

УДК 676.154.6

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.6.145

ПЕРЕРАБОТКА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ВЫСОКОГО ВЫХОДА*

В.Н. Иванова, асп.

Д.Ю. Уварова, асп.

Л.Г. Махотина, д-р техн. наук, доц.

Э.Л. Аким, д-р техн. наук, проф.

¹Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия, 198095; e-mail: tckm.gturp@mail.ru

Биомасса дерева является не только сырьем, но и источником энергии, поэтому рациональное использование лесных ресурсов – одна из задач, стоящих перед производителями. Повышение спроса на «зеленые» технологии приводит к поиску новых путей глубокой переработки древесины и волокнистых полуфабрикатов на ее основе. В связи с этим актуальны исследования в области получения порошковых микроструктурированных целлюлоз из волокнистых полуфабрикатов, содержащих существенное количество лигнина, – химико-термомеханической массы из древесины ели и осины. Для получения порошковых целлюлоз были использованы модифицированные методики, в основе которых классические схемы гидролиза целлюлозы. Установлено, что наиболее мелкодисперсный образец с высоким содержанием порошковой целлюлозы получен при обработке соляной кислотой беленой химико-термомеханической массы из осины.

Ключевые слова: порошковая целлюлоза, волокнистые полуфабрикаты высокого выхода, глубокая переработка древесины, химико-термомеханическая масса.

Введение

В современных рыночных условиях устойчивое развитие промышленности предполагает создание высокотехнологичной наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью. Целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) не является исключением в мировой тенденции. Биомасса дерева используется не только как сырье, но и как источник энергии, поэтому рациональное применение лесных ресурсов за счет глубокой переработки древесины, сокращения отходов ЦБП – актуальнейшая задача для производителей многих стран.

*Статья подготовлена по материалам IV Международной научно-технической конференции «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов», посвященной памяти проф. В.И. Комарова (Архангельск, 14–16 сент. 2017 г.).

Для цитирования: Иванова В.Н., Уварова Д.Ю., Махотина Л.Г., Аким Э.Л. Переработка волокнистых полуфабрикатов высокого выхода // Лесн. журн. 2017. № 6. С. 145–150. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.6.145

Один из продуктов глубокой переработки древесины – порошковая целлюлоза (ПЦ). Схемы получения порошковых и микрокристаллических видов целлюлозы обычно включают в себя стадию кислотного гидролиза [2]. В качестве природных волокнистых полуфабрикатов для ее производства в основном используют древесную и хлопковую целлюлозу, а также целлюлозу из жома однолетних растений [1].

Перспективным видом древесных волокнистых полуфабрикатов (ВПФ) является беленая химико-термомеханическая масса (БХТММ), выход которой составляет свыше 85 %. Так, в Китае на 34 предприятиях ЦБП работают более 50 технологических линий по выпуску ВПФ общей производительностью 10,73 млн т в год. На 25 из них БХТММ получают из древесины тополя или из смеси тополя и эвкалипта [10].

В основном БХТММ используют для изготовления газетных и белых видов бумаги для печати, а также в композиции тароупаковочных видов картона. Поскольку спрос на печатные виды бумаги снижается, а мировое производство ВПФ высокого выхода (в первую очередь в Китае) увеличивается, необходимо изучить возможности расширения областей применения этих полуфабрикатов [3].

Анализ литературных данных показал, что исследования в области глубокой переработки ВПФ высокого выхода практически отсутствуют [4, 5]. В связи с этим изучение процесса получения полуцеллюлозы из товарных видов БХТММ актуально.

Объекты и методы исследования

В качестве сырья использовали товарную БХТММ из древесины ели и осины по технологии фирмы «Metso». Обработку исходных образцов БХТММ осуществляли по модифицированной методике получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), изложенной в экспериментах О. Батисты, а также по методике, основанной на сернокислом гидролизе [7–9].

Процесс гидролиза образцов ВПФ производили в соляной (или серной) кислоте (концентрация – 2,5 моль/л). Реакционную смесь нагревали до температуры 100 °С на глицериновой бане, периодически перемешивая (гидро модуль = 1 : 15; продолжительность процесса – 1 ч).

Морфологические характеристики препаратов ПЦ (длина и ширина волокна, количество мелкого (длиной менее 200 мкм) волокна, индекс фибрилляции, доля рубленых волокон и др.), полученных при обработке исходных ВПФ, определяли на анализаторе волокна Morfi Compact.

Химические свойства устанавливали в соответствии с методиками анализа древесины и целлюлозы, основанными на классических методах органической химии [6].

Среднюю степень полимеризации (СП) целлюлозы (общую целлюлозу) определяли на образцах, полученных из БХТММ азотно-спиртовым методом Кюршнера, содержание лигнина – по сернокислому методу Класона, содер-

жание легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП) – по методу Макэна и Шоорля [6].

Установлено, что в исходных образцах БХТММ из ели СП составляет 600, из осины – 500; содержание лигнина – соответственно 33 и 21 %, содержание ЛГП – соответственно 4 и 12 %.

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1, 2 представлены результаты анализа свойств образцов ВПФ из древесины ели и осины до и после обработки с использованием водных растворов соляной и серной кислот.

Таблица 1

Содержание (%) общей целлюлозы в образцах ВПФ из древесины ели и осины

Древесина	БХТММ	Образцы ПЦ, полученные обработкой БХТММ кислотой	
		соляной	серной
Ель	67,0	65,0	70,0
Осина	60,0	74,2	75,4

Значительное увеличение процентного содержания общей целлюлозы (табл. 1) в образце ПЦ, полученной из БХТММ древесины осины при обработке с использованием как соляной, так и серной кислот, вероятно, является следствием растворения легкогидролизуемой части полисахаридов (гемицеллюлоз, водорастворимых полисахаридов и др.), которые, как показали наши исследования, в большем количестве содержатся в осиновой БХТММ.

Таблица 2

Морфологические свойства образцов ВПФ из древесины ели (числитель) и осины (знаменатель)

Показатель	БХТММ	Образцы ПЦ, полученные обработкой БХТММ кислотой	
		соляной	серной
Длина крупноволокнистой фракции, мкм	1187/798	447/306	589/369
Ширина фракции, мкм	31,0/27,0	37,4/34,9	35,7/30,5
Индекс фибрилляции, %	1,570/1,190	0,841/0,683	1,870/0,512
Доля волокнистой фракции менее 200 мкм, %	14,0/14,3	46,0/84,0	24,3/57,0

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что в процессе обработки образцов кислотой морфология волокна существенно изменяется: значительно уменьшается длина основной волокнистой фракции и увеличивается содержание мелкодисперсной фракции. Для ПЦ, полученной обработкой соляной кислотой БХТММ из ели, содержание фракции менее 200 мкм воз-

росло в 3,3 раза, в случае обработки серной кислотой – только в 1,7 раза, для ПЦ из осины – соответственно в 5,9 и 4,0 раза. Индекс фибрилляции для ПЦ, полученной обработкой соляной кислотой БХТММ из ели, уменьшился практически в 2 раза, в случае обработки серной кислотой – увеличился в 1,2 раза, для ПЦ из осины – соответственно в 1,7 и 2,2 раза. Средние значения СП всех исследуемых образцов снизились в несколько раз.

Такой характер влияния водных растворов кислот объясняется гидролитической деструкцией, в результате которой происходит разрушение волокон, растворение низкомолекулярных фракций целлюлозы, гемицеллюлоз и деструктурированного лигнина. Целлюлоза теряет волокнистую структуру и превращается в порошок [1].

Как показал суммарный анализ данных, наиболее мелкодисперсный образец порошковой целлюлозы с размером частиц 306 мкм, содержащий 84 % частиц менее 200 мкм, получен при обработке соляной кислотой образца БХТММ из осины.

Можно предположить, что это связано с тем, что средняя СП и длина волокон целлюлозы в исходном образце БХТММ из древесины осины меньше, чем в образце из ели. Кроме того, в исходном образце БХТММ из осины содержится меньшее количество лигнина, сетчатая структура и функциональная активность которого оказывают негативное влияние на динамику гидролиза целлюлозы. Известно [7], что каталитическая активность соляной кислоты превышает таковую у серной кислоты в реакциях гидролиза целлюлозы. Необходимо отметить, что при обработке соляной кислотой образцы БХТММ из осины темнеют.

Заключение

Показана возможность получения порошковых микроструктурированных целлюлоз из беленых древесных волокнистых полуфабрикатов высокого выхода. Наиболее мелкодисперсный образец с высоким содержанием порошковой целлюлозы получен при обработке соляной кислотой БХТММ из осины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Куинир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 33–41.
2. Баттиста О.А. Микрокристаллическая целлюлоза // Целлюлоза и ее производные: пер. с англ. под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. Т. 2. М., 1974. С. 412–421.
3. Ежегодный обзор рынка лесных товаров. 2013–2014 гг. Женева, 2014. 144 с. ISBN 978-92-1-117081-8, ISSN 1020-2269.
4. Иванова В.Н., Махотина Л.Г. Исследование возможности получения порошковой целлюлозы из древесной (механической) массы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2016. № 10. С. 54–57.

5. Махотина Л.Г., Иванова В.Н. Исследование влияния технологических параметров получения порошковой целлюлозы на ее свойства // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2016. № 10. С. 58–59.

6. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.

7. Battista O.A. Colloidal Macromolecular Phenomena // American Scientist. 1965. Vol. 53, no. 2. Pp. 151–173.

8. Battista O.A., Smith P.A. Microcrystalline Cellulose // Industr. Eng. Chem. 1962. Vol. 54(9), Pp. 20–29.

9. Gong G., Mathew A.P., Oksman K. Preparation of Nanocellulose with High Aspect Ratio from Wood // Proc. 4th Sci. Conf. Lulea University of Technology, 25 November 2009. Sweden: Lulea University of Technology Publ., 2009. 16 p.

10. International Poplar Commission. Country Reports of the People's Republic of China // Poplar Special Commission, Chinese Society of Forestry; Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry, 2016.

Поступила 16.09.17

UDC 676.154.6

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.6.145

High-Yield Pulp Processing

V.N. Ivanova, Postgraduate Student

D.Yu. Uvarova, Postgraduate Student

L.G. Makhotina, Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor

E.L. Akim, Doctor of Engineering Sciences, Professor

Higher School of Technology and Energy, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. Ivana Chernykh, 4, Saint Petersburg, 198095, Russian Federation; e-mail: tckm.gturp@mail.ru

Tree biomass is not only a raw material, but also a source of energy. Therefore, rational use of forest resources is one of the tasks facing producers. The increased demand for green technologies leads to the looking for new ways of added-value wood processing and wood pulp on its basis. In this connection, the studies of production of microstructured powdered celluloses from wood pulp containing a substantial amount of lignin – Chemico-Thermomechanical Pulping from spruce and aspen wood, are relevant. We use the modified procedures based on the classical schemes of hydrolysis of cellulose for the production of powdered celluloses. The most finely dispersed sample with a high content of powdered cellulose is obtained by hydrochloric acid treatment of aspen Bleached Chemico-Thermomechanical Pulping.

Keywords: powdered cellulose, high-yield pulp, added-value wood processing, Chemico-Thermomechanical Pulping.

For citation: Ivanova V.N., Uvarova D.Yu., Makhotina L.G., Akim E.L. High-Yield Pulp Processing. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2017, no. 6, pp. 145–150. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.6.145

REFERENCES

1. Autlov S.A., Bazarnova N.G., Kushnir E.Yu. Mikrokrystallicheskaya tsellyuloza: struktura, svoystva i oblasti primeneniya [Microcrystalline Cellulose. Structure, Properties and Applications (Review)]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Material], 2013, no. 3, pp. 33–41.
2. Battista O.A. Microcrystalline Cellulose. *Cellulose and Cellulose Derivatives*. Ed. by N.M. Bikales, L. Segal. Vol. 2. New York, London, Sydney, Toronto, Wiley Interscience, 1971 (Russ. ed.: Z.A. Rogovin. *Tsellyuloza i ee proizvodnye*. T. 2. Moscow, Mir Publ., 1974, pp. 412–421).
3. Forest Products Annual Market Review 2013–2014. *UNECE/FAO Geneva Timber and Forest Study Paper 36*. Geneva, Switzerland, 2014. 144 p. ISBN 978-92-1-117081-8, ISSN 1020-2269.
4. Ivanova V.N., Makhotina L.G. Issledovanie vozmozhnosti polucheniya poroshkovoy tsellyulozy iz drevesnoy (mekhanicheskoy) massy [Powdered Cellulose Obtaining from Wood (Mechanical) Mass]. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Pulp. Paper. Board], 2016, no. 10, pp. 54–57.
5. Makhotina L.G., Ivanova V.N. Issledovanie vliyaniya tekhnologicheskikh parametrov polucheniya poroshkovoy tsellyulozy na ee svoystva [The Influence of Technological Parameters of the Powdered Cellulose Production on Its Properties]. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Pulp. Paper. Board], 2016, no. 10, pp. 58–59.
6. Obolenskaya A.V., El'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory Work on Wood and Cellulose Chemistry]. Moscow, Ekologiya Publ., 1991. 320 p. (In Russ.)
7. Battista O.A. Colloidal Macromolecular Phenomena. *American Scientist*, 1965, vol. 53, no. 2, pp. 151–173.
8. Battista O.A., Smith P.A. Microcrystalline Cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1962, no. 54(9), pp. 20–29.
9. Gong G., Mathew A.P., Oksman K. Preparation of Nanocellulose with High Aspect Ratio from Wood. *Proc. 4th Sci. Conf. Lulea University of Technology, 25 November 2009*. Sweden, Lulea University of Technology Publ., 2009. 16 p.
10. International Poplar Commission. Country Reports of the People's Republic of China. *Poplar Special Commission, Chinese Society of Forestry. Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry*, 2016.

Received on September 16, 2017
