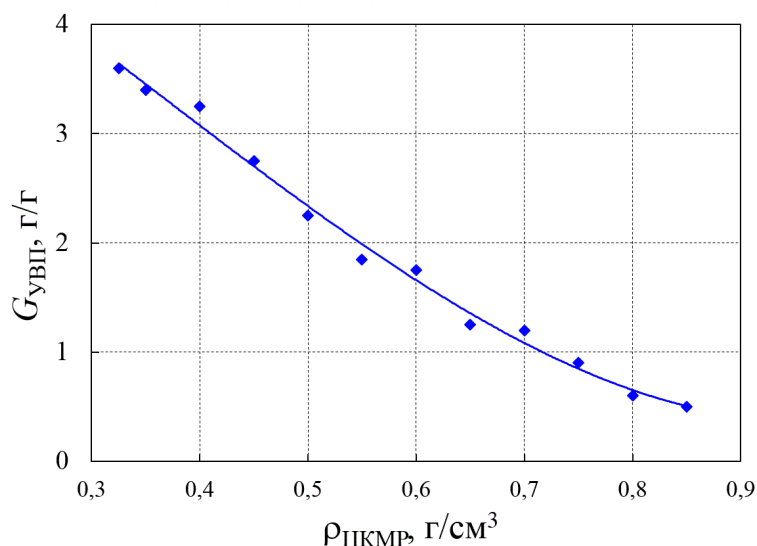


Рис. 1. График зависимости $G_{\text{увп}}$ от $\rho_{\text{ЦКМР}}$

Как видно на графике, удельное водопоглощение ЦКМР как функция показателей плотности, удельного объема волокнистых компонентов и пустот находится в пределах 0,75-3,55 кг/кг ЦКМР. Анализируя результаты исследования, можно утверждать, что величина показателей качества – $G_{\text{увп}}$ (0,75-3,55 кг/кг ЦКМР) и удельное водопоглощение распушенным ЦКМР – $G_{\text{вп}}$ (15-17 г H_2O на г целлюлозного пуха) соответствует цели получения ЦКМР и могут быть достигнуты композицией по волокну и комбинированием композиции с технологическими факторами.

Исследованы структурно-морфологические, химические и физико-химические показатели качества целлюлозных материалов российских производителей – ЦСБХ, ЦСБЛ, БХТММ, а также – ЦМ, ВС и хлопок, как компонентов композиции ЦКМР. Проведено исследование структурно-морфологических показателей основного компонента композиции – ЦСБХ. Получены ряд важных фундаментальных характеристик целлюлозы: средние размеры волокна (длина, ширина), фракционный состав (распределение волокна по длине), содержанию мелочи, грубость волокна. Результаты основных показателей приводятся в табл. 2.

Таблица 2. Структурно-морфологические показатели ЦСБХ при 16 °ШР

Образец	Средне- взвешен- ная длина, мм	Ширина волокна, мкм	Грубость волокна, мг/м	Изгиб волокна, средний угол	Площадь мелочи к общей площади, %
АО «Туринский ЦБЗ»	2,16	33,7	0,202	131,0	5,00
АО «Архангельский ЦБК»	2,09	27,2	0,116	135,6	2,08
АО «Сыктывкарский ЛПК»	1,96	28,5	0,128	130,0	4,64
Филиал АО Группы «Илим»	1,89	28,1	0,130	128,0	2,86
ОАО «Светлогорский ЦКК» (Белоруссия)	1,80	25,6	0,112	133,0	2,63
США (GP Cellulose)	2,31	32,8	0,210	134,2	5,38

Исследование товарной ХТММ показало, что волокно товарной ХТММ по средневзвешенной длине – 1,10 мм, площади мелочи к общей площади волокна – 26,3%, содержанию лигнина и механической прочности (разрушающее усилие 4,5-5,5 км) относится к низкопрочным и жестким волокнистым материалам. Разработан лабораторный режим получения ХТММ осиновой, в основе которого низкотемпературное щелочное бланширование сырья, в сочетании с фибриллирующим размолом. При средневзвешенной длине 0,92 мм, площади мелочи к общей площади волокна – 18,98 %, содержанию лигнина в пределах 16-17 %, волокно отличается высокой механической прочностью – лучшие образцы показали 8,49-9,27 км. Они превышают промышленную ХТММ почти в 2 раза, что делает это волокно перспективным компонентом ЦКМР.

Установлена закономерность распушения ЦКМР различных композиций и их водопоглощение; удельный объем пуха зависит от композиции и для исследованных 16 образцов составил 20,0-30,3 см³/г; удельное водопоглощение пуха также зависит от состава композиции и наблюдалось в интервале 14,58-22,50 г/г. Экспериментально подтверждено теоретически возможное водопоглощение для образцов 16,62-17,69 г/г.

В результате выполненного исследования, установлены научно-обоснованные композиции для получения ЦКМР с заданными техническими требованиями на основе ЦСБХ: ЦСБХ 75 % /ЦСБЛ 25; ЦСБХ 50 % /ЦСБЛ 50 %; ЦСБХ 75% /БХММ 25% с поглощением воды, 17,11-17,69 г/г, и на основе ЦСБХ: ЦСБХ 75 % + ЦМ 25 %; ЦСБХ 75% /МВТ-25 10 %; ЦСБХ 50 % /Хлопок 50 %, с повышенным поглощением воды, 18,33-19,95 г/г; обоснована лабораторная и промышленная технология получения указанных ЦКМР.

Выпуск опытно-промышленных партий и внедрение ЦКМР осуществлено в ООО «БФАИ» на экспериментально-промышленной бумагоделательной машине «Bruderhaus». Опытные и промышленные партии целлюлозного композита испытывались и перерабатывались в санитарно-гигиенические изделия в ООО «Фламинго». Экономический эффект от внедрения результатов работы в настоящее время составляет 10,35 млн. руб. в год, а ожидаемый – после расширения производства – 1035 млн. руб. в год.

Список литературы

1. Лаврентьев И.В., Дубовый В.К. Актуальные задачи импортозамещения целлюлозных водоабсорбирующих материалов и изделий санитарно-гигиенического назначения // В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. VII Междунар. науч.-техн. конф. имени профессора В.И. Комарова (Архангельск, 14–16 сентября 2023 г.). Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2023. С.225–227.
2. Лаврентьев И.В. Исследование свойств волокна для целлюлозных водоабсорбирующих материалов // В сб. «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения»: матер. V Междун. научно-технич. конфер. молодых учёных и специалистов ЦБП. СПб. 2023. С.134–142.
3. Лаврентьев И.В. Научно-техническое решение задачи импортозамещения и развития флафф-целлюлозы // В сб. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование»: матер. IX Всерос. научно-технич. конфер. 22-24 мая 2024 г. СПбГЛТУ им. С.М.Кирова, СПб. 2024. С.375–377.
4. Лаврентьев И.В. Влияние пористости целлюлозного материала на абсорбцию воды сердцевинным слоем одноразовых санитарно-гигиенических изделий // «Актуальные вопросы лесного хозяйства»: матер 7 междун. молодежной научно-практич. конфер. СПб. 2023. С.31–34.

КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ И ПОТЕНЦИАЛ ПЕРЕРАБОТКИ СМЕШАННЫХ БУМАЖНЫХ ОТХОДОВ

А.Д. Кондратьев

ООО «Эковолокно», Россия

Данная статья посвящена оценке качества и возможности использования в качестве сырья для производства различных видов бумажных изделий смешанных бумажных отходов из состава твердых коммунальных отходов. Вовлечение в повторный оборот смешанных бумажных отходов на сегодняшний день является принципиально новым подходом получения вторичных целлюлозных волокон в России.

QUALITY INDICATORS AND RECYCLING POTENTIAL OF MIXED PAPER WASTE

A.D. Kondratyev

ООО «Ecovолокно», Russia

This article is devoted to the assessment of the quality and possibility of using mixed paper waste from municipal solid waste as raw material for the production of various types of paper products. The involvement of mixed paper waste in the repeated circulation is currently a fundamentally new approach to obtaining secondary cellulose fibers in Russia.

Производство бумаги и картона в мире превышает 400 млн тонн в год и постоянно растет с $CAGR = 1\%$ [1]. Рост производства бумажных изделий закономерно сопровождается ростом спроса на бумажное волокно. В условиях мирового тренда построения экономики замкнутого цикла и достижения высоких показателей сбора отдельных видов макулатуры, потенциальным источником волокна, удовлетворяющим растущий мировой спрос, может стать переработка бумажных отходов из состава твердых коммунальных отходов (далее ТКО). Доля бумажных отходов в составе ТКО варьируется в диапазоне 8-44 % в зависимости от региона.

На смешанную макулатуру, которая получается как продукт сортировки на комплексах по переработке отходов (далее КПО) практически нет спроса по ряду причин. Во-первых, это не стандартизированное сырье. Макулатура, поступающая от КПО, отличается низким качеством, так как обычно содержит много загрязнений, имеет высокую ненормируемую влажность, что снижает спрос и, соответственно, цену на нее. Во-вторых, технологические линии большинства существующих переработчиков проектировались для переработки макулатуры с относительно высокими качественными характеристиками (МС-5Б, МС-6Б, МС-7Б, МС-8В). И, в-

третьих, применительно к Российской действительности, переработка бумажных отходов из состава ТКО имеет ряд законодательных ограничений в области земельного, экологического и санитарно-эпидемиологическом благополучии населения [2,3].

На комплексах по переработке отходов (далее КПО), как правило, сортировка ведется по следующим бумагосодержащим фракциям:

- а) бумажные отходы, соответствующие отходам потребления гофрокартона (аналог МС-5Б);
- б) светлые бумажные отходы (аналог МС-7Б, МС-8В);
- в) бумажные отходы комбинированной упаковки типа тетра-пак (аналог МС-11В);
- г) смешанные бумажные отходы без превалирования какого-то одного типа макулатуры.

Наиболее массовой в получении фракцией являются смешанные бумажные отходы, которые принято называть «хвосты сортировки макулатуры». Это обусловлено величиной затрат на получение тонны «хвостов» и тем, что наиболее ликвидные виды бумажных отходов отбираются сторонними заготовителями из контейнера на этапе образования отходов или непосредственно на КПО. В тоже самое время такой тип бумажных отходов отличается наихудшим качеством. По этой причине данная фракция чаще всего оказывается невостребованной переработчиками и захоранивается или подвергается энергетической утилизации.

В рамках научного исследования был произведен размол 1 кипы «хвостов» от действующего КПО Московской области с целью получения бумажного волокна для его дальнейшего исследования. Вес кипы составил 455 кг. Размол производился в промышленном гидроразбивателе высокой концентрации.

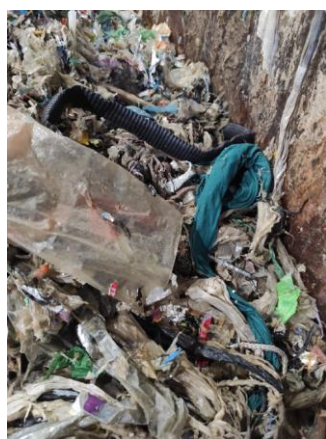


Рис. 1. Внешний вид кипы «хвостов»

Кипа «хвостов» содержит в своем составе большое количество пластиковых загрязнений, имеют характерный для ТКО гнилостный запах,

свидетельствующий о разложении органических соединений. Не отмечено превалирование какого-то одного типа бумажного изделия. Существенная доля различных коробочных картонов с разноцветной печатью, белой бумаги для письма и печати, газетных бумаг. Входящее значение влажности определялось согласно ГОСТ ISO 287-2014 и составило 35 %. Определение массовой доли загрязнений было произведено после этапа разволокнения и составляло порядка 11 % без учета малогабаритных неорганических включений, (песок, стекло, фрагменты пластика и пр.) оставшихся в составе полученной бумажной массы.

После разволокнения в гидроразбивателе отходы грубого сортирования были опорожнены в кубовую емкость и перемещены в зону отстоя для удаления влаги. Бумажное волокно было также слито в кубовую емкость. Помимо пластиковых отходов в «хвостах» содержатся включения трепья, дерева. Внешний вид отходов представлен на рис. 2.



а



б

Рис. 2. Переработка «хвостов»: *а* – отходы грубого сортирования; *б* – вторичное волокно после дезинтеграции в гидроразбивателе

В лаборатории были определены показатели исходного образца волокна. Полученный исходный образец не проходил стадию подготовки, кроме сортировки на ситах для удаления нецеллюлозных включений и хелатирования. Для более точного определения исходного значения яркости была произведена очистка волокна от частиц краски, песка, стекла и других включений, снижающих яркость целлюлозы с использованием поверхностно-активного вещества (далее ПАВ). В лабораторных условиях в качестве ПАВ для очистки «хвостов» было использовано модифицированное канифольное мыло (КМ).

Таблица 1. Показатели исходного образца и методы определения

Параметры	Метод определения	Хвосты
Содержание золы, %	ГОСТ 18461-93	17,1
Перманганатная окисляемость, соб.ед.	ГОСТ 10070-74	43,9
Яркость (R457), %	ГОСТ 30437-96	40,67

На рис. 3. представлены фотографии исходной пробы, полученные на микроскопе высокого разрешения Imager.M2m Carl Zeiss. Визуально можно наблюдать загрязнённость пробы кострой, красителями и другими не целлюлозными включениями. По морфологическим признакам обнаруживаются в составе образца целлюлозы лиственных и хвойных пород, а также однолетних растений.

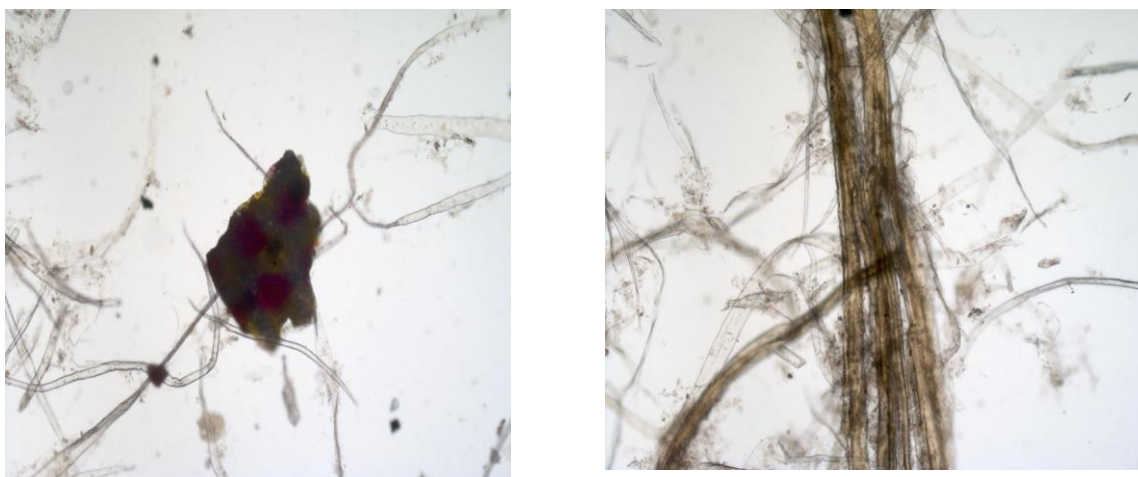


Рис. 3. Фотографии результатов микроскопического исследования

Таблица 2. Результаты испытаний образцов на анализаторе Fiber Tester

Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм	Средний фактор формы, %	Грубость	Средний угол излома	Средняя длина сегмента	Доля мелочи, %
0,98	23,3	85,8	177	56,4	0,675	5,4

Структурно-размерный и морфологический анализ волокна позволяет заключить, что полученный образец «хвостов» имеет показатели близкие к показателям первичного волокна лиственной сульфатной белёной целлюлозы.

Произведенный анализ целлюлозного волокна, полученного из состава ТКО позволяет сделать вывод о возможности его использования при производстве большинства видов бумажных изделий. Однако, переработка смешанных бумажных отходов требует учета специфических характери-

стик при планировании производственного процесса, а также проектировании технологической схемы и выборе основного оборудования. Отдельное внимания стоит уделить очистке массы, а также технологии облагораживания в части отбелики при производстве изделий, требующих высоких значений яркости [4].

Список литературы

1. Production volume of paper and paperboard worldwide from 2010 to 2023, by type // Statista – Электрон. дан. – URL: <https://www.statista.com/statistics/240598/production-of-paper-and-cardboard-in-selected-countries/>
2. Приказ Росреестра от 10.11.2020 N П/0412 «Об утверждении классификатора видов разрешенного использования земельных участков» (Зарегистрировано в Минюсте России 15.12.2020 N 61482) URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_371246/
3. Российская Федерация. Федеральный закон «Об охране окружающей среды». Принят Государственной Думой 20 декабря 2001 года. Одобрен Советом Федерации 26 декабря 2001 года. URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823/
4. Ванчаков М.В., Кулешов А.В., Александров А.В., Гаузе А.А. Технология и оборудование переработки макулатуры. Часть III: учебное пособие. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД., 2019. 139 с.

ВЛИЯНИЕ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**М.В. Коваленко, А.Д. Сергеев, А.В. Паньшин, В.В. Михеенко, Г.И. Шаламова,
И.А. Карпов, А.О. Уварова**

АО «Группа «Илим»

Качество целлюлозы, получаемой из древесины, зависит не только от вида сырья и технологии варки, но и от условий и срока хранения древесины. Даже относительно кратковременное хранение может приводить к химическим, биологическим и структурным изменениям, влияющим на выход и характеристики целлюлозы.

THE EFFECT OF WOOD STORAGE LIFE ON THE QUALITY OF PULP

**M.V. Kovalenko, A.D. Sergeev, A.V. Panshin, V.V. Mikheenko, G.I. Shalamova,
I.A. Karpov, A.O. Uvarova**

Ilim Group

The quality of pulpwood depends not only on the type of raw materials and cooking technology, but also on the conditions and storage life of wood. Even relatively short-term storage can lead to chemical, biological, and structural changes that affect the yield and characteristics of cellulose.

Срок хранения древесины – критически важный фактор, влияющий на качество целлюлозы, особенно если древесина используется для сульфатной или содовой варки. С течением времени в древесине происходят биохимические и физико-химические изменения, которые влияют на выход целлюлозы, количество отходов сортирования, а также и на прочностные свойства полуфабриката.

Поэтому главной целью данной работы являлось изучение влияния сроков хранения балансовой древесины как хвойных, так и лиственных пород на химический состав, выход целлюлозы, а также прочностные показатели целлюлозы после варки. Для исследований использовались модельные деревья: сосны, ели, пихты, лиственницы, осины и березы.

Данные исследования проводились на протяжении более 2,5 лет.

Сульфатные варки проводились на лабораторной варочной установке компании CRS Reaktor Engineering (Швеция) по режимам, максимально приближенным к режимам варок на хвойных и лиственных потоках филиалов Группы «Илим» в Братске и Усть-Илимске с использованием производственного белого щелока. Анализ качественных показателей целлюлозы осуществлялся в соответствии со стандартными методами исследования.

При хранении древесины наблюдается значительное уменьшение содержания гемицеллюлоз, особенно арабинозы (до –72 %), галактозы (до – 61 %) и ксилозы (до – 43 %) [1].

В среднем суммарный объём углеводов (гемицеллюлоз+целлюлоза) снижается на 40 %, тогда как целлюлоза деградирует менее активно, снижаясь на ~16 % [1].

Основным фактором деградации является влажность хранения. При высокой влажности и температурных колебаниях ферменты грибов работают активнее. Хранение на открытом воздухе приводит к более значительному разрушению, особенно в первые 2 месяца, когда концентрация экстрактивных веществ быстро падает [2, 3].

В климатических условиях повышенной влажности (летом, осенью) отмечается резкое снижение качества уже через 2–4 месяца [4].

За 18 месяцев хранения влажность древесины березы снизилась с 44,0 до 19,6 %. Базисная плотность существенно не изменилась. Изменение содержания целлюлозы, лигнина и пентозанов, вероятно, обусловлено неоднородным химическим составом по высоте и сечению ствола березы. Относительное содержание смол и жиров уменьшилось на 40,0 % после 6 месяцев хранения и практически не менялось при дальнейшем хранении (табл. 1).

Таблица 1. Изменение физико-химических свойств древесины березы в процессе хранения

Период хранения	Влажность, %	Плотность древесины, кг/м ³	Содержание, % от а.с. древесины					
			целлюлозы	лигнина	смол и жиров	ВРВ	пентозанов	золы
1-й год								
Апрель	44,0	466	44,0	20,0	2,55	2,16	25,9	0,29
Июнь	30,5	453	43,6	19,3	2,17	1,23	26,8	0,21
Июль	32,8	456	46,8	20,1	2,16	0,62	24,4	0,31
Сентябрь	22,3	438	46,9	21,7	1,58	0,68	23,4	0,30
2-й год								
Август	22,9	450	45,7	22,1	1,58	0,41	25,7	0,26
Октябрь	19,6	439	46,8	23,3	1,52	0,86	24,8	0,31

За 18 месяцев хранения влажность древесины осины снизилась с 46,1, до 30,0 %. Базисная плотность практически не изменялась, содержание целлюлозы, лигнина и пентозанов изменилось мало (табл. 2).

Таблица 2. Изменение физико-химических свойств древесины осины в процессе хранения

Период хранения	Влажность, %	Плотность древесины, кг/м ³	Содержание, % от а.с. древесины					
			целлюлозы	лигнина	смол и жиров	ВРВ	Пентозанов	золы
1-й год								
Апрель	46,1	377	52,7	16,6	2,38	2,65	21,9	0,36
Июнь	33,5	373	52,1	16,8	1,75	1,71	22,4	0,23
Июль	33,0	378	52,7	17,5	1,77	1,30	19,8	0,41
Сентябрь	26,2	378	53,7	19,2	1,40	1,44	20,3	0,35
2-й год								
Август	23,2	372	52,3	18,7	1,35	1,47	21,5	0,24
Октябрь	30,0	365	53,4	19,3	1,44	1,47	20,9	0,37

Относительное содержание смол и жиров как в осиновой, так и в березовой древесине уменьшилось на 40 % после 6 месяцев хранения и практически не менялось при дальнейшем хранении. Однако, при хранении осиновых балансов более 6 месяцев выход целлюлозы значительно снижается. Более длительное хранение осиновой древесины также отражается на физико-механических показателях целлюлозы (рис. 1 и рис. 2).

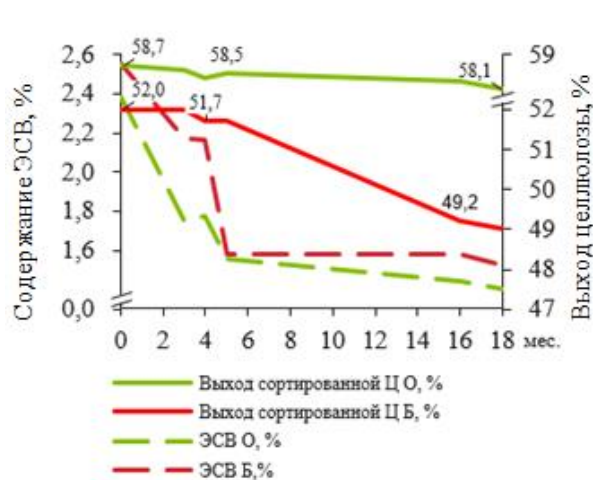


Рис. 1. Изменение содержания ЭСВ и выхода целлюлозы (из осины и березы) в зависимости от сроков хранения древесины

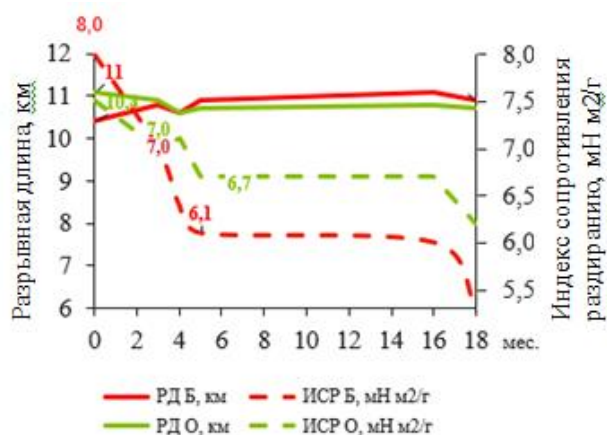


Рис. 2. Изменение физико-механических показателей целлюлозы (из осины и березы) в зависимости от сроков хранения древесины

Соответственно, при хранении балансовой древесины осины и березы за 18 месяцев отмечены следующие изменения:

– базисная плотность, содержание целлюлозы, лигнина и пентозанов существенно не изменились;

- влажность березы уменьшилась в 2,2 раза с 44,0 до 19,6 %, осины – в 1,5 раза с 46,1 до 30,0 %;
- за первый летний период хранения содержание смол и жиров (ЭСВ) снизилось в древесине березы и древесине осины на 40,0 % и практически не менялось при дальнейшем хранении;
- содержание водорастворимых веществ уменьшилось в древесине березы в 2,5 раза с 2,16 до 0,86 %, в древесине осины – в 1,8 раза с 2,65 до 1,47 %;
- выход и разрывная длина целлюлозы после варок осины, березы существенно не изменились;
- индекс сопротивления раздиранию уменьшился: после варки березы на 34 %, после варки осины – на 11 %;
- белимость (расходы химикатов) после хранения осины, смеси березы и осины практически не изменилась. При длительном хранении (более 6 месяцев) белизна целлюлозы из древесины березы при одинаковом расходе химикатов увеличилась на 1 %;
- прочностные показатели беленой лиственной целлюлозы сохранились на высоком уровне, исключение: снижение индекса сопротивления раздиранию березы на 20 % с 8,4 до 6,7 мН·м²/г, осины – на 15 % с 8,5 до 7,7 мН·м²/г;
- содержание ЭСВ снизилось в беленой целлюлозе из березы в 2,2 раза с 1,85 до 0,85 %, из смеси березы и осины в 1,7 раза с 0,95 до 0,56 %. Максимальное уменьшение уровня ЭСВ отмечено через месяц хранения древесины березы с 1,85 до 1,01 %;
- при хранении осины происходит увеличение содержания ЭСВ с 0,23 до 0,44 %. Вероятно, это обусловлено превращением значительной части смол и жиров осины в более труднорастворимые при варке и отбелке продукты;

Основные выводы по лиственным породам: В процессе хранения березы в летний период происходит снижение ЭСВ в ГП без значительного снижения выхода целлюлозы и ФМП, срок хранения Березы должен быть не менее 4-6 месяцев. При хранении осины в летний период происходит повышение ЭСВ в беленой целлюлозе. Возможно, это является результатом полимеризации под действием кислорода воздуха ненасыщенных жирных кислот со снижением растворимости при варке, КЩО и отбелке. Срок хранения осины – не более 3 месяцев.

Вторая часть работы посвящена хвойным породам древесины.

При хранении древесины (сосны) в течении одного летнего периода (с апреля по октябрь, 7-8 мес) происходит снижение влажности и плотности древесины, выхода скипидара, повышение удельных норм на щепу и БЩ, снижение выхода целлюлозы, а также потеря ФМП небеленой и беленой целлюлозы.

В процессе хранения древесины сосны в течении 18 месяцев (с апреля) происходят следующие изменения:

- снижение влажности древесины с 48,8 % до 19,6 % и снижение плотности древесины;
- снижение массовой доли скипидара в 3,3 раза (с 1,29 до 0,19 %);
- снижение выхода сортированной целлюлозы, увеличение расхода БЩ и удельного расхода щепы на варку;
- снижение РД после варки с 11 до 9,4 км (15 %); после отбелки с 9,8 до 8,5 км 13 %);
- снижение ИСР после варки и после отбелки также снижается в среднем на 8-10 %;
- для минимизации потерь хвойной древесины даже при хранении в течение одного летнего периода рекомендуется не хранить древесину более 1 года и увлажнять древесину на бирже.

При хранении древесины (ели) в течении одного летнего периода (с мая по октябрь, 7-8 мес) происходит снижение влажности и плотности древесины, увеличение удельных норм на щепу и БЩ, снижение выхода целлюлозы, а также потеря ФМП небеленой и беленой целлюлозы.

В процессе хранения древесины ели в течение 15 месяцев (с мая) происходят следующие изменения:

- снижение влажности древесины с 48 % до 14,5 % и снижение плотности древесины только на 3,2 %;
- удельные нормы расхода древесины ели увеличение всего на 7 %, а выход сортированной целлюлозы снижение на 1,7 %;
- ФМП у ели снижается, но незначительно: снижение РД после варки с 10,4 до 10,0 км (3 %); после отбелки с 9,8 до 9,6 км (2 %);
- снижение ИСР после варки и после отбелки более чувствителен к длительному хранению древесины и снижается в среднем на 10-14 %;
- долгосрочное хранение ели оказывает влияние только на ИСР, на РД не наблюдается значительного снижения;
- удельные нормы расхода потребления древесины на 1 тонну целлюлозы вырастут на 7 %.

При хранении древесины (пихты) в течении одного летнего периода (с мая по октябрь, 7-8 мес) происходит снижение влажности и плотности древесины, увеличение уд. нормы на щепу и БЩ, снижение выхода целлюлозы, а также потеря ФМП небеленой и беленой целлюлозы.

В процессе хранения древесины пихты в течении 15 месяцев (с мая) происходят следующие изменения:

- снижение влажности древесины с 52 % до 26 %, а снижение плотности древесины только на 0,7 %;
- удельные нормы расхода древесины пихты увеличение всего на 3 %, а выход сортированной целлюлозы снижение на 1,5 %;
- ФМП у пихты снижается, снижение РД после варки с 11,2 до 10,0 км (10 %); после отбелки с 10,9 до 9,0 км (17 %);
- снижение ИСР после варки и после отбелки снижается в среднем на 7-12 %;
- долгосрочное хранение пихты оказывает негативное влияние на ФМП целлюлозы.

При хранении древесины (лиственницы) в течении одного летнего периода (с апреля по октябрь, 7-8 мес) происходит снижение влажности и плотности древесины, увеличение удельных норм на щепу и БЩ, снижение выхода целлюлозы, а также потеря ФМП небеленой и беленой целлюлозы.

В процессе хранения древесины лиственницы в течении 15 месяцев (с мая) происходят следующие изменения:

- снижение влажности древесины с 39 % до 26 % и снижение плотности древесины (на 5 %);
- снижение выхода сортированной целлюлозы и увеличение удельного расхода щепы на варку (на 5 % соответственно);
- снижение РД после варки с 7,6 до 7,0 км (9 %); после отбелки с 7,2 до 6,7 км (7 %);
- снижение ИСР после варки и после отбелки значительно снижается в среднем на 19-20 %;
- долгосрочное хранение лиственницы оказывает значительное влияние на ФМП готовой продукции;
- не рекомендуется хранить древесину более 6-8 месяцев.

Список литературы

1. Cabalova I., Belik M., Kuceroва V., Jurczykova T., Bubenikova T. Evaluation of Chemical and Morphological Properties of Spruce Wood Stored in the Natural Environment // Polymers 2023, 15(24), 4734; <https://doi.org/10.3390/polym15244734>.

2. Tripathi S., Mishra O.P., Gangwar A. Chakararti S.K. Impact of wood storage on pulp and paper making properties // Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association. 2011. № 23. pp. 161–164.
3. Szadkowska D., Auriga R., Lesiak A., Szadkowski J., Marchwicka M. Influence of Pine and Alder Woodchips Storage Method on Chemical Composition and Sugar Yield in Liquid Biofuel Production // Polymers 2022, 14(17), 3495; <https://doi.org/10.3390/polym14173495>
4. Hrcka R., Kucerova V., Honig V. Dry-Matter Loss and Changes in the Chemical Composition of Spruce Wood after Long-Term Storing in the Form of Roundwood // Polymers 2022, 14(16), 3400; <https://doi.org/10.3390/polym14163400>

Алфавитный указатель

Агадуллин Д.Р. 21, 224	Гурьев А.В. 21, 224
Албаррам Ф. 32	Гурьева Е.Н. 224
Аким Э.Л. 45, 201	Гусакова М.А. 26
Алашкевич Ю.Д. 145, 236	Дашкевич С.А. 64
Амбросович Ю.А. 263	Демьянцева Е.Ю. 89
Анисимова О.С. 89	Дернова Е.В. 39
Антонова В.С. 171	Драгунов К.В. 295
Артёмов А.В. 273	Дубовый В.К. 89, 102, 285, 301, 326
Балыбердин К.И. 92	Дулькин Д.А. 39
Бахтин А.В. 53	Евдокимов А.Н. 291
Белкина Е.В. 231, 257	Елисеева И.С. 279
Белых Е.В. 71, 79, 82, 85, 87	Зайцев А.В. 102
Берлин А.А. 45	Зайцев В.В. 301
Бобкова Е.А. 157, 201	Захаров П.С. 115
Боголицын К.Г. 279	Зиатдинов А.И. 231
Боркина Я.В. 58	Зылев Д.И. 224
Бровко О.С. 279	Иванчина Е.А. 121, 153
Булычева В.Н. 326	Извеков О.В. 153
Вазиров Р.А. 207	Иксанов Р.А. 231
Вешняков В.А. 267	Карпов И.А. 336
Вититнев А.Ю. 98, 218	Казаков Я.В. 32, 92, 108, 252, 279, 316
Власов Н.Г. 273	Казицин С.Н. 218
Воронцов Р.Н. 125, 224	Канарская З.А. 231, 257
Вураско А.В. 207	Канарский А.В. 231, 257, 260
Галиева А.Р. 231	Карелина А.А. 236, 305
Гареева Я.А. 125	Каретникова Н.В. 98
Гасилова Е.К. 207	Кейзер П.М. 311
Гематдинова В.М. 231	Коваленко М.В. 336
Герман Н.А. 64	Ковернинский И.Н. 102, 326
Глухих В.Г. 115	Кожухов В.А. 137, 236, 305
Гораздова В.В. 39	Кокшаров А.В. 71, 79, 82, 85, 87
Гордейко С.А. 64	Кондратьев А.Д. 331
Горшкова Н.А. 279	Костогоров А.Е. 242
Григорьева П.А. 141	
Губанов И.А. 207	

Красикова А.А. 26	Пен В.Р. 263
Кручина-Богданов И.В. 231, 257	Пен Р.З. 263
Кряжев А.М. 125, 260	Пермяков А.Н. 157
Крякунова Е.В. 231, 257	Петрова М.Г. 141
Кузьмин И.А. 130	Петрова Ю.А. 291
Лаврентьев И.В. 326	Пикурина А.Н. 212
Лапаев Ф.В. 246	Платонов Д.Н. 125
Лапин И.Р. 137	Плахин В.А. 267
Липин В.А. 141, 291	Попова Е.О. 153
Литвинова М.М. 145	Поташев А.В. 162, 188
Луканин П.В. 45	Роговина С.З. 45
Лукьянченко Р.Ю. 231	Романов М.Е. 92, 130
Лунева Т.О. 285	Рыбников О.В. 45
Луцкевич Д.С. 149	Савилов С.В. 285
Любов В.К. 242	Садыева М.А. 121, 153
Макаревич Н.А. 252	Самусик Д.А. 231, 260
Макаревич С.Б. 157	Сергеев А.Д. 336
Марченко Р.А. 145	Севастьянова Ю.В. 26, 162, 188, 195
Маслакова Т.И. 207	Симонова Е.И. 301, 311, 326
Маслова А.В. 153	Синчук А.В. 321
Махотина Л.Г. 157, 246, 295	Слепцова С.И. 295
Медведев В.В. 162, 267	Слобода А.А. 26
Мельничук М.С. 89	Смирнова Е.Г. 311
Мидуков Н.П. 295	Снигерев А.Е. 212
Мингазова Л.А. 231, 257	Соколова В.А. 53
Михеенко В.В. 336	Софронова Е.Д. 141
Мосеев В.Г. 125, 224	Старжинская Е.В. 125
Мусихин Е.К. 207	Таразанов А.А. 157, 201
Мясищева А.С. 291	Топтунов Е.А. 162, 188, 195
Окулова Е.О. 267	Третьяков С.И. 252
Осипов П.В. 166	Уварова А.О. 336
Осовская И.И. 171	Урозова Д.Д. 316
Паламарчук И.А. 279	Усова К.А. 115
Паньшин А.В. 336	Ушаков А.В. 137
Паромов А.В. 177	Фёдорова О.В. 45, 201
Пекарец А.А. 45	

Филиппов И.Б. 125
Флейшер В.Л. 58
Хабаров Ю.Г. 267
Хохлов К.А. 305
Чащина Ю.И. 188
Черная Н.В. 64
Чернышева Т.В. 64
Чорноус А.С. 311
Чудинов А.С. 121
Шаламова Г.И. 336
Шапиро И.Л. 263
Шерстобитов А.Л. 207
Ширин О.И. 141
Шкуро А.Е. 115
Щербань М.Г. 121
Якимов С.А. 71, 79, 82, 85, 87
Ямова М.М. 108
Яровая В.И. 212

Организаторы конференции



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова

Генеральные спонсоры



АО «Архангельский ЦБК»



Публичное акционерное общество «Сбербанк России»

Официальные спонсоры



ООО «Управляющая компания «Объединенные бумажные фабрики»



АО «Группа «Илим»



ООО «БКТ-Сервис»



ООО «ГЛОБАЛ КЕМИКАЛ»



ООО «Торин»



ООО «РХС»



ООО «А-Технолоджи»



Отраслевой форум-выставка «Российская неделя бумаги»



ООО «Синалаб»

Информационная поддержка



Журнал PULP&PAPER INDUSTRY



Научный журнал «Известия высших учебных заведений. Лесной журнал»



Информационно-аналитический портал гофро.org



Информационно-аналитический портал
о целлюлозно-бумажной промышленности



Журнал «Упаковка. Исследования и Развитие»



**АО «Архангельский
целлюлозно-бумажный
комбинат»**

Одно из крупнейших целлюлозно-бумажных предприятий
России и Европы. Это системообразующая компания
в экономике Поморья и Российской Федерации

Комбинат начал работать в 1940 году

**ПРОДУКЦИЯ
АРХАНГЕЛЬСКОГО ЦБК**

Гарантия высокого качества продукции из 100-процентного
древесного сырья и ответственность перед покупателями –
основные принципы, которыми руководствуется коллектив
АЦБК в своей производственной деятельности

ПРОИЗВОДСТВО КАРТОНА

Картон для плоских слоёв гофрокартона
Бумага для гофрирования

ПРОИЗВОДСТВО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза хвойная сульфатная белёная
Целлюлоза лиственная сульфатная белёная

ПРОИЗВОДСТВО БУМАГИ

Бумага односторонней гладкости ЭДП, УДП, ОДП
Бумага обложечная тетрадная

АДРЕС:
164900, Россия, Архангельская область,
г. Новодвинск, ул. Мельникова, 1
<https://www.appm.ru>
Электронная почта: info@appm.ru
+7 (81852) 6-35-00

КОНТАКТНЫЕ ТЕЛЕФОНЫ

Приёмная генерального директора (8 81852) 6-32-02	Отдел снабжения: (8 81852) 6-31-82 (8 81852) 4-23-87 факс	Приёмная административного директора (8 81852) 6-30-62 (8 81852) 6-32-48 факс
Канцелярия (8 81852) 6-30-42 (8 81852) 6-32-31 факс	Отдел продаж: (8 81852) 6-31-29 (8 81852) 6-31-95	



Люди и технологии
всегда рядом





Группа «Илим» – лидер целлюлозно-бумажной промышленности России по объемам производства и инвестиций, один из ведущих отраслевых игроков в мире. **Общий годовой объем производства продукции в 2023 году составил 3,702 млн тонн.**

Группа «Илим» в мире:

- входит в топ-5 по площади арендованных лесов (8,5 млн га);
- входит в топ-10 по производству беленой хвойной целлюлозы, крафтлайнера и товарной небеленой крафт-целлюлозы.

Филиал АО «Группа «Илим» в г. Коряжме

Один из центров целлюлозно-бумажной промышленности страны с 1961 года.

На сегодняшний день на предприятии работают свыше 5 800 человек:

подготовительное производство, картонно-бумажное производство, производство сульфатной беленой целлюлозы и печатных бумаг, производство офисной и офсетной бумаги, ПЛ «Энергетика (собственная ТЭЦ), пожарно-спасательная часть, лесозаготовительные участки, транспортный цех.



Производительность

1,3 млн тонн продукции в год

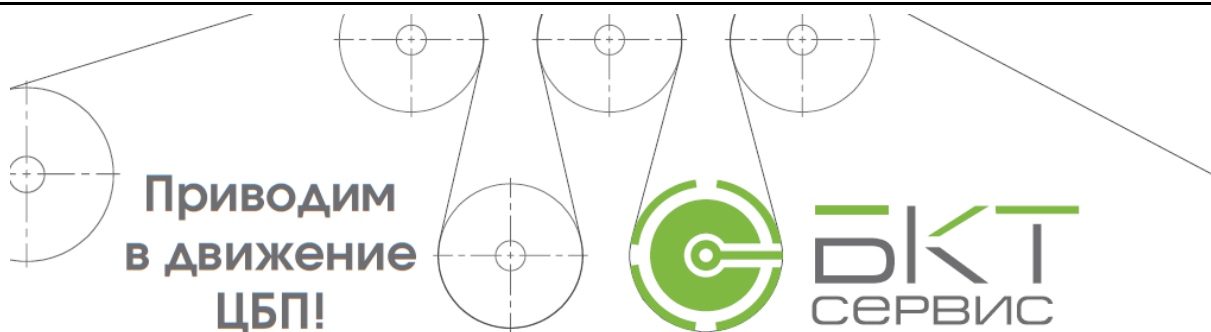


➤ **Продукция**

- картон для плоских слоев гофрокартона (крафтлайнер)
- бумага для гофрирования (флутинг)
- офсетная бумага для печати
- мелованная бумага
- мешочная, упаковочная бумага
- обойная бумага
- сульфатная беленая лиственная целлюлоза
- небеленая хвойная целлюлоза
- продукты лесохимической переработки

➤ **Собственный бренд офисной бумаги «Илим» («Илим Стандарт», «Илим Профи»)**





О КОМПАНИИ

БКТ-Сервис успешно работает на российском рынке целлюлозно-бумажной промышленности с 1999 года и предлагает качественный сервис и инжиниринг важных технологических узлов целлюлозно-бумажного производства. Наши специалисты готовы провести большой комплекс работ по обследованию Вашего оборудования для выявления проблемных участков производства и дать рекомендации по оптимизации технологических процессов.

НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Проектирование оборудования и технологических процессов

Выполняем проекты по комплексной модернизации основного и вспомогательного оборудования с проведением инженерных расчетов, 3D моделирования, разработкой конструкторской документации и изготовлением оборудования.

Оборудование для производства целлюлозы, бумаги и картона

Подбираем и поставляем оборудование для ПКС, сушильных цилиндров, систем вентиляции, массоподготовки и сортирования, систем смазки и гидравлики, вакуумных систем, а также ножи, отсекки, фильеры. Разрабатываем программы комплексной модернизации БДМ и КДМ.

Химические технологии

Реализуем химические программы по улучшению массообменных процессов при производстве полуфабрикатов, контролю смолы, минеральных отложений, пеногашению и деаэрации, контролю слизи, кондиционированию одежды, улучшению свойств бумаги и картона и др.

Подбираем химикаты, точки их подачи и дозировки, учитывая все особенности производства заказчика.

Одежда машин

Подбираем, поставляем и проводим сервис одежды машин. Оказываем полную поддержку от определения дизайнов и подбора оптимальных параметров сеток, сукон и валов до их установки, а также предлагаем сервисное обслуживание, оптимизацию и настройку работы машины.

www.bktservice.ru

bkt@bktservice.ru +7 (812) 347-88-51
192012, Санкт-Петербург,
ул. Ново-Александровская, д. 14, пом. 9Н



ОБФ

Объединенные
бумажные
фабрики

ukobf.com



Объединенные бумажные фабрики – группа производственных предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Компания основана в 2003 году.

Крупнейший игрок на рынке **макулатурного** тарного картона.



по объему
производства
тарного картона



по объему
производства
макулатурного
тарного картона



по объему
реализации
макулатурного
тарного картона

Компания также производит твердые древесноволокнистые плиты, многослойный картон (переплетный, коробочный, гильзовый), широкий ассортимент бумажно-беловых изделий, экопакеты из макулатурного сырья, гофроупаковку, гибкую бумажную упаковку: пергамент, упаковочные виды бумаг, комбинированные материалы и пакеты с V-образным дном.

Объединены общим делом



СКБК

Сухоносский
картонно-бумажный
комбинат



ПЗБМ

Полотняно-Заводская
бумажная
мануфактура



БКФ

Балахнинская
картонная
фабрика



ФОРМАТ

Торговый дом



ТБФ

Троицкая
бумажная
фабрика



**ОБФ
ВТОРМА**

ТОРИН

оборудование ЦБП

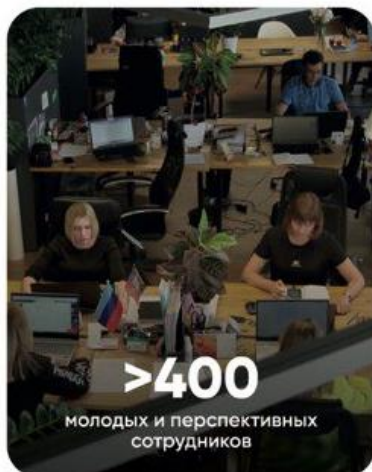


ООО «ТОРИН», Россия, г. Архангельск, ул. Ильича
63, корп. 1, стр. 1. Тел: (8182) 60-89-95,
e-mail: info@oootorin.ru



Global Chemical

Прогрессивная российская компания по производству специальных химических продуктов для различных отраслей промышленности.



Собственные разработки – двигатель прогресса и инноваций. Используя новейшее оборудование и современные методы исследований, НИЦ Global Chemical создает высокотехнологичные решения с учетом особенностей и потребностей конкретного промышленного производства.



Российская компания Global Chemical располагает собственными производственными площадками в г. Волжский Волгоградской области. Осуществляем все этапы производства химической продукции – от закупки сырья и материалов до конечного изготовления готового продукта и доставки к клиенту.

Основными продуктами являются прокатные масла, ингибиторы, пеногасители, проклеивающие агенты, моющие составы, флокулянты, адгезивы и многие другие специализированные продукты.

В 2024 году запущено производство адгезивов для гофротары, тетрапак, круговой этикетки и санитарно-гигиенических изделий.

Во 2 квартале 2025 года проект адгезивов был масштабирован и запущен новый отдельный цех по производству клеев-расплавов с производительностью 11000 тонн/год.



ЭФФЕКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И БУМАГИ И ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

АВТОМАТИЗАЦИЯ

УСЛУГИ

Обслуживание оборудования
Услуги на остановках
Технические аудиты
Услуги по шиф-монтажу
Услуги по ПНР

ЗАПЧАСТИ

ОБОРУДОВАНИЕ

Технологические системы и оборудование
Декаптеры
Насосы
Клапаны
КИП

О компании

А-Технолоджи - ведущий поставщик инновационного промышленного оборудования. Мы предлагаем широкий ассортимент высококачественных решений для целлюлозно-бумажной, горнодобывающей, пищевой и других отраслей. Благодаря нашему опыту и экспертизе, мы гарантируем индивидуальный подход, конкурентоспособные цены и надежность. Сотрудничество с ведущими производителями в Китае, Турции, позволяет нам предоставлять передовые технологии и высокую производительность. Обращайтесь к нам для эффективных решений и профессионального обслуживания в сфере промышленного оборудования.

Наша миссия

Наша миссия - предоставлять нашим клиентам эффективные технологические решения, которые помогают им повысить эффективность и производительность их бизнеса, а также уменьшить количество вредных выбросов и сбросов. Мы стремимся стать надежным и долгосрочным партнером для всех наших клиентов, предоставляя им индивидуальный подход и высокий уровень сервиса.

Мы лучшие в своём деле!

Что мы предлагаем:

1. Поставка оборудования и запасных частей

Мы предлагаем широкий ассортимент высококачественных технических решений для различных отраслей. Наша команда экспертов поможет подобрать оптимальные решения, учитывая Ваши уникальные потребности. Гарантируем надежность, производительность и техническую поддержку на всех этапах сотрудничества

3. Сервисные услуги

Мы заботимся о Вашем предприятии и готовы предложить широкий спектр решений, чтобы обеспечить бесперебойную работу Вашего оборудования. Наша команда сертифицированных специалистов готова к оперативным выездам на объекты, проведению профилактических работ и ремонту оборудования любой сложности

2. Проектирование и строительство «под ключ»

Мы разрабатываем комплексные проекты, начиная с концепции и проектирования, и заканчивая полным строительством объекта. Наша экспертная команда внимательно изучает потребности клиента, разрабатывает оптимальные решения и обеспечивает эффективное управление проектом от начала до конца

4. Техническое обслуживание

Наша команда специалистов предлагает регулярное и качественное обслуживание, поддерживая работоспособность и эффективность Вашего оборудования. Мы предлагаем гибкие планы обслуживания, специально адаптированные к Вашим потребностям, чтобы минимизировать риски простоев и увеличить производительность

Тел.: +7-921-351-44-91

Email: info@a-technologies.ru

www.a-technologies.ru



ООО «Компания Налко» - лидер в области разработки и производства химических реагентов для промышленных предприятий. Локализованные и созданные вновь химические реагенты, выпускаемые под брендом **CINALAB**, покрывают практически все стадии производства целлюлозно-бумажной промышленности, включая обработку воды, энергетику и другие вспомогательные процессы.

Инновационные технологии CINALAB

Ежедневно эксперты **CINALAB** разрабатывают и внедряют комплексные решения, которые обеспечивают:

- **Повышение прочности продукции из макулатуры**

Технологии **CINALAB** значительно увеличивают такие характеристики, как SCT, жесткость при изгибе и прочность на изломе (ч.д.п.), позволяя производить высококачественную бумагу и картон из вторичного сырья.

- **Минимизацию отложений на оборудовании**

Снижение содержания экстрактивных веществ и древесных смол значительно сокращает отложения на оборудовании, повышая стабильность производства и качество волокна.

- **Оптимизацию применения красителей**

Благодаря передовым технологиям **CINALAB** обеспечивается максимальная эффективность использования красителей в процессе производства бумаги и картона различных сортов.

Все технологии **CINALAB** для производства целлюлозы, бумаги и картона доступны по QR-коду.
Просто отсканируйте его!



Контакты:

ООО «КОМПАНИЯ НАЛКО»

115114, г. Москва, ул. Летниковская, д. 10, стр. 4

Телефон: +7 (495) 980-70-60

CINALAB
TRUSTED QUALITY



- Бицидные препараты
- Химикаты для промывки прессовых сукон, систем БДМ и оборудования мокрой части
- Пеногасители
- Оптические отбеливатели
- Крахмалы и упрочняющие добавки
- Химикаты для систем удержания волокна и оптимизации процессов обезвоживания на сеточном столе
- Дозирующие системы

ООО «РХС» - химическая компания, объединившая многолетний опыт, экспертные знания и технологические компетенции для обеспечения предприятий различных отраслей промышленности высококачественными химическими продуктами и услугами. Для предприятий целлюлозно-бумажной промышленности мы предлагаем специализированную химию, включающую функциональные и процессные химикаты для улучшения производительности машин, повышения качества готовой продукции и экологической безопасности производств, а также технический и технологический сервис систем водоподготовки и водоотведения, включая подбор дозирующего оборудования и поставки полного спектра химических реагентов.

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ХИМИЯ

ДЛЯ ЦБК

**СОБСТВЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО
СКЛАДСКОЙ КОМПЛЕКС
ЛОГИСТИЧЕСКИЕ УСЛУГИ**

Для разработки новых и модификации существующих продуктов и технологических решений, а также испытания материалов создан научно-исследовательский центр. Компания располагает собственной производственной базой и химико-аналитической лабораторией, созданной на базе НИЦ и оснащенной современным оборудованием, техникой и средствами измерений.

rhs-chem.ru

ОФИС: 192012, САНКТ-ПЕТЕРБУРГ,
ПР. ОБУХОВСКОЙ ОБОРОНЫ, Д. 271, ЛИТ. А, ОФИС 1002
СКЛАД: 196641, САНКТ-ПЕТЕРБУРГ, ПОС. МЕТАЛЛОСТРОЙ,
ДОРОГА НА МЕТАЛЛОСТРОЙ, Д.3, КОРП.5, ЛИТ. А
EMAIL: INFO@RHS-CHEM.RU



Russian
Paper Week

Российская
Неделя Бумаги

Отраслевой форум-выставка
целлюлозно-бумажной промышленности
и индустрии бумажной упаковки

24–25 сентября 2025

Москва, Выставочный комплекс
«Тимирязев Центр»

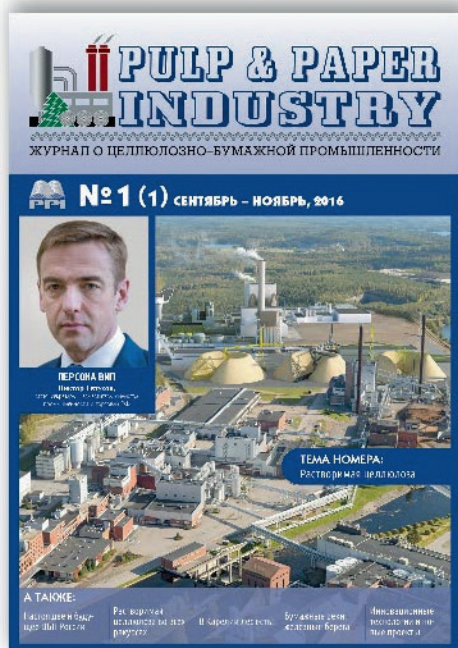
Регистрация на деловую часть открыта
Участие бесплатное
Количество мест ограничено



www.rupaperweek.moscow

PULP & PAPER INDUSTRY

ЖУРНАЛ О ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



pulpanpaper.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/>



ФГАУ ВО «Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Инновационно-технологический центр

«Современные технологии переработки биоресурсов Севера»

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ:

- гофротара
- гофрированный картон
- флютинг
- картон-лайнер
- бумага
- волокнистые полуфабрикаты

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.



ИССЛЕДУЕМЫЕ СВОЙСТВА:

- оптические
- деформационные
- прочностные



- 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 отбеливания 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.

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, i.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

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]