



# **СОВРЕМЕННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ. АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ**

**MODERN PULP AND PAPER INDUSTRY. CURRENT  
CHALLENGES AND PROMISING SOLUTIONS**

Материалы

II Международной научно-технической конференции  
молодых учёных и специалистов ЦБП

Том II



Санкт-Петербург  
2021

МИНОБРНАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

---

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ



PAP-FOR 2020



Материалы

II Международной научно-технической конференции  
молодых учёных и специалистов ЦБП

**СОВРЕМЕННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНАЯ  
ПРОМЫШЛЕННОСТЬ. АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ  
И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ**

23 ноября 2020 г.

Том II

**PAP-FOR**  
■ RUSSIA ■

Санкт-Петербург

УДК 676:(665+378+628)+674.8+502.17

ББК 65.9(2)304.18

С 568

Рецензент:

Яков Владимирович Казаков, доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой целлюлозно-бумажных и лесохимических производств  
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова»

С 568 Материалы II Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (Санкт-Петербург, 23 ноября 2020 года) / Отв. ред. О.В. Фёдорова; ред. А.Г. Кузнецов. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – Том II. – 86 с.

**ISBN 978-5-91646-241-8**

В сборнике материалов размещены доклады научно-технической конференции, представленные студентами, аспирантами, молодыми учёными и специалистами целлюлозно-бумажной промышленности России, Республики Беларусь, Индии и Германии, ведущими фундаментальные и прикладные научные исследования. Конференция посвящена проблемам современного состояния целлюлозно-бумажной промышленности.

Представленные доклады освещают четыре основные темы:

- технологии и оборудование ЦБП;
- охрана окружающей среды и энергосбережение;
- проблемы применения профессиональных стандартов;
- условия внедрения наилучших доступных технологий.

Сборник предназначен для тех, кто интересуется современными технологиями и методами исследования в различных отраслях науки.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна.

ISBN 978-5-91646-241-8

© Высшая школа технологии  
и энергетики СПбГУПТД,  
2021

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation  
Federal State Budget Educational Institution of Higher Education  
**SAINT PETERSBURG STATE UNIVERSITY OF INDUSTRIAL  
TECHNOLOGIES AND DESIGN**

---

**HIGHER SCHOOL OF TECHNOLOGY AND ENERGY**



**PAP-FOR 2020**



Proceedings  
of the 2<sup>nd</sup> International State-of-the-Art Conference  
of Young Researchers and Pulp & Paper Industry Specialists

**MODERN PULP AND PAPER INDUSTRY.  
CURRENT CHALLENGES AND PROMISING  
SOLUTIONS**

November 23, 2020

Volume II

**PAP-FOR**  
■ **RUSSIA** ■

Saint Petersburg

UDC 676:(665+378+628)+674.8+502.17

Reviewer:

Yakov Vladimirovich Kazakov, Doctor of Technical Sciences, professor,  
Head of the Department of Pulp and Paper and Wood Chemical Production in the  
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

Proceedings of the 2nd International State-of-the-Art Conference  
of Young Researchers and Pulp & Paper Industry Specialists (Russia, Saint  
Petersburg, 23 of November, 2020). Exec. Ed. O.V. Fedorova, ed. A.G. Kuznetsov.  
Saint Petersburg, SPbSUITD HSTE, 2021, vol. 2, 86 p.

**ISBN 978-5-91646-241-8**

The proceedings contain reports of the scientific and technical conference  
presented by students, postgraduates, young researchers and specialists of pulp and  
paper industry of Russia, The Republic of Belarus, India and Germany, carrying out  
fundamental and applied scientific research projects. The conference is devoted to the  
problems of the current state of pulp and paper industry.

The reports cover four main themes:

- technologies and equipment of the pulp and paper industry;
- environmental protection and energy saving;
- problems of professional standards applying;
- conditions for the implementation of the best available technologies.

These proceedings are intended for those who are interested in modern  
technologies and research methods in various branches of science.

Recommended for publication by the Editorial and Publishing Council of the  
Higher School of Technology and Energy of the St. Petersburg State University of  
Industrial Technologies and Design.

ISBN 978-5-91646-241-8

© Higher School of Technology  
and Energy of SPbSUITD,  
2021

## СОДЕРЖАНИЕ

М.С. Аширова, Е.Ю. Демьянцева <b>Влияние поверхностно-активных веществ на антибактериальные свойства и жиронепроницаемость целлюлозных материалов</b> .....	8
Е.В. Дубоделова, Н.А. Герман, С.И. Шпак, И.Г. Федосенко <b>Комплексный анализ показателей качества и безопасности твердого биотоплива на основе биомассы</b> .....	11
М.М. Лысаченкова, Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин, А.Н. Поташева <b>Перспективы использования спектральных методов для неразрушающего контроля структуры целлюлозно-бумажных материалов</b> .....	17
Н.П. Мидуков, В.С. Куров <b>Оценка физико-механических свойств многослойных волокнистых композиционных материалов с применением цифровых технологий</b> .....	25
Д.А. Прохоров, Л.М. Бойков, Е.Н. Ионин <b>Исследование сценариев устойчивого развития мировой целлюлозно-бумажной промышленности</b> .....	28
О.В. Федорова, А.А. Пекарец, О.А. Ерохина, Е.Г. Орлова, Э.Л. Аким <b>Сравнительная характеристика сорбционной емкости угольных брикетов, полученных при разной температуре пиролиза</b> .....	33
Д.А. Прохоров, Л.М. Бойков, Е.Н. Ионин <b>Исследование путей повышения начальной сухости бумажного полотна как способа интенсификации процесса сушки</b> .....	39
Е.В. Проскурина, О.В. Фёдорова <b>Изучение физико-химических характеристик пектиновых веществ в процессе экстракции из коры хвойных пород древесины</b> .....	49
Ж.К. Прманова, Е.Ю. Демьянцева, О.С. Якубова <b>Мицеллообразование в бинарных смесях компонентов сульфатного мыла лиственных пород</b> .....	53
Р.А. Смит, Е.Ю. Демьянцева, Л.А. Главатских <b>Особенности солюбилизирующего действия амфифильных соединений и их смесей при обессмоливании волокнистых полуфабрикатов</b> .....	56
О.В. Федорова, Р.А. Петьков, А.А. Таразанов, Э.Л. Аким <b>Изучение содержания гемицеллюлоз в лигноуглеводном комплексе при различных способах его осаждения из черного щелока</b> .....	62
А.А. Сосновская, В.Л. Флейшер <b>Вспениватели для флотации сильвина на основе компонентов живичного скипидара</b> .....	67
А.Б. Тимошенко, А.Б. Никандров <b>Эффективные химикаты для удержания и обезвоживания бумажной массы при производстве картона из макулатурного сырья</b> .....	71

О.С. Якубова, Е.Ю. Демьянцева, В.С. Пугаев	
<b>Проблемы извлечения сульфатного мыла из отработанных растворов после варки древесины лиственных пород</b> .....	77
Hina Khan, Dharm Dutt	
<b>Structural investigation of bacterial nanocellulose produced by strain of <i>komagateibacter</i> genus</b> .....	81

## CONTENT

M.S. Ashirova, E.Yu. Demiantseva	
<b>Influence of surfactants on the antibacterial properties and grease resistance of cellulosic materials</b> .....	10
E.V. Dubodelova, N.A. Herman, S.I. Shpak, I.G. Fedosenko	
<b>Comprehensive analysis of quality and safety indicators for solid biofuels based on biomass</b> .....	16
M.M. Lysachenkova, Y.V. Kazakov, D.G. Chukhchin, A.N. Potasheva	
<b>Possibility of the using of spectral methods for non-destructive testing of the pulp and paper materials structure</b> .....	23
N.P. Midukov, V.S. Kurov	
<b>Evaluation of physical and mechanical properties of multilayer fibrous composite materials using digital technologies</b> .....	27
D.A. Prokhorov, L.M. Boykov, E.N. Ionin	
<b>Study of sustainable development scenarios for the world pulp and paper industry</b> .....	32
O.V. Fedorova, A.A. Pekarets, O.A. Erokhina, E.G. Orlova, E. L. Akim	
<b>Comparative characteristics of the sorption capacity of coal briquettes obtained at different pyrolysis temperatures</b> .....	38
D.A. Prokhorov, L.M. Boykov, E.N. Ionin	
<b>Study of ways of increasing the initial dryness of the paper web as a method to intensify the drying process</b> .....	47
E.V. Proskurina, O.V. Fedorova	
<b>Study of the physical and chemical characteristics of pektin substances in the process of extraction from the bark of coniferous wood</b> .....	52
Z.K. Prmanova, E.Y. Demyantseva, O.S. Yakubova	
<b>Micelle formation in binary mixtures of sulphate soap components of hardwood</b> .....	55
R.A. Smit, E.Yu. Demyantseva, L.A. Glavatskikh	
<b>Aspects of solubilization by amphiphilic substances and their mixtures during wood pulp deresination</b> .....	60
O.V. Fedorova, R.A. Petkov, A.A. Tarazanov, E.L. Akim	
<b>Study of the content of hemicellulose in the lignocarhydrate complex with different methods</b> .....	65

A.A. Sosnovskaya, V.L. Fleischer	
<b>Foaming agents for the flotation sylvine based on the components of turpentine .....</b>	<b>69</b>
A.B. Timoshenko, A.B. Nikandrov	
<b>Effective chemicals for retention and dehydration of paper pulp in the production of cardboard from waste paper raw materials .....</b>	<b>76</b>
O.S. Yakubova, E.Yu. Demyantseva, V.S. Pugaev	
<b>The problems of sulphate soap extraction from waste liquor after hardwood cooking.....</b>	<b>80</b>
Hina Khan, Dharm Dutt	
<b>Structural investigation of bacterial nanocellulose produced by strain of <i>komagateibacter</i> genus.....</b>	<b>81</b>



## **ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ЖИРОНЕПРОНИЦАЕМОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

М.С. Аширова\*, Е.Ю. Демьянцева

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург*

*E-mail: mailaska1806@gmail.com*

Современные рыночные условия стимулируют рост упаковочных видов бумаг. Качество упаковочных материалов определяется технологией и базовым сырьем [1]. Во время хранения целлюлозные волокна подвержены действию различных микроорганизмов, приводящему к деструкции волокон. Поверхностная обработка целлюлозно-бумажных материалов приводит к изменению их структурных параметров, влияющих на барьерные свойства, благодаря этому волокнистые полуфабрикаты становятся непроницаемыми для жира и микроорганизмов.

Оценено влияние поверхностно-активных веществ катамина АБ, полиоксина и их бинарной смеси на барьерные свойства целлюлозных материалов с анализом коллоидно-химических свойств (поверхностного натяжения, адсорбционной способности целлюлозных волокон), а также жиростойкости и бактерицидных свойств целлюлозных волокон, обработанных исследуемыми веществами.

Обнаружено, что наибольшим антибактериальным эффектом обладает бинарная смесь веществ при соотношении компонентов 50:50, при этом критическая концентрация мицеллообразования смеси уменьшилась в 50 раз, а, следовательно, возможно снижение расхода веществ. На основании коллоидно-химических характеристик найдены оптимальные концентрации для применения данной бинарных смесей.

*Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, целлюлозные материалы, жиронепроницаемость, антибактериальные свойства, катамин АБ, полиоксин, бинарная смесь.*

При повышенной относительной влажности воздуха целлюлоза, содержащаяся в картоне, сильно гидратируется, что значительно увеличивает поражаемость картона. Образование низкомолекулярных продуктов в процессе старения и деструкции картона приводит к общему снижению его микробиологической стойкости, так как грибы, используя эти легко усвояемые вещества, начинают интенсивно функционировать и выделять в окружающую среду целый букет метаболитов, ускоряющих деструктивный процесс волокон картона.

В работе проведены исследования поверхностных свойств веществ, обладающих антимикробным действием: полиоксина, катамина АБ и их бинарных смесей.

Полиоксины – группа соединений, включающая более десяти антибиотиков, образуемых культурой *S. sacaoi* и относящихся к пептидил-пиримидин-нуклеозидным соединениям. Они обладают противогрибной активностью.

Полиоксин Б представляет собой аморфный порошок с температурой плавления более 160°C. При 20°C в воде растворяется 100%, в ацетоне и других органических растворителях – менее 0,01%. Стабилен при рН 1 – 8, а под воздействием щелочей быстро разрушается.

Катамин АБ относится к катионным поверхностно-активным веществам и представляет собой четвертичную аммониевую соль – смесь алкилдиметилбензиламмоний хлоридов, формулой  $([C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5])$ . Катамин АБ выпускается промышленностью в виде 49–51% -го водного раствора светло-желтого цвета. Применяется для дезинфекции любых видов молочного оборудования, оборудования другой пищевой промышленности, изготовленного из алюминия, нержавеющей стали, пластмассы;

материалов, покрытых никелем, латунию; в качестве консерванта клеевых растворов для живописи; как антисептика для поврежденных плесенью поверхностей. Не вызывает отрицательных реакций при контакте с резиной, бетоном, деревом, керамической плиткой, стеклом.

Способность к адсорбции исследуемых веществ целлюлозными волокнами была исследована спектрофотометрическим методом по изменению концентраций растворов до и после адсорбции. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции – десорбции изучаемых веществ.

Для катионного вещества наблюдается бимолекулярная адсорбция. Начало образования второго слоя происходит при Скр (ККМ). По-видимому, ионы, сорбированные из гомогенных растворов, очень прочно удерживаются целлюлозными волокнами.

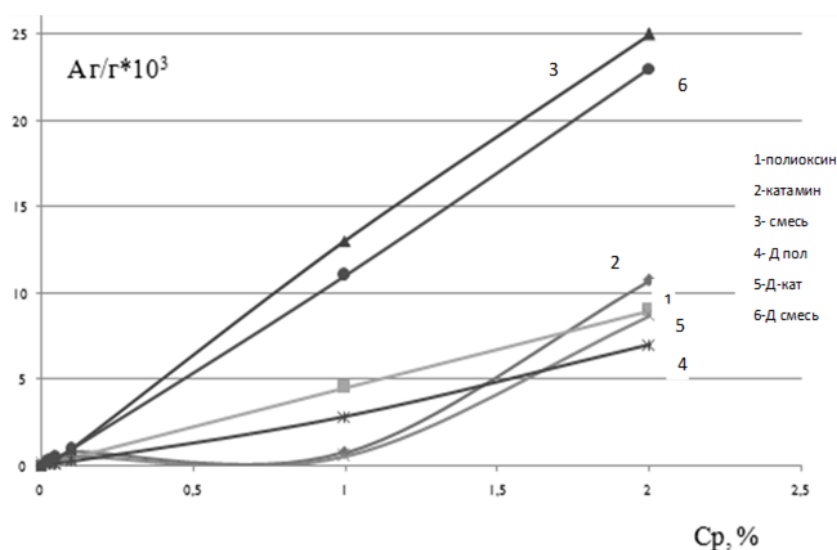


Рисунок 1 – Зависимость адсорбции-десорбции ПАВ целлюлозой (А г/г) от концентрации ПАВ в растворе Ср, масс.%

Кривые десорбции показали, что около 80% адсорбированного ПАВ удерживается целлюлозой, по-видимому, за счет водородных связей.

Была оценена жиронепроницаемость обработанных целлюлозных материалов по международному методу TAPPI T 559 sm-02. Исследуемые целлюлозные образцы оказались проницаемыми только для тестовых растворов, соответствующих максимальному проникновению жира.

Были проведены испытания на проверку устойчивости к микроорганизмам образцов целлюлозы, обработанных исследуемыми веществами.

В качестве тест-культуры использовали *Aspergillus niger* van Tieghem, выращенную в лабораторных условиях.

Биоцидность определяли на агаризованной среде Чапека-Докса.

Заражение осуществляли с помощью нанесения суспензии спор культуры на поверхности образцов. Об активности судили по скорости роста размеров колонии. В результате было установлено следующее: препарат катамина АБ и бинарной смеси для обработки целлюлозных волокон повышает грибостойкость образцов.

Применение двойных смесей поверхностно-активных веществ позволили существенно изменить поверхностные характеристики целлюлозного материала, повысить его барьерные свойства в отношении масло- и жиронепроницаемости и действию микроорганизмов. Использование смесей поверхностно-активных веществ для обработки целлюлозы увеличивает экологическую нагрузку предприятия. В работе был проведен анализ токсичности водных растворов применяемых композиций, который показал возможность применения выбранных препаратов для обработки целлюлозных материалов.

Таким образом, целлюлозный материал, обработанный барьерными препаратами, может быть использован для получения упаковки продуктов с повышенным содержанием жира (выпечных, кондитерских изделий и т.д.). Данная бумага обладает стойкостью не только к жирам и воде, но также к спиртовым растворам и большинству органических растворителей, а также обладает антибактериальными свойствами. Это делает ее свойства уникальными и привлекательными не только для пищевой упаковки, но и для технической переработки. На такую бумагу можно наносить функциональные покрытия как из водных смесей, так и из спиртовых и органических растворов. В результате бумага с такими свойствами является безопасной для пользователя.

#### Список литературы

1. Корниенко Н.Д., Лыгина Е.Г. Современные направления в области создания упаковки на основе бумаги // Молодой ученый, 2015. № 18 (98). С. 138-141.
2. Демьянцева Е.Ю., Смит Р.А., Щирая К.В. Исследование сорбционной способности бинарной смеси поверхностно-активных веществ целлюлозой // Международный научно-исследовательский конкурс. Пенза: Наука и Просвещение, 2018. С. 16-19.

### **INFLUENCE OF SURFACTANTS ON THE ANTIBACTERIAL PROPERTIES AND GREASE RESISTANCE OF CELLULOSIC MATERIALS**

M.S. Ashirova\*, E.Yu. Demiantseva

*SPbSUITD, Higher School of Technology and Energy, St. Petersburg, Russia*

*E-mail: mailaska1806@gmail.com*

Current market conditions are driving the growth of packaging papers. The quality of raw materials by technology and basic raw materials [1]. During storage, cellulose fibers are susceptible to the action of various microorganisms, leading to the destruction of the fibers. Surface treatment of pulp and paper materials leads to a change in their structural parameters that affect the barrier properties, due to this, the fibrous semi-finished products become impermeable to fat and microorganisms.

The effect of surfactants catamine AB, polyoxin, and their binary mixture on the barrier properties of cellulose materials was evaluated with an analysis of colloidal chemical properties (surface tension, adsorption capacity of cellulose fibers), as well as fat resistance and bactericidal properties of cellulose fibers treated with the test substances.

It was found that the greatest antibacterial effect is possessed by a binary mixture of substances with a component ratio of 50:50, while the critical concentration of micelle formation of the mixture decreased 50 times, and, therefore, a decrease in the consumption of substances is possible. On the basis of colloidal-chemical characteristics, the optimal concentrations for the use of this binary mixtures were found.

*Keywords: surfactants, cellulose materials, grease resistance, processing, catamine AB, polyoxin, binary mixture.*

#### References

1. Kornienko N.D., Lygina E.G. Sovremennye napravlenija v oblasti sozdanija upakovki na osnove bumagi [Modern trends in the field of paper-based packaging]. Molodoj uchenyj [Young scientist], 2015. No. 18 (98). pp. 138-141 (In Russian)
2. Demyantseva E.Yu., Smith R.A., Shchiraya K.V., Issledovanie sorbcionnoj sposobnosti binarnoj smesi poverhnostno – aktivnyh veshhestv celljulozoj [Study of the sorption capacity of a binary mixture of surfactants with cellulose]. Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij konkurs – Penza, Nauka i Prosveshhenie [International research competition. Penza, Science and Education], 2018, pp. 16-19 (In Russian)

## КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ТВЕРДОГО БИОТОПЛИВА НА ОСНОВЕ БИОМАССЫ

Е.В. Дубоделова\*, Н.А. Герман, С.И. Шпак, И.Г. Федосенко  
*Белорусский государственный технологический университет, Минск*  
*E-mail: katedubodelova@tut.by*

В настоящее время значительную долю на мировом рынке занимает твердое биотопливо, получаемое из различных видов биомассы. Его применение в энергетических целях является актуальным направлением, обеспечивающим сокращение использования таких дефицитных и дорогостоящих источников топлива, как природный газ и нефть. При этом согласно ISO 17225-1 возможна переработка любых видов биомассы (древесная биомасса, плодовая биомасса, травяная биомасса, а также биомасса водных растений, отходы биологического разложения), которая может иметь как природное, так и промышленное происхождение, т.е. в том числе представлять собой отходы.

Основными показателями, обеспечивающими защиту окружающей среды в соответствии с требованиями стандартов, при применении в специальных установках для сжигания биотоплива, являются массовая доля токсичных элементов, а также химических элементов, определяющих его теплотворную способность.

В работе проанализированы неоднородные композиции отходов биомассы и рассмотрена возможность достижения соответствия стандартам различного уровня.

*Ключевые слова: биотопливо, биомасса, отходы, древесина ивы, камыш, хлопчатник, зольность, механическая прочность, теплотворная способность, токсичные элементы.*

Рациональное использование отходов биомассы является одной из основных задач при решении общей проблемы улучшения использования различного растительного сырья в химической промышленности [1]. Даже незначительное количество отходов, образующихся в технологическом процессе, использование которых не предусмотрено технологией производства, приводит со временем к накоплению больших объемов этих отходов. Находясь длительное время в отвалах, отходы различных видов биомассы подвергаются негативному воздействию атмосферного воздуха, влаги, бактерий, грибов и насекомых. Под действием перечисленных факторов биомасса разрушается и теряет свой энергетический потенциал, а в некоторых случаях может выделять большое число различных веществ распада, многие из которых токсичны и канцерогенны [2].

Перспективным направлением использования отходов растительного сырья является получение твердого биотоплива, которое востребовано на мировом рынке и относится к высоко рентабельному виду продукции.

На территории ЕАЭС действует ГОСТ 33103.1-2017, модифицированный по отношению к международному стандарту ISO 17225-1:2014 «Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива. Часть 1. Общие требования», который предполагает однозначную и четкую классификацию твердого биотоплива. В данном контексте следует отметить то, что товарное твердое биотопливо имеет множество различных размеров и форм. Размеры и форма топлива влияют на его подготовку к сжиганию, а также на свойства горения. Среди основных торговых форм, согласно вышеназванному стандарту, выделяют: целое дерево, щепа, измельченное топливо, стволовая древесина, поленья, дрова, кора, пачки, топливная пыль, опилки, стружка, брикеты, пеллеты, кипы, рубленая солома или энергетическая трава, зерно или семена, косточки или ядра плодов, волокнистый жмых и термически обработанный жмых.

Особенно востребована такая торговая форма твердого биотоплива как пеллеты, классифицируемые по происхождению и источникам получения как древесные. Древесными

пеллетами называют спрессованное в пресс-грануляторе биотопливо, изготовленное из древесной биомассы с добавками или без добавок, обычно в форме цилиндра с обломанными концами длиной от 5 до 40 мм, диаметром до 25 мм (ГОСТ 33103.2-2017 (ISO 17225-2:2014)). По статическим данным FAO [3] производство древесных пеллет за последние годы резко выросло, главным образом благодаря спросу, определяемому целевыми показателями в области развития биоэнергетики, установленными Европейской комиссией. В 2018 году их производство в мире дополнительно увеличилось на 11% и достигло 37 млн. тонн, открывая возможности для сокращения зависимости от ископаемого топлива. Наибольшая доля производства в мире пришлась на Европу и Северную Америку, тем не менее, и в Азиатско-Тихоокеанском регионе в период с 2014 по 2018 год производство пеллет выросло вдвое и достигло 15%.

Следует отметить, что согласно ГОСТ 33103.2-2017 (ISO 17225-2:2014) «Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива. Часть 2. Классификация древесных пеллет» к древесным пеллетам относят продукцию, произведенную из природной древесины, побочных продуктов и отходов деревообрабатывающей промышленности и химически не обработанной использованной древесины. При этом важно отметить, что при использовании в композиции пеллет других видов биомасс в количестве более 20% они уже не относятся к категории древесных и по происхождению и источникам получения согласно ГОСТ 33103.1-2017 (ISO 17225-1:2014) классифицируются как биотопливная смесь и смешанное биотопливо. При этом в отечественных и зарубежных публикациях существует противоречивая информация о структурном составе твердого биотоплива из разных видов биомассы. Кроме того, нет данных о совместимости различных видов биомасс при производстве востребованных на рынке торговых форм твердого биотоплива. Так, например, в соответствии с СТБ 2027-2010 «Гранулы древесные топливные. Общие технические условия» не рекомендуется использовать отходы растительного происхождения в количестве более, чем 10%. В направлении переработки древесной биомассы следует отметить, что отсутствуют четкие рекомендации по использованию мало ликвидной древесины.

Нормирование показателей качества твердого биотоплива является сложной задачей, исходя из области его применения, происхождения и торговой формы. Особенно это важно для жилых помещений, небольших коммерческих и общественных объектов по следующим причинам:

- небольшие установки, генерирующие энергию, обычно имеют не очень совершенную систему контроля и очистки газообразных продуктов сжигания;
- управление такими установками, как правило, не осуществляется высокопрофессиональными специалистами;
- подобные установки часто располагаются в жилых кварталах и густонаселенных районах.

В связи с вышесказанным национальных и региональных стандартов технических условий на пеллеты существует большое множество, что обусловлено во многом торговыми отношениями производителей пеллет и поставщиков оборудования для их производства. Наиболее часто применяемыми нормативными документами являются следующие:

- Австрия – ONORM M 7135 Austrian Association pellets;
- Англия – The British BioGen Code of Practice for biofuel (pellets);
- Германия – DIN 51731 (briquettes and pellets);
- США – Standard Regulations & Standards for Pellets in the USA: The PFI;
- Швейцария – SN 166000 (briquettes and pellets);
- Швеция – SS 187120 (pellets).

Характеристики древесных топливных гранул по этим стандартам приведены в таблице 1.

Согласно уровню требований стандартов различного уровня, например, единого европейского стандарта EN 14961-2, твердое биотопливо подразделяется на следующие классы – A1, A2, B, а в соответствии с СТБ 2027 – на 3 группы – 1, 2, 3. Отнесение к тому или иному классу (группе) определяется такими основными показателями качества, как

зольность, механическая прочность, массовая доля токсичных элементов, а также химических элементов, определяющих его теплотворную способность, которые зависят, как правило, от вида и свойств исходного древесного сырья.

Таблица 1 – Стандартизированные показатели качества топливных гранул

Нормы качества	Единицы измерения	DIN Plus	SS 187120	EN 14961-2	DIN 51731	ONorm M 7135	СТБ 2027
Диаметр	мм	4–10	4-10	6(±1)	4–10	4–10	6
Длина	мм	20–50	20–50	3,15–40	20–50	<50	24–36
Насыпная масса	кг/м <sup>3</sup>	650	650	≥600	650	650	500–800
Теплота сгорания	МДж/кг	≥18	≥18	≥16,0	≥18	17,5-19,5	≥17,5
Влажность	%	≤10				≤12	
Истирание/пыль	%	≤ 1	–				≤ 6,5
Твердость	%	≥ 97,7	≥ 97,7	≥ 97,7	–		≥97,5
Зольность	%	≤ 0,5	≤ 1,5	≤ 3,0	–		≤ 2,5
Сера	мг/кг	≤0,04	≤0,08	≤0,05	≤0,04	≤0,08	≤0,08
Хлор	мг/кг	≤0,02	≤0,03	≤0,03	–		≤0,03

Традиционно в качестве сырья для получения твердого биотоплива используются отходы лесопиления и деревообработки, т.е. древесная биомасса, которая обладает высокой теплотворной способностью, а за счет достаточно высокого содержания в ней гемицеллюлоз и лигнина, которые являются природными связующими, обеспечивается образование формоустойчивых изделий. На территории ЕАЭС действует ГОСТ 33103.6-2017 (ISO 17225-6:2014) «Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива. Часть 6. Классификация недревесных пеллет», нормирующий показатели качества пеллет, изготовленных из травяной, плодовой биомасс, биомассы водных растений, искусственных и непроизвольных смесей биомасс. Указанные биомассы обладают аналогичным комплексом свойств, однако имеют повышенную зольность, высокое содержание хлора, азота и серы, а также ряда макроэлементов.

Нами были рассмотрены такие виды однолетних растений, как камыш и хлопчатник в виде отходов их переработки, а также малоликвидная древесина ивы. Данные виды биомассы имеются в большом объеме на территории Узбекистана, однако в настоящее время не находят практического применения. Главной проблемой при использовании отходов камыша и хлопчатника в качестве исходного сырья для получения биотоплива является повышенное содержание в них минеральных веществ – порядка 3–4%, что при сжигании приведет к нежелательному количеству зольных веществ. Однако стоит заметить, что при сжигании твердого биотоплива в современных промышленных котлах с автоматическим золоудалением зольность перестает играть существенную роль.

Целью исследований является нахождение оптимального композиционного состава твердого биотоплива с применением симплекс-решетчатых планов Шеффе, включающих графическую визуализацию результатов в виде «состав-свойство».

Расположение экспериментальных точек в факторном пространстве соответствует плану третьего порядка [4]. Массовые доли хлопчатника, ивы и камыша в композиции твердого биотоплива варьировали от 0 до 100% согласно плану эксперимента.

На основании результатов исследований с применением программы STATISTICA было получено адекватное уравнение регрессии, характеризующее степень влияния каждого компонента и их попарных сочетаний на показатели предела прочности при изгибе и зольность твердого биотоплива. С использованием полученных уравнений регрессии были построены поверхности отклика, представленные на рис. 1.

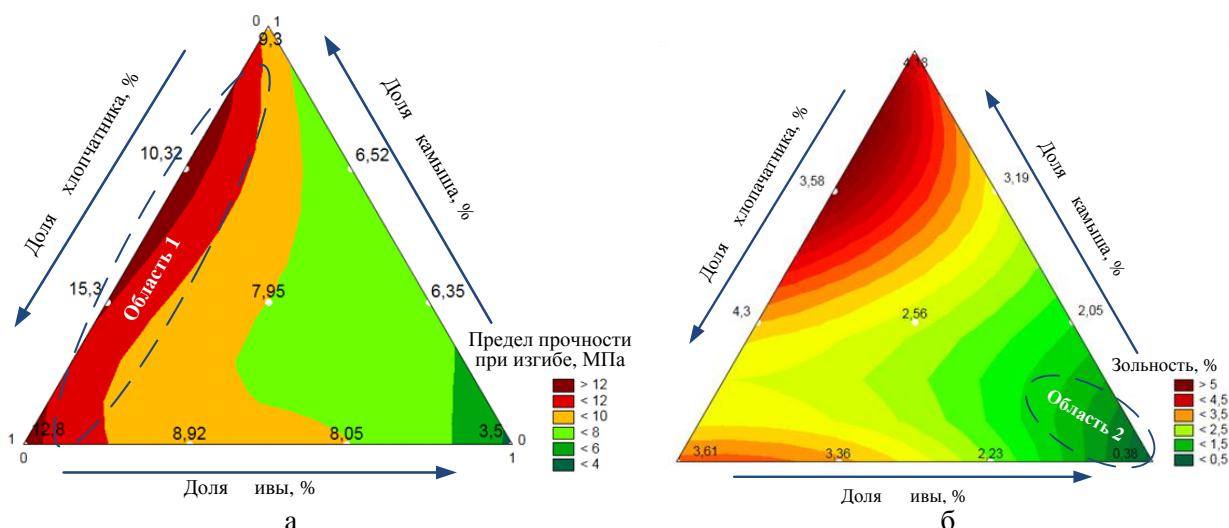


Рисунок 1 – Влияние компонентного состава твердого биотоплива на его химико-механические свойства: а – предел прочности при изгибе, МПа; б – зольность, %

Комплексная оценка результатов анализа диаграмм «состав–свойство» представлена в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты анализа диаграмм «состав–свойство», представленных на рис. 1

Наименование показателя	Композиционный состав		
	хлопчатник, %	ива, %	камыш, %
Предел прочности при изгибе (Область 1), МПа	5–65	30–80	0–10
Зольность (Область 2), %	0–10	80–100	0–5

Как видно из табл. 2, влияние каждого из компонентов твердого биотоплива имеет сложный и противоречивый характер на исследуемые свойства, но решив задачу оптимизации, возможно подобрать оптимальный состав для производства твердого биотоплива.

Суть решения задачи заключается в следующем: определить такое соотношение компонентов растительной биомассы в составе твердого биотоплива, при котором достигается оптимальное сочетание его показателей качества.

С целью определения оптимального компонентного состава для получения твердого биотоплива были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии и с помощью надстройки «Поиск решения» найдено оптимальное соотношение исследуемых отходов растительного происхождения: древесины ивы – 65%, хлопокчатника – 30%, камыша – до 5%. В табл. 3 представлены свойства твердого биотоплива, полученного при оптимальном соотношении исследуемых компонентов растительной биомассы.

Таблица 3 – Физико-механические показатели качества твердого биотоплива

Наименование показателя	Требования СТБ 2027 (группа 3)	Требования EN 14961-2 (класс В)	Оптимизированный смешанный состав твердого биотоплива, состоящий из древесины ивы 65%, хлопокчатника 30%, камыша 5%
Влажность, %	не более 12	не более 10	8,5
Зольность, %	не более 2,5	не более 3,0	1,1
Механическая прочность (содержание древесной пыли при истирании), %	не более 6,5	не более 1,0	0,8

Наименование показателя	Требования СТБ 2027 (группа 3)	Требования EN 14961-2 (класс В)	Оптимизированный смешанный состав твердого биотоплива, состоящий из древесины ивы 65%, хлопчатника 30%, камыша 5%
Предел прочности при изгибе, МПа	не нормируется	не нормируется	10,5
Низшая теплота сгорания (теплотворная способность), МДж/кг	не менее 17,5	16,0–19,0	18,5

Из табл. 3 видно, что образцы твердого биотоплива, полученные из оптимизированного состава различных видов биомассы, обладают высокими физико-механическими характеристиками, превышающими требования стандартов для смешанного биотоплива.

Анализ элементного состава полученного твердого биотоплива показал отсутствие превышения массовой доли различных химических элементов, предусмотренных требованиями различных стандартов (табл. 4).

Таблица 4 – Результаты элементного анализа образцов твердого биотоплива

Химический элемент	Единица измерения	Химический состав исследуемого твердого биотоплива	Требования к элементному химическому составу по СТБ 2027	Требования к элементному химическому составу по EN 14961-2
Углерод	%	49,8	49,5	не нормируется
Водород	%	6,00	6,10	не нормируется
Азот	%	0,30	0,30	0,30
Кислород	%	43,5	43,0	не нормируется
Сера, не более	%	0,02	0,08	0,03
Хлор, не более	%	0,02	0,03	0,02
Мышьяк, не более	мг/кг	0,75	0,80	1,00
Свинец, не более	мг/кг	9,3	10,0	10,0
Кадмий, не более	мг/кг	0,40	0,50	0,50
Хром, не более	мг/кг	7,7	8,00	10,0
Медь, не более	мг/кг	4,1	5,00	10,0
Ртуть, не более	мг/кг	0,02	0,05	0,10
Цинк, не более	мг/кг	87,0	100,0	100,0
Никель, не более	мг/кг	9,4	не нормируется	10,00

Полученные результаты исследований показали, что найденный с помощью симплекс-решетчатых планов Шеффе оптимальный состав твердого биотоплива (древесины ивы – 65%, хлопчатника – 30%, камыша – до 5%) соответствует по физико-механическим свойствам и химическому составу всем нормативным требованиям. Кроме этого, следует отметить, что применение планов Шеффе позволяет определять не только оптимальный состав твердого биотоплива по исходному сырью, но и осуществлять оценку показателей качества и безопасности планируемой к выпуску новых недревесных видов биотоплива в целях расширения ассортимента.



## Список литературы

1. Головков С.И., Коперин И.Ф., Найденов В.И. Энергетическое использование древесных отходов. М.: Лесная промышленность, 1987. 224 с.
2. Михайлов Г.М. Вторичные материальные ресурсы лесной и деревообрабатывающей промышленности. М: Экономика, 1983. 224 с.
3. Производство древесной продукции достигло в мире наивысшего уровня роста за последние 70 лет // Продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций (FAO). URL: <http://www.fao.org/news/story/ru/item/1256293/icode/> (дата обращения: 24.12.2020).
4. Пен Р.З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. Красноярск: Красноярский гос. ун-т, 1982. 192 с.

## COMPREHENSIVE ANALYSIS OF QUALITY AND SAFETY INDICATORS FOR SOLID BIOFUELS BASED ON BIOMASS

E.V. Dubodelova \*, N.A. Herman, S.I. Shpak, I.G. Fedosenko  
*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*  
E-mail: [katedubodelova@tut.by](mailto:katedubodelova@tut.by)

Currently, solid biofuels, obtained from various types of biomass, occupy a significant share in the world market. Its use for energy purposes is a topical area to reduce the use of scarce and expensive fuel sources such as natural gas and oil. At the same time, according to ISO 17225-1, it is possible to process any types of biomass (woody biomass, fruit biomass, herbaceous biomass, as well as biomass of aquatic plants, biodegradation waste), which can be of both natural and industrial origin, i.e. including waste.

Key indicators to ensure environmental protection in accordance with the requirements of standards, when used in special installations for the combustion of biofuel, are the mass fraction of toxic elements, as well as chemical elements that determine its calorific value.

The paper analyzes the heterogeneous composition of biomass waste and considered the possibility of achieving compliance with standards at various levels.

*Keywords: biofuel, biomass, waste, willow wood, reeds, cotton, ash content, mechanical strength, calorific value, toxic elements.*

## References

1. Golovkov S.I., Koperin I.F., Najdenov V.I. *Energeticheskoe ispol'zovanie drevesnyh othodov* [Energy use of wood waste]. Moscow, Lesnaya Promyshlennost' Publ., 1987. 224 p. (In Russian).
2. Mihajlov G.M. *Vtorichnye material'nye resursy lesnoj i derevoobrabatyvayushchej promyshlennosti* [Secondary material resources of the forest and woodworking industry]. Moscow, Ekonomika, 1983. 224 p. (In Russian).
3. *Proizvodstvo drevesnoj produkcii dostiglo v mire naivyssshego urovnya rosta za poslednie 70 let* [Wood product manufacturing has achieved the world's highest growth rate in 70 years]. *Prodovol'stvennaya i sel'skohozyajstvennaya organizaciya Ob'edinennyh Nacij (FAO)* [Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)]. (In Russian). Available at: <http://www.fao.org/news/story/ru/item/1256293/icode/> (accessed 24.12.2020).
4. Pen R.Z. *Statisticheskie metody modelirovaniya i optimizacii processov cellyulozno-bumazhnogo proizvodstva* [Statistical Methods for Modeling and Optimizing Pulp and Paper Processes]. Krasnoyarsk, Krasnoyarskij gos. un-t, 1982. 192 p.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ  
ДЛЯ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ СТРУКТУРЫ  
ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

М.М. Лысаченкова\*, Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин, А.Н. Поташева  
*Северный (Арктический) Федеральный Университет им. М.В. Ломоносова*  
*E-mail: m.lisachenkova@narfu.ru*

Целлюлозно-бумажные материалы, в первую очередь, бумага и картон, являются волокнистыми, анизотропными, неоднородными и сложными по структуре. Для измерения параметров их структуры применяются различные методы, причем в настоящее время все большее внимание уделяется методам и средствам неразрушающего контроля. Неразрушающий контроль дает много преимуществ, таких как скорость, простота подготовки проб, и, конечно, в первую очередь, важно, что этот метод неразрушающий, при котором не происходит разрушение образца, а это значит, что в этом же образце можно определить и другие характеристики. В настоящее время неразрушающие методы применяются на действующих БДМ и КДМ для измерения массы  $1 \text{ м}^2$ , влажности и толщины картона или бумаги в режиме online на профилерах.

Перспективным методом исследования свойств, строения и структуры целлюлозно-бумажных материалов является ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Метод позволяет оценивать энергию связей и долевое соотношение связей различных энергий, имеющих в целлюлозосодержащем образце и формируемых в процессе биосинтеза целлюлозы и различных технологических обработок волокна при получении технической целлюлозы и изготовления бумаги. Анализ ИК спектров позволяет количественно определить степень анизотропии образца и установить средний угол ориентации волокон.

Сопоставление данных спектроскопии с традиционными неразрушающими методами (оптическим, ультразвуковым) и установление количественных закономерностей между новыми и традиционными параметрами структуры открывает путь к технологии экспресс-анализа структуры и прогнозирования физико-механических свойств целлюлозно-бумажных материалов.

*Ключевые слова:* бумага, структура, неразрушающий контроль, ультразвуковой метод, оптическая неоднородность, ИК-НПВО спектроскопия.

Целлюлозно-бумажные материалы, в первую очередь, бумага и картон, являются волокнистыми, анизотропными, неоднородными и сложными по структуре. Растительные волокна, формирующие анизотропную структуру целлюлозно-бумажного материала, являются объектами со сложной многоуровневой организацией, базовые элементы которых – целлюлозные микрофибриллы, из которых сформирована клеточная стенка. Прочность и деформационные свойства волокнистых целлюлозных материалов в основном определяются химическими и водородными связями: внутри- и межмолекулярными в целлюлозных кристаллитах, межфибрилярными в стенке волокна и межволоконными в бумажном листе или древесине [1].

Для измерения параметров структуры целлюлозных материалов применяются различные методы, в настоящее время все большее внимание уделяется методам и средствам неразрушающего контроля. Неразрушающий контроль дает много преимуществ, таких как скорость, простота подготовки проб, и, конечно, очень важно, что этот метод неразрушающий, при котором не происходит разрушение образца, а это значит, что в этом же образце можно определить и другие характеристики. В настоящее время неразрушающие методы применяются на действующих БДМ и КДМ для измерения массы  $1 \text{ м}^2$ , влажности и

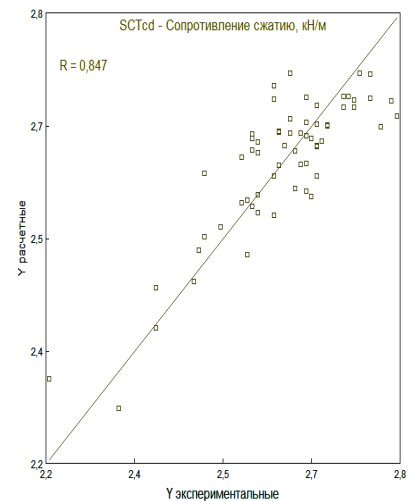
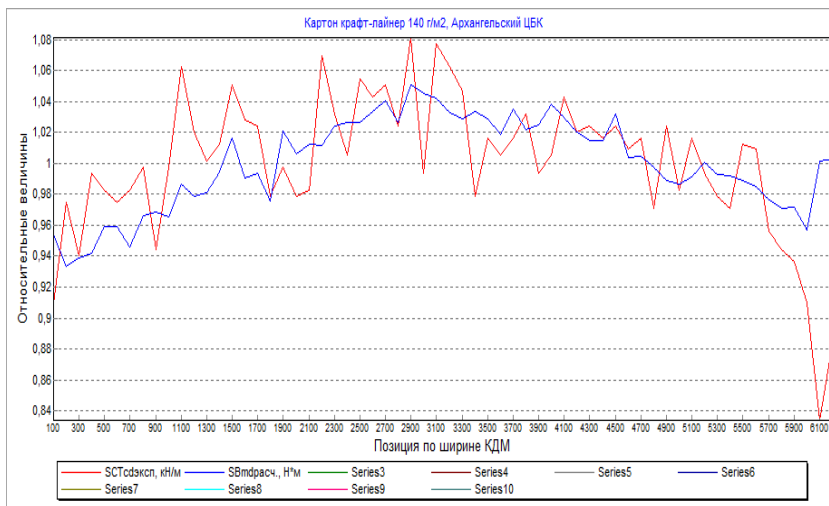
толщины картона или бумаги в режиме online на профилерах, передающих данные измерений в систему АСУТП [2].

В отрасли широкое применение для лабораторного контроля нашли ультразвуковые и оптические неразрушающие методы исследования свойств бумаги и картона. Ультразвуковой метод внедрен на многих предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности. Например, с помощью прибора L&W TSO Tester определяется анизотропия жесткости при растяжении и направление максимальной жесткости волокон [3]. На основе полученных характеристик (углов TSO и индексов жесткости в машинном и поперечном направлениях) строится профиль по каждому из этих свойств в направлении от лица бумагоделательной машины (БДМ) к приводу. Эти профили служат для оценки работы БДМ и оптимизации ее работы [3]. Результаты измерений на L&W TSO можно использовать для прогнозирования стандартных характеристик качества бумаги и картона.

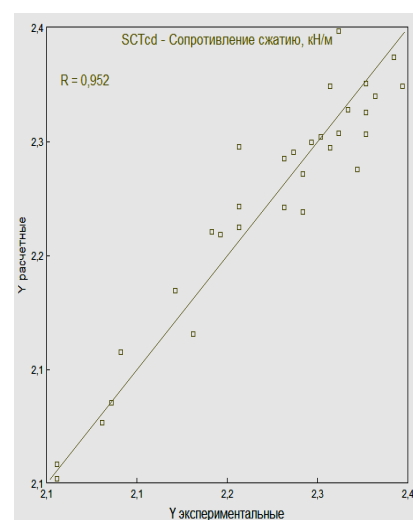
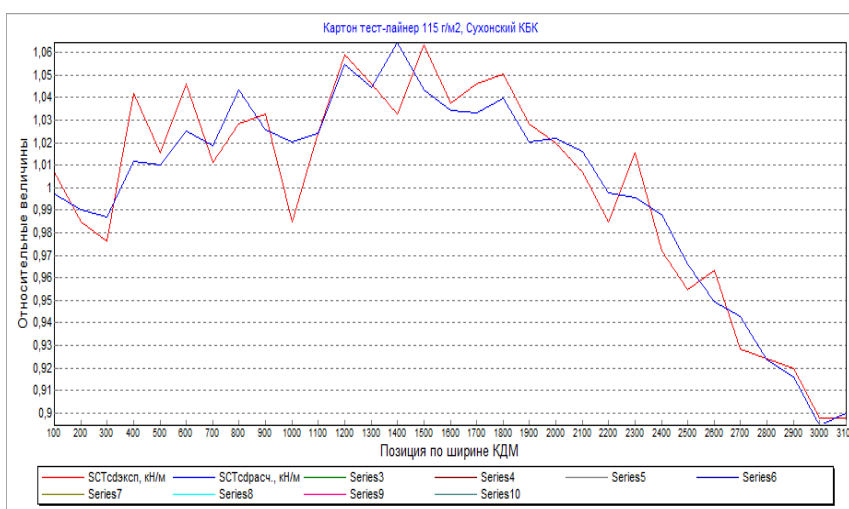
Для оценки неоднородности и качества формования структуры бумаги используют оптический метод, и на анализаторе формования определяется индекс формования [2]. Было установлено, что характеристики общей неоднородности структуры имеют тесную корреляцию с физико-механическими свойствами бумаги [2], для картона таких тесных зависимостей не выявлено. Основным фактором, вызывающим плохое формование, является флокуляция волокон. Более полную количественную оценку формованию позволяет дать учет вклада неоднородностей (флокул) различных размеров, от одного до нескольких десятков миллиметров. При этом на свойства различных видов бумаги или картона оказывают влияние флокулы определенных размеров, свои для каждого вида бумаги.

Проведенный корреляционный анализ [4] подтвердил существование зависимости между стандартными физико-механическими характеристиками и характеристиками бумаги и картона, определяемыми неразрушающими методами. В работе [5] показано, что для прогнозирования механических характеристик картона требуется использование неразрушающих характеристик, определяемых ультразвуковым и оптическим методами. Подтвержден высокий прогнозирующий потенциал характеристик, определяемых неразрушающими (ультразвуковым и оптическим) методами, если рассматривать их в комплексе, для количественной оценки прочностных свойств крафт-лайнера и тест-лайнера. Разработаны модели для прогнозирования величины сопротивления продавливанию, жесткости при изгибе и *SCT* крафт-лайнера на основании измерения толщины и профиля *TSI* и с учетом неоднородности структуры картона, оцениваемой на анализаторе формования. Наилучшие результаты дают модели для сопротивления сжатию на коротком расстоянии *SCT* и жесткости при изгибе  $S_b$  в направлении CD [1]. Результаты экспериментальных и расчетных профилей *SCTcd* картона изображены на рис. 1.

Перспективным методом исследования свойств, строения и структуры целлюлозно-бумажных материалов является ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Метод позволяет оценивать энергию связей и доленое соотношение связей различных энергий, имеющихся в целлюлозосодержащем образце и формируемых в процессе биосинтеза целлюлозы и различных технологических обработок волокна при получении технической целлюлозы и изготовления бумаги. Результатом таких воздействий является изменение интенсивности и ширины полос поглощения спектра, а также изменение их положения [6-9].



**а**



**б**

Рисунок 1 – Экспериментальные и расчетные профили  $SCT_{cd}$  картона:  
**а** – крафтлайнер из первичного волокна; **б** – тестлайнер из вторичного волокна

В работе [6] представлены результаты исследования влияния величины растягивающей нагрузки, прилагаемой к образцу целлюлозы в виде полоски, вырезанной из отливки, на ее ИК-спектр. Нагрузку на образец варьировали с шагом 0,981 Н в диапазоне 0–14,7 Н, то есть нагрузки не выходили за пределы зоны упругости. Результаты представлены на рис. 2, которые подтверждают, что в спектрах происходят изменения, которые имеют нелинейный характер, что свидетельствует о сложности воздействия приложенной нагрузки и колебательных систем различных химических связей в материале бумаги.

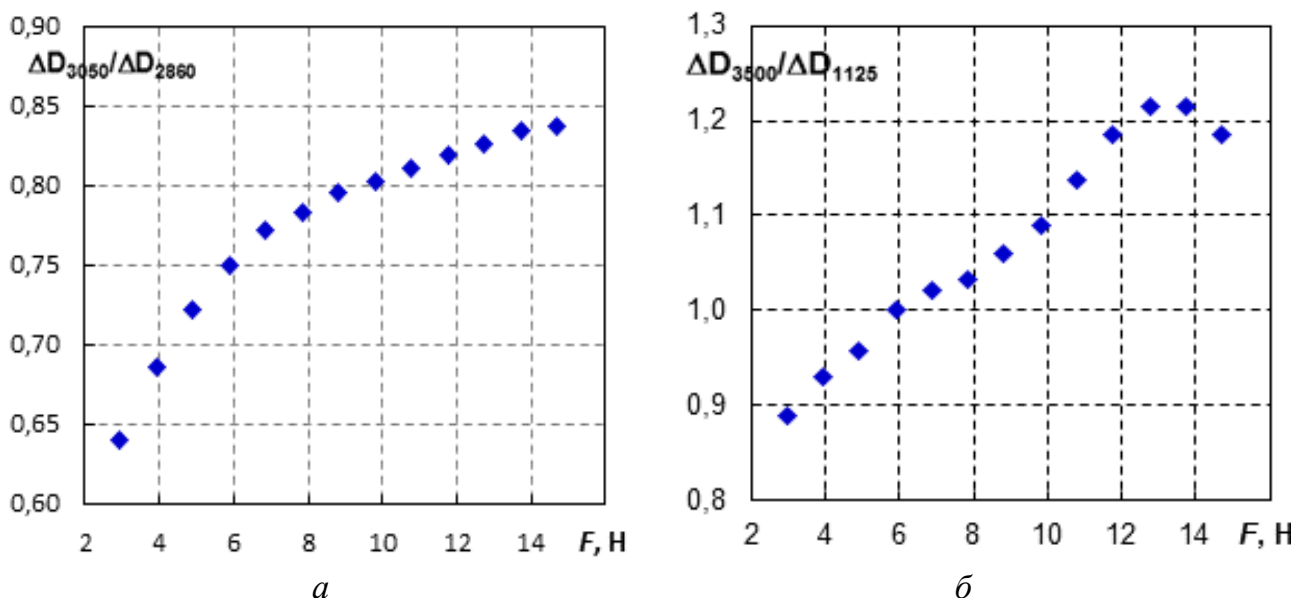


Рисунок 2 – Соотношение прироста интенсивностей полос ИК-спектра от прилагаемого усилия на растяжение к бумаге

В работе [7] выявлено, что приложение растягивающей нагрузки к целлюлозному образцу приводит к увеличению частоты колебаний части ОН-групп целлюлозы. Предложена гипотеза модели упругих деформаций целлюлозы, предполагающая наличие двух последовательно соединенных упругих элементов, связанных с наличием внутри- и межмолекулярных водородных связей, отличающихся энергией взаимодействия. Наибольший коэффициент корреляции  $-0,999$  между приложенной нагрузкой и соотношением оптических плотностей  $D_{3060}/D_{2930}$  наблюдался при  $3060\text{ см}^{-1}$  и нагрузке до  $4,9\text{ Н}$ . Отклонение зависимости от линейности наблюдается при нагрузках более  $4,9\text{ Н}$  и может быть связано с выходом из зоны упругих взаимодействий для водородных связей данной ОН-группы. Отмечено, что в данном случае следует принимать во внимание релаксационные процессы в структуре бумаги, происходящие при нагружении образца.

Эксперименты с образцами, вырезанными под разными углами к машинному направлению, показали, что базовые спектры (спектры при нулевой нагрузке) различны, и ИК-спектр зависит от угла ориентации образца по отношению к оптической оси спектрометра. Поэтому для анализа изменений в спектрах в нагруженных образцах требуется уточнение базового уровня спектров [8]. Установлено, что наибольшую чувствительность к углу поворота образца имеет полоса при волновом числе  $933\text{ см}^{-1}$ , деформационные колебания С–О связи пиранозного кольца, а наименьшую –  $489\text{ см}^{-1}$ . В качестве количественной характеристики наблюдаемых изменений приняли отношение этих оптических плотностей. Установлено, что в спектрах происходят изменения, имеющие периодический характер, а наблюдаемые зависимости описываются гармониками вида:

$$Y = A \sin(Bx + \varphi) + C,$$

где  $A$  – амплитуда;  $B$  – частота,  $B = 2$ ;  $C$  – смещение по  $Y$ ;  $\varphi$  – фаза.

Обнаружено, что величина коэффициента  $A$  (амплитуда) может быть использована для количественной оценки степени анизотропии образца. Коэффициент  $A$  для древесины выше, чем у бумаги, и выше у лабораторных анизотропных образцов, чем у листовой товарной целлюлозы. Коэффициент  $\varphi$  (фаза) может быть использован для количественной оценки угла преимущественной ориентации волокон в образце: у древесины он близок нулю, а для вырезанных под углом  $30$  и  $60^\circ$  к машинному направлению анизотропных образцов имеют значения, близкие к углу вырезки. Сделано заключение, что методика позволяет количественно определить степень анизотропии образца и установить средний угол ориентации волокон в целлюлозосодержащем образце.

Для проверки этой гипотезы и оценки чувствительности данного метода были проанализированы образцы лабораторной анизотропной бумаги, изготовленные при соблюдении параметров отлива, обладающие различной степенью анизотропии и вырезанные под различным углом к MD [9]. Результаты представлены в табл.1 и на рис. 3.

Таблица 1 – Коэффициенты гармоник анизотропных образцов бумаги

$TSI_{MD/CD}$	Угол $\alpha$ к MD, град.	Коэффициенты гармоники			$R^2$
		$A$	$ \varphi $	$C$	
1,97	0°	0,0476	6,0	0,499	0,846
1,97	60°	0,0592	52,0	0,539	0,863
2,64	0°	0,0610	4,0	0,566	0,970
2,64	45°	0,0666	45,0	0,558	0,929

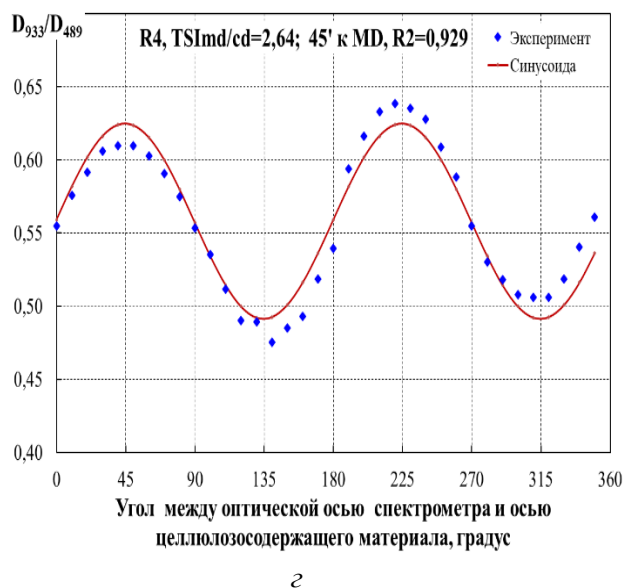
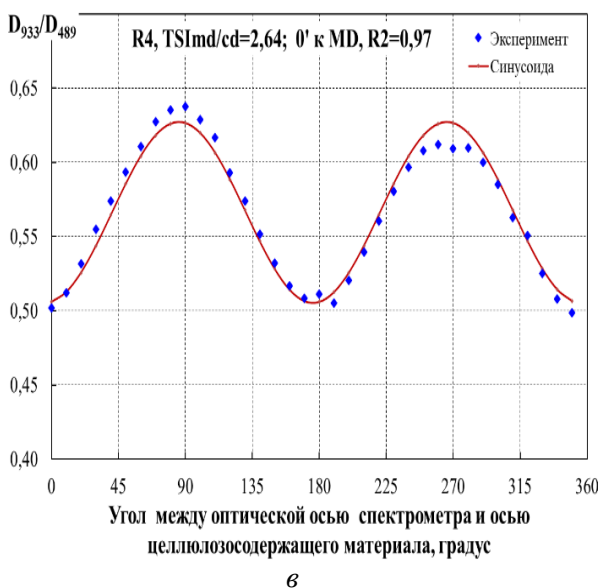
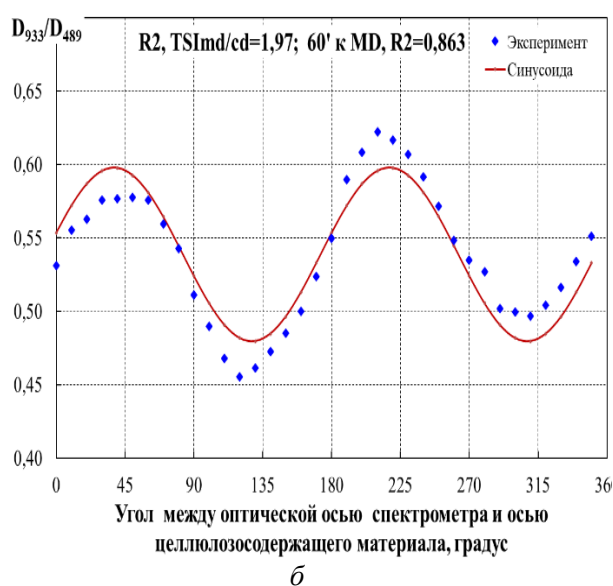
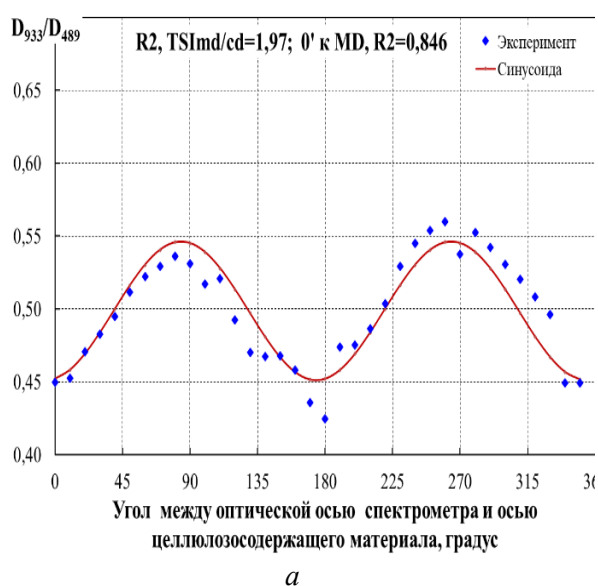


Рисунок 3 – Примеры зависимостей ИК-характеристик от угла  $\alpha$  между оптической осью спектрометра и осью образца анизотропной бумаги лабораторного изготовления:

*a* –  $TSI_{MD/CD}=1,97$ ;  $\alpha=0^\circ$ ; *б* –  $TSI_{MD/CD}=1,97$ ;  $\alpha=60^\circ$ ; *в* –  $TSI_{MD/CD}=2,64$ ;  $\alpha=0^\circ$ ;

*г* –  $TSI_{MD/CD}=2,64$ ;  $\alpha=45^\circ$

Анализ полученных данных показал, что коэффициент  $A$  был выше у образцов с большей степенью анизотропии ( $TSM_{D/CD}=2,64$ ), среднее значение амплитуды которых равно  $A_{cp} = 0,0674$ , чем у образцов, обладающих меньшей степенью анизотропии ( $TSM_{D/CD}=1,97$ ) и  $A_{cp} = 0,0495$ . Значения коэффициента  $\varphi$  (фаза) были близки к углам вырезки анализируемых образцов. Отклонения связаны с локальными неоднородностями ориентации волокна в структуре.

Таким образом, анализ ИК спектров позволяет количественно определить степень анизотропии образца и установить средний угол ориентации волокон. Причем это производится на образцах малых размеров, что позволяет построить карту распределения параметров структуры в листе бумаги. Однако, для получения калибровочных зависимостей нужны дополнительные серии экспериментов. Сопоставление данных спектроскопии с традиционными неразрушающими методами (оптическим, ультразвуковым) и установление количественных закономерностей между новыми и традиционными параметрами структуры открывает путь к технологии экспресс-анализа структуры и прогнозирования физико-механических свойств целлюлозно-бумажных материалов.

#### Список литературы

1. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2002. 440 с.
2. Казаков Я.В., Зеленова С.В., Комаров В.И. Влияние неоднородности структуры на характеристики жесткости картонов-лайнеров // Лесн. журн., 2007. №3. С.110–121.
3. Линдبلاد Г., Юха Ю.С. Настройка БДМ для оптимизации прочностных свойств картона для плоских слоев гофрированного картона и бумаги для гофрирования с помощью анализа на TSO-тестере // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: матер. I Междун. науч.-техн. конф. Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2011. С. 78–87.
4. Беляев О.С., Казаков Я.В. Использование неразрушающих методов контроля качества крафт-лайнера // Лесн. журн., 2016. №3. С. 157–170.
5. Казаков Я.В., Беляев О.С., Филиппов И.Б. К вопросу о прогнозировании механических свойств крафт-лайнера по результатам неразрушающего контроля // Целлюлоза. Бумага. Картон, 2016 №1. С. 68–73.
6. Чухчин Д.Г., Казаков Я.В., Ладесов А.В. Влияние механического напряжения в бумаге на ее ИК-спектр / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. III Междунар. науч.-техн. конф. (Архангельск, 9–11 сентября 2015 г.) // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2015. С. 72–75.
7. Чухчин Д.Г., Майер Л.В., Казаков Я.В., Ладесов А.В. Применение ИК-спектроскопии для изучения напряженного состояния целлюлозных материалов // В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. IV Междунар. науч.-техн. конф. (Архангельск, 14–16 сентября 2017) // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2017. С. 86–91.
8. Романова А.Н., Чухчин Д.Г., Казаков Я.В. Изучение анизотропии целлюлозосодержащих материалов методом НПВО ИК-спектроскопии // В сб. «Физикохимия растительных полимеров»: матер. VIII междун. конф. (01-05 июля 2019 г.) / Архангельск: Северный (Арктич.) федеральный ун-т имени М.В. Ломоносова, 2019. С. 118–122.
9. Романова, А.Н., Чухчин Д.Г., Казаков И.В. Изучение анизотропии целлюлозно-содержащих материалов методом ИК-спектроскопии АТР // В сб. «Физикохимия растительных полимеров»: матер. Северный (арктический) федеральный ун-т имени М.В. Ломоносова, Архангельск (1-5 июля), 2019. С. 118-122.

## POSSIBILITY OF THE USING OF SPECTRAL METHODS FOR NON-DESTRUCTIVE TESTING OF THE PULP AND PAPER MATERIALS STRUCTURE

M.M. Lysachenkova\*, Y.V. Kazakov, D.G. Chukhchin, A.N. Potasheva  
*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov*  
E-mail: m.lisachenkova@narfu.ru

Pulp and paper materials, primarily paper and cardboard, are fibrous, anisotropic, heterogeneous, and complex in structure. Various methods are used to measure the parameters of their structure, and at present more and more attention is paid to methods and means of non-destructive testing. Non-destructive testing provides many advantages such as speed, simplicity of sample preparation, and of course the very fact that this method is non-destructive, in which there is no destruction of the sample, which means that other characteristics can be determined in the same sample. Currently, non-destructive methods are used on operating paper machines and CDMs to measure the mass of 1 m<sup>2</sup>, moisture and thickness of cardboard or paper online on profiles.

A promising method for studying the properties, structure, and structure of pulp and paper materials is IR spectroscopy of disturbed total internal reflection (ATR). The method makes it possible to estimate the bond energy and the fractional ratio of bonds of various energies present in a cellulose-containing sample and formed in the process of cellulose biosynthesis and various technological fiber treatments in the production of technical cellulose and papermaking. Analysis of IR spectra allows you to quantitatively determine the degree of anisotropy of the sample and establish the average angle of orientation of the fibers.

Comparison of spectroscopic data with traditional non-destructive methods (optical, ultrasonic) and the establishment of quantitative regularities between new and traditional structure parameters opens the way to the technology of express analysis of the structure and predicting the physical and mechanical properties of cellulose and paper materials.

*Keywords:* Paper, structure, non-destructive testing, ultrasonic method, optical inhomogeneity, IR-ATR spectroscopy.

### References

1. Komarov V.I. *Deformation and destruction of fibrous pulp and paper materials*. Arkhangelsk: ASTU Publishing House, 2002.440 p.
2. Kazakov Y.V., Zelenova S.V., Komarov V.I. Influence of structure heterogeneity on the stiffness characteristics of cardboard liners // *Lesn. zhurn.*, 2007, no. 3, pp. 110-121. (Proceedings of higher educational institutions).
3. Lindblad G., Juha Yu.S. Adjustment of paper machine for optimization of strength properties of cardboard for flat layers of corrugated cardboard and paper for corrugation by means of analysis on a TSO-tester // *Problems of mechanics of pulp and paper materials: mater. I Int. scientific and technical conf.* Arkhangelsk: Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, 2011, pp. 78–87.
4. Belyaev O.S., Kazakov Y.V. The use of non-destructive methods of quality control of a craft-liner. *zhurn.*, 2016, no. 3, pp. 157-170. (*Bulletin of higher educational institutions*)
5. Kazakov Ya.V., Belyaev O.S., Filippov I.B. On the issue of predicting the mechanical properties of a kraft liner based on the results of non-destructive testing // *Cellulose. Paper. Cardboard*, 2016, no. 1, pp.68–73.
6. Chukhchin D.G., Kazakov Y.V., Ladesov A.V. The influence of mechanical stress in paper on its IR spectrum. // *Problems of mechanics of pulp and paper materials: mater. III Int. scientific and technical conf.* (Arkhangelsk, September 9-11, 2015) // *Sev. (Arctic) Feder. un-t them. M.V. Lomonosov*. Arkhangelsk: NArFU, 2015, pp.72–75.
7. Chukhchin D.G., L.V. Mayer, J.V. Kazakov, A.V. Ladesov / The use of IR spectroscopy for studying the stress state of cellulose materials // *Problems of mechanics of pulp and paper materials: mater. IV Int. scientific and technical conf.* (Arkhangelsk, September 14-16, 2017) //



Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov. Arkhangelsk: NArFU, 2017, pp. 86–91.

8. Romanova A.N., Chukhchin D.G., Kazakov Y.V. Investigation of the anisotropy of cellulose-containing materials by ATR IR spectroscopy // *Physicochemistry of plant polymers: mater. VIII international. confer. (01-05 July 2019)* / Arkhangelsk: Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, 2019, pp. 118–122.
9. Romanova, A.N., Chukhchin D.G., & Kazakov Y.V. (2019). The study of the anisotropy of cellulose-containing materials by the ATR method of IR spectroscopy // *Proc of the VIIIth Int Conf in Physicochemistry of plant polymers*. Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia, July 1-5, pp. 118-122.

## **ОЦЕНКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦИФРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Н.П. Мидуков\*, В.С. Куров

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург*

*E-mail: mnp83@mail.ru*

На примере многослойного картона рассматривается возможность цифровизации методов исследований физико-механических свойств волокнистых композиционных материалов. Разрабатывается единый метод, позволяющий сократить время исследований, вмешательство человека за счёт использования новых технологий подготовки образцов к сканирующей электронной микроскопии и применения современных графических и расчётных программ

*Ключевые слова:* поперечный срез, ионная резка, волокнистый композиционный материал.

Проведённый в предыдущих работах анализ способов оценки физико-механических свойств установил, что единым показателем, который в большей степени оценивает ряд физико-механических свойств многослойных волокнистых композиционных материалов, является микроструктура, которая в свою очередь определяется расположением волокон [1]. В результате были проанализированы существующие графические и аналитические программы, подходящие для получения и обработки данных о микроструктуре многослойных волокнистых композиционных материалов. Показатели, оценивающие микроструктуру и определяющие физико-механические параметры: протяжённость линий контактов волокон и равномерность их распределения (влияет на сопротивляемость картона разрыву, продавливанию и расслаиванию), площадь среза волокон и равномерность их распределения (определяет плотность картона, пористость и механические свойства), профиль границы микросреза (позволяет установить шероховатость и равномерность формования), карта элементного состава поперечного среза (позволяет оценить распределение наполнителя). Разработка единого метода, определяющего перечисленные параметры картона, является важной и актуальной задачей.

Новизна работы заключается в том, что впервые разработан универсальный метод оценки комплекса физико-механических показателей волокнистых многослойных композиционных материалов с использованием цифровых технологий, в частности, с применением графических и аналитических программ обработки поперечного среза, полученного методом ионной резки с визуализацией сканирующим электронным микроскопом, содержащим модуль для картирования по химическим элементам.

Данные по оценке микроструктуры поперечного среза могут быть использованы для контроля качества многослойных волокнистых композиционных материалов. Полученные зависимости между структурными показателями поперечных срезов многослойных волокнистых композиционных материалов и их физико-механическими свойствами позволяют сократить время ручного труда, затраченного на исследование материала, а также создать альтернативу крупным исследовательским центрам с огромным количеством лабораторного оборудования. Предложена единая методика оценки (универсальный метод), который позволил сократить количество изготавливаемых для экспериментов образцов, что снизило вероятность появления ошибки, связанной с человеческим фактором.

Научная работа проводилась на базе ведущей научной школы, входящей в реестр научных школ Санкт-Петербурга. Результаты работы соответствуют сегодняшнему высокому уровню достижений Санкт-Петербурга (Санкт-Петербургского государственного

университета промышленных технологий и дизайна, в частности) в области получения и исследования волокнистых композиционных материалов. Важно отметить, что Санкт-Петербург – это крупнейший научно-технический центр нашей страны, где находится уникальное современное оборудование, на базе которого разработан универсальный метод для оценки физико-механических свойств волокнистых композиционных материалов. В нашем городе есть необходимые лаборатории для получения и тестирования этих материалов, а в Северо-Западном регионе сосредоточены основные производители, поэтому результаты работы имеют важное научное и прикладное значение для нашего города.

Научная работа, представленная на конференции, осуществлялась в несколько этапов:

*Этап 1. Поиск единого параметра, определяющего комплекс физико-механических свойств волокнистого композиционного материала. Анализ источников информации по применению цифровых технологий для оценки физико-механических свойств.* На этом этапе оценено современное состояние проблемы, в частности, проведён критический анализ методов определения физико-механических свойств волокнистых композиционных материалов. Установлен единый показатель, который в большей степени оценивает ряд физико-механических свойств многослойных волокнистых композиционных материалов – это микроструктура и расположение волокон в поперечном срезе. Проанализированы существующие графические и аналитические программы, подходящие для получения и обработки данных по микроструктуре многослойных волокнистых композиционных материалов.

*Этап 2. Определение режимов ионной резки и применение сканирующей электронной микроскопии для исследования многослойных волокнистых композиционных материалов.* На данном этапе подобрано оборудование для подготовки поперечного среза многослойного волокнистого композиционного материала. Установлены и протестированы программы для графической обработки поперечных срезов (Adobe Photoshop, AutoCAD, IpSquare v5.0 for Windows). С помощью этих программ определяются площади областей среза волокон, мела, фибрилл, пустот. На этом же этапе согласованы со специалистами режимы ионной резки для подготовки образцов (выбор режимов ионной резки: продолжительность резки, энергия ионного пучка, толщина образца и т.д.).

*Этап 3. Подготовка лабораторных образцов многослойного волокнистого композиционного материала для оценки физико-механических свойств. Получение изображения микроструктуры поперечного среза многослойного волокнистого материала, а также графическая обработка поперечного среза материала и аналитические расчёты параметров, определяющих основные физико-механические свойства.* На этом этапе производилась подготовка поперечного среза образцов многослойного волокнистого композиционного материала для ионной резки на установке Technoorg Linda SEMPrep2 (модель SC-2100). Изображение поперечного среза визуализировалось с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA3 LMN, производитель – TESCAN (Чешская Республика). Характеристики сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA3 LMN следующие: электронная колонна (FEG SEM) с источником электронов на основе катода Шоттки; ускоряющее напряжение 200 В – 30 кВ; ток зонда 2 нА – 200 нА; разрешение 1,0 нм (при 30 кВ), увеличение до 1 000 000; детекторы вторичных электронов (SE, In-Beam SE); детектор отраженных электронов (BSE). Изображение объекта формировалось в результате сканирования поверхности образца электронным пучком. Для изучения поперечных срезов волокнистых материалов использовался детектор отраженных электронов (BSE – Back-Scattered Electron), так как в этом случае визуализируется контраст по химическому составу образца. Полученные изображения соединялись в панорамные снимки, которые в последующем графически преобразовывались. Затем определялась площадь срезанных волокон и равномерность их распределения, площадь пор и равномерность их распределения, профили поверхностей, равномерность распределения толщины по размерам, шероховатость, фибрилляция волокон, количество наполнителя и его распределение в поперечном срезе. Значения перечисленных показателей вносились в

таблицы, по ним прогнозировался широкий ряд физико-механических показателей: шероховатость, равномерность формования, плотность материала, пористость, механические свойства.

Оборудование, которое использовалось для проведения исследований, находится в центре коллективного пользования, поэтому, согласно договорённости, часть экспериментов проводилась в сторонней организации ЦКП «Центр научно-технических услуг «Прометей» ЦНИИ «Курчатовский институт». Совместно с специалистами ЦКП «Прометей» осуществлено ионное травление, картирование поперечного среза многослойного картона.

#### Список литературы

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

#### **EVALUATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF MULTILAYER FIBROUS COMPOSITE MATERIALS USING DIGITAL TECHNOLOGIES**

N.P. Midukov, V.S. Kurov

*SPbSUITD, Higher School of Technology and Energy, St. Petersburg, Russia*

*E-mail: mnp83@mail.ru*

The article discusses the known methods of deinking of recovered paper. Special attention is paid to the process of flotation of printing recovered paper. The aim of research is a solving the current problem of complex removal of paint applied by a laser printer. The paper suggests effective deinking by dry two-stage defibration of recovered paper before flotation.

*Keywords:* recovered paper, dry defibration, flotation, deinking.

#### **References**

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЦЕНАРИЕВ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ МИРОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Д.А. Прохоров \*, Л.М. Бойков, Е.Н. Ионин

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург*

*E-mail: daniel.prokhorov@gmail.com*

Лесной сектор представляет собой хорошо интегрированный производственный цикл создания добавленной стоимости с тремя основными подсекторами: лесозаготовка, деревообрабатывающая промышленность и целлюлозно-бумажная промышленность. Целлюлозно-бумажная промышленность является энергоемким и материалоемким сектором экономики, с высокими капитальными затратами и длительными инвестиционными циклами. При этом отрасль имеет солидный опыт в области ресурсоэффективности и инноваций.

Данная работа проводилась в рамках исследования стратегий повышения рентабельности предприятий ЦБП в Российской Федерации, Европейском Союзе и США. Проведен анализ основных регламентирующих документов: «Стратегии развития лесного комплекса Российской Федерации», «Концепции 2040 Европейского лесного сектора», а также «Программы устойчивого развития лесного сектора США», поставленных целей и определенных для этого задач, способствующих повышению конкурентоспособности предприятий и устойчивому развитию отрасли.

За счет широкого применения наилучших доступных технологий в нашей стране можно добиться повышения энергетической эффективности (сокращение потребления энергии на тонну вырабатываемой продукции на 11%, в т.ч. производство энергии на основе биомассы), уровня сбора и переработки макулатурного сырья до значений ЕС (порядка 70%), сокращение выбросов парниковых газов (на 20% к 2030 году и на 80% к 2050 году) в целях создания углеродно-нейтрального пространства, повышение эффективности водопользования (сокращение потребления воды на тонну вырабатываемой продукции на 6-7%), устойчивого лесопользования (развития программ сертифицированных лесных массивов FSC).

*Ключевые слова:* лесной сектор, устойчивое развитие, повышение рентабельности, сокращение потребления энергии, переработка макулатуры, сокращение выбросов парниковых газов.

Лесной сектор представляет собой хорошо интегрированный производственный цикл создания добавленной стоимости с тремя основными подсекторами: лесозаготовка, деревообрабатывающая промышленность и целлюлозно-бумажная промышленность.

Целлюлозно-бумажная промышленность является энергоемким и материалоемким (по отношению к древесине) сектором экономики, с высокими капитальными затратами и длительными инвестиционными циклами. Переработка древесины с получением целлюлозы характеризуется низким выходом (порядка 50%), что существенно снижает рентабельность работы предприятий и повышает экологическую нагрузку на окружающую среду [1]. При этом отрасль имеет солидный опыт в области ресурсоэффективности и инноваций. Используя знания в области древесного волокна, мировая ЦБП находится в авангарде разработки инновационных продуктов наряду с традиционным производством, воплощая низкоуглеродную экономику в промышленную реальность.

Наиболее интенсивные темпы исследования путей повышения рентабельности предприятий ЦБП наблюдаются в Европейском Союзе и США. Комплекс мероприятий по развитию ЦБП в США называется «Программа устойчивого развития». Основной документ европейской технологической платформы – «Концепция 2040 Европейского лесного сектора». В России подобный документ называется «Стратегия развития лесного комплекса

Российской Федерации до 2030 года». Данные программы имеют своей целью устойчивое развитие промышленности.

«Концепция 2040 Европейского лесного сектора» направлена на максимальное использование потенциала исследований и инноваций в лесном секторе для создания устойчивых экосистем, умных продуктов и социального роста в рамках биоэкономики замкнутого цикла.

Для достижения поставленных целей разработана Программа стратегических исследований и инноваций (Strategic Research and Innovation Agenda), которая определяет десять основных задач и несколько областей исследования [2,3,4,5,6]:

- Экологически рациональное ведение лесного хозяйства, поддержание биоразнообразия и устойчивость к изменению климата – общепризнанная важность устойчивого и многофункционального лесопользования с учетом генерируемых преимуществ для общества;
- Увеличение объемов заготовки и мобилизация ресурсов древесины – рост лесов стимулирует сокращение CO<sub>2</sub>, дальнейшая оптимизация методов управления лесными ресурсами обеспечивает более высокую производительность и качество древостоя. Увеличение возможности лесозаготовок в Европе на 30% в перспективе с настоящего момента до 2040 года возможно благодаря исследованиям, инновациям и ответственному лесопользованию, рассчитанному на долгосрочную перспективу;
- Увеличение добавленной стоимости за счет недревесных экосистемных услуг – создание к 2040 году успешных бизнес-моделей, основанных на лесных природных ресурсах, в т.ч. межотраслевое сотрудничество с продовольственным сектором, сектором водоснабжения и туризмом. Рост добавленной стоимости в десять раз на новых рынках недревесных лесных ресурсов (грибы, ягоды, чистая вода) и услуг (отдых, туризм, смягчение последствий изменения климата);
- Внедрение модели безотходного производства замкнутого цикла с многооборотным использованием продукции – увеличение до 90% уровня сбора продукции лесного сектора к 2040 году, уровня их повторного использования и переработки до 70%. Циркулярная экономика основана на возобновлении ресурсов и замещении энергоемких материалов;
- Эффективное использование природных ресурсов – мероприятия, направленные на значительное повышение энергоэффективности, удельного расхода сырья и водопотребления в лесном секторе;
- Диверсификация производства и логистических услуг – с внедрением новых технологий и усовершенствованиями в области автоматизации и цифровизации, возможность отслеживания происхождения товаров лесного сектора полностью реализуется по всей цепочке создания стоимости. Диверсификация технологий также помогает сделать рентабельными малые производства;
- Использование возобновляемых строительных материалов для более здорового образа жизни – трехкратный рост доли рынка конструкций из биоматериалов к 2040 году по сравнению с уровнем 2015 года, при двукратном росте общей добавленной стоимости деревообрабатывающей промышленности;
- Формирование углеродно-нейтрального пространства за счет снижения выбросов парниковых газов на 80% к 2050 году от уровня 1990 года;
- Внедрение возобновляемых источников энергии – благодаря новым и инновационным технологиям производства, снижению общего энергопотребления, увеличению рециркуляции, повторному использованию и совершенствованию производственных потоков, к 2040 году отрасль продолжит оставаться крупнейшим производителем экологически чистой электроэнергии и биотоплива в Европе с мощностью, эквивалентной 100 млн баррелей сырой нефти (произведенной из 65 млн м<sup>3</sup> отходов лесозаготовок и ЦБК).

«Программа устойчивого развития» американской ассоциации лесной и бумажной промышленности [7,8] объединяет усилия, направленные на повышение конкурентоспособности промышленности на базе лесного сектора. Данная программа предусматривает 6 основных задач и несколько областей исследования:

- Повышение энергетической эффективности – сокращение потребления энергии на тонну вырабатываемой продукции за счет внедрения нового технологического оборудования, систем и решений, в т.ч. производство энергии на основе биомассы (в 2016 г. снижение потребления энергии на 11,6% по сравнению с 2005 г.);
- Рост потребления макулатуры – уровень сбора и переработки макулатурного сырья по сравнению со значением 2005 г. в 51,5%, в 2019 г составил 66,2%;
- Сокращение выбросов парниковых газов – развитие технологий, направленных на улучшение экологической ситуации, в т.ч. переход на менее углеродоемкие виды топлива, например, использование природного газа вместо угля (сокращение на 20% в 2017 г. по сравнению с 2005 г.);
- Создание безопасных рабочих мест на производстве – внедрение программ, направленных на сохранение здоровья и жизни работников в процессе осуществления трудовой деятельности с исключением несчастных случаев;
- Устойчивое лесопользование – разработка и внедрение методов ведения лесного хозяйства в целях сохранения биологического разнообразия лесов и поддержания устойчивости всей отрасли (увеличение количества древесного волокна, закупаемого в рамках программ сертифицированных лесных массивов FSC и SFI увеличилось с 87% в 2005 г. до 99,1% в 2016 г.);
- Повышение эффективности водопользования – разработка способов сокращения потребления свежей воды, внедрение схем повторного использования и рециркуляции сточных вод в производственных процессах (в 2016 г. потребление воды на тонну вырабатываемой продукции снизилось на 6,6 % по сравнению с уровнем 2005 г.).

В настоящее время мир страдает от пандемии COVID-19, которая приводит к огромному количеству инфицированных людей, увеличению числа погибших, а также социальным и экономическим потрясениям для регионов, стран и сообществ. Приоритетом остается спасение как можно больше жизней, взятие под контроль чрезвычайной ситуации в области здравоохранения и облегчение последствий. В связи с этим, правительства стран приступают к разработке комплекса законопроектов по стимулированию экономики и пакета восстановительных мер.

В мае 2020 года Еврокомиссия обнародовала план по восстановлению экономики ЕС, которая, по оценке Европейского центрального банка, в 2020 году может сократиться на 8–12%. Проект ЕК называется «Евросоюз следующего поколения» (Next Generation EU). Он предполагает создание фонда в €750 млрд, из которых €500 млрд будут распределяться в виде субсидий, а €250 млрд – в виде займов. Чтобы получить помощь ЕС, страны, наиболее пострадавшие от COVID, должны будут представить план инвестиций и реформ, совместимых с приоритетами ЕК. В частности, с идеями «зеленой экономики» и экологического перехода [9].

Стоит отметить, что в нашей стране в последнее время также уделяется внимание вопросам устойчивого развития отрасли с разработкой соответствующих концепций развития, мер поддержки бизнеса, законодательных и иных нормативно-правовых актов. «Стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года» выделяет в качестве основных целей следующие [10]:

- в экономической сфере – эффективное управление лесным сектором экономики, в т.ч. инновационное и эффективное развитие использования, охраны, защиты и воспроизводства лесов, и увеличение валового внутреннего продукта в лесном секторе на основе рыночного спроса;
- в экологической сфере – благоприятная окружающая среда для граждан и сохранение биосферной роли лесов России;

- в социальной сфере – рост уровня жизни граждан, связанных с лесом, и устойчивое социально-экономическое развитие лесных территорий.

Поставленные цели достигаются решением следующих задач:

- повышение эффективности государственного управления лесами;
- гарантированное обеспечение экономики и общества лесными ресурсами, в т.ч. через интенсивное использование и производство лесов;
- повышение эффективности охраны лесов от пожаров, защиты лесов от вредных организмов и других неблагоприятных факторов, сохранение экологического потенциала лесов;
- повышение продуктивности и улучшение породного состава лесов на землях различного целевого назначения;
- повышение научно-технического, технологического и кадрового потенциала лесного хозяйства.

Рассмотрение данных сценариев показывает, что устойчивое развитие ЦБП возможно только в случае внедрения программ энерго- и ресурсоэффективности, а также комплексной глубокой переработки древесины с максимальным выходом, при широком использовании вторичного волокна, приближающегося по своим характеристикам к первичным волокнам.

Только конкурентоспособный и прибыльный лесной сектор способен сосредоточить ресурсы на улучшении технологических процессов, производимой продукции и сопутствующих услуг, и, таким образом, внести свой вклад в достижение целей Устойчивого развития ООН в целом и каждой конкретной страны в частности.

#### Список литературы

1. Бойков Л.М. Повышение эффективности сушки путем модернизации пароконденсатных систем бумагоделательных, картоноделательных машин и гофроагрегатов. СПб.: СПбГТУРП, 2015. 511 с.
2. Vision 2040 of the European Forest-based sector. Brussel, 2018, 12 p.
3. Strategic Research and Innovation Agenda 2030 of the European forest-based sector. Brussel, 2019, 52 p.
4. Gerald Kalt, Martin Baumann. Szenarien für Strom- und Fernwärmeaufbringung im Hinblick auf Klimaziele 2030 und 2050. Endbericht zu Strom und Fernwärme in den Szenarien «WEM» und «WAM plus».
5. Gerald Kalt, Martin Baumann, Christian Lauk, Thomas Kastner. Transformation scenarios towards a low-carbon bioeconomy in Austria. Energy Strategy Reviews 13-14 (2016), Vienna, pp. 125-133.
6. Thomas Krutzler, Herbert Wiesenberger, Christian Heller. Szenario Erneuerbare Energie 2030 und 2050. Wien, 2016, 28 p.
7. 2018 AF & PA Sustainability report. Advancing U.S. Paper and Wood Products Industry Sustainability Performance. American Forest and Paper Association. Washington, 2018, 16 p.
8. Theresa Miller, Caroline Kramer, Aaron Fisher. Bandwidth Study on Energy Use and Potential Energy Saving Opportunities in US Pulp and Paper Manufacturing. Washington, 2015, 108 p.
9. Global Paper & Paper Board Packaging Industry Analysis By Product Type, By Grade, By End User And, By Region & COVID-19 Impact With Market Outlook 2017-2030. Goldstein Market Intelligence, 2020, 650 p.
10. Стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года. Правительство Российской Федерации. Москва, 2018, 102 с.



## STUDY OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT SCENARIOS FOR THE WORLD PULP AND PAPER INDUSTRY

D.A. Prokhorov \*, L.M. Boykov, E.N. Ionin  
*SPbSUITD, Higher School of Technology and Energy, St. Petersburg, Russia*  
*E-mail: daniel.prokhorov@gmail.com*

The forestry sector is a well-integrated value-added production cycle with three main subsectors: logging, wood processing and pulp and paper. The pulp and paper industry is an energy-intensive, material-intensive sector of the economy, with high capital costs and long investment cycles. That being said, the industry has a solid track record of resource efficiency and innovation.

This work was carried out as part of a study of strategies to increase the profitability of pulp and paper enterprises in the Russian Federation, the European Union and the United States. The analysis of the main regulatory documents – «Strategy for the Development of the Forestry Complex of the Russian Federation», «Concept 2040 of the European Forestry Sector», as well as the «Program for the Sustainable Development of the US Forestry Sector», the goals and objectives identified for this, contributing to the increase of the competitiveness of enterprises and the sustainable development of the industry.

Through the widespread use of the best available technologies, in our country, it is possible to achieve an increase in energy efficiency (reduction of energy consumption per ton of produced products by 11%, including energy production based on biomass), the level of collection and processing of waste paper to EU values (about 70%), reducing greenhouse gas emissions (by 20% by 2030 and by 80% by 2050) in order to create a carbon-neutral space, increasing water use efficiency (reducing water consumption per ton of produced products by 6-7%), sustainable forest management (development of FSC certified forest programs).

*Keywords:* forest-based sector, sustainable development, improving profitability, reducing energy consumption, paper recycling, GHG emission reduction.

### References

1. Boykov L.M. Increase the efficiency of drying by upgrading steam-condensate systems of paper-making, cardboard-making machines and corrugated machines. St. Petersburg: STGTURP, 2015, 511 p.
2. Strategic Research and Innovation Agenda 2030 of the European forest-based sector. Brussel, 2019, 52 p.
3. Gerald Kalt, Martin Baumann. Szenarien für Strom- und Fernwärmeaufbringung im Hinblick auf Klimaziele 2030 und 2050. Endbericht zu Strom und Fernwärme in den Szenarien «WEM» und «WAM plus».
4. Gerald Kalt, Martin Baumann, Christian Lauk, Thomas Kastner. Transformation scenarios towards a low-carbon bioeconomy in Austria. Energy Strategy Reviews 13-14 (2016), Vienna, pp. 125-133.
5. Thomas Krutzler, Herbert Wiesenberger, Christian Heller. Szenario Erneuerbare Energie 2030 und 2050. Wien, 2016, 28 p.
6. 2018 AF & PA Sustainability report. Advancing U.S. Paper and Wood Products Industry Sustainability Performance. American Forest and Paper Association. Washington, 2018, 16 p.
7. Theresa Miller, Caroline Kramer, Aaron Fisher. Bandwidth Study on Energy Use and Potential Energy Saving Opportunities in US Pulp and Paper Manufacturing. Washington, 2015, 108 p.
8. Global Paper & Paper Board Packaging Industry Analysis By Product Type, By Grade, By End User And, By Region & COVID-19 Impact With Market Outlook 2017-2030. Goldstein Market Intelligence, 2020, 650 p.
9. The strategy for the development of the forest complex of the Russian Federation until 2030. The government of the Russian Federation. Moscow: 2018, 102 p.

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ УГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПИРОЛИЗА**

О.В. Федорова, А.А. Пекарец, О.А. Ерохина, Е.Г. Орлова, Э.Л. Аким  
*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург*  
*E-mail: olfed11@rambler.ru*

На сегодняшний день производство угольных брикетов из древесных отходов – это новое направление производства биотоплива. Получение древесно-угольных брикетов позволяет повысить рентабельность производства за счет уменьшения лесосечных отходов и отходов лесопиления. Однако, у древесно-угольных брикетов есть еще одно свойство, которое позволяет расширить направление реализации – это использование их в качестве адсорбционного материала для очистки в газовых или жидких средах. Настоящая работа посвящена определению сорбционной емкости брикетов, применяющиеся для очистки воды.

*Ключевые слова:* угольные брикеты, древесно-угольные брикеты, сорбционная очистка, пиролиз.

В лесной и целлюлозно-бумажной промышленности актуальной проблемой является образование отходов, использование которых в качестве сырья для производства биотоплива второго поколения не только соответствует принципам циркулярной экономики, но и экономически выгодно [1].

Понятие «биотопливо» включает в себя три вида топлива, получаемого из биологического сырья: твердое топливо (древесина, отходы деревопереработки, брикеты, топливные гранулы, щепа, лузга и т.п.); жидкое топливо, используемое в транспортных средствах с двигателями внутреннего сгорания (этанол, биодизель, метанол); газообразное топливо (синтезированные в ходе переработки биомассы газы).

Пеллеты и брикеты из биомассы являются наиболее распространенной формой применения биомассы. Низкая стоимость, высокая эффективность сжигания и низкий уровень выбросов загрязняющих веществ делают их отличными заменителями ископаемого топлива [2].

Важное требование при производстве данного вида биотоплива – это соблюдение необходимой фракции сырья, подаваемого на пресс. В принципе, пеллетировать или брикетировать можно любую биомассу, это могут быть и ветки, и зеленая масса - любые порубочные остатки, а также разные отходы деревообработки вплоть до древесной пыли. То есть для производства можно использовать все части дерева – от корня до кроны, но важна целесообразность, потому что не из каждого вида сырья можно получать экономически выгодный и качественный продукт, ведь чем сложнее процесс производства, тем выше себестоимость продукции [2].

Топливные брикеты из биомассы – это вид твердого топлива, альтернатива обычным дровам или углю. Их можно использовать в каминах, печах, твердотопливных котлах и других отопительных приборах, работающих на твердом топливе. Брикеты делают из отходов деревообрабатывающей и пищевой промышленности: древесных опилок, шелухи риса, гречки или семечки. Также используют доступные и недорогие материалы, представляющие энергетическую ценность: солому, торф или тырсу (травянистое растение). В процессе прессования на сырье, из которого делают древесные топливные брикеты, оказывается сильное давление, в результате чего лигнин выступает в роли связующего компонента. Таким образом, при производстве древесных пеллет не используются никаких дополнительных химических веществ, что делает такое топливо экологически безопасным. Прессованные брикеты для топки могут различаться не только материалом изготовления и

степенью плотности внутренней структуры, но и своими геометрическими параметрами, в частности, формой и размерами [2].

На современном рынке предлагается твердое биотопливо разных основных типов: пеллеты и брикеты. Брикеты, не имея принципиальных различий по составу, отличаются друг от друга плотностью внутренней структуры и геометрической формой:

- топливные брикеты RUF (РУФ);
- евродрова Pini Kay (Пини Кей);
- топливные брикеты Nestro (Нестро).

Древесные брикеты РУФ, для производства которых используются опилки, мелкая щепа или стружка, имеют форму прямоугольника. Их отличает самая невысокая цена, если сравнивать с брикетами других типов. При использовании таких топливных брикетов следует иметь в виду, что отопительный котел должен быть оснащен системой принудительной вентиляции.

Топливные брикеты «Пини Кей» на заключительном этапе изготовления подвергаются обжигу, что делает их более устойчивыми к воздействию повышенной влажности. От топливных брикетов РУФ брикеты данного типа отличаются и своей геометрической формой: в поперечном сечении они могут иметь форму цилиндра или шестигранника с отверстием в центральной части. Благодаря такому отверстию их можно успешно использовать даже в печах, не оснащенных системой принудительной вентиляции.

Брикеты NESTRO обладают цилиндрической формой. Отличием, скажем, от брикета Pini&Kay (Пини Кей) является отсутствие термической обработки в процессе прессования.

Угольные брикеты (УБ) по своей форме и способу производства напоминает евродрова Pini Kay, основное отличие же состоит в том, что на последнем этапе изготовления подвергается не обжиганию, а пиролизу при температуре 320 – 360°C [3, 4]. Углерод в УБ может существовать во многих формах с кристаллическими или аморфными структурами. Наиболее известными кристаллическими формами углерода вообще являются алмазы и графит, применение которых широко распространено и хорошо задокументировано. Аморфные формы включают сажу, углеродные волокна и пористые угли, которые получают нагреванием или сжиганием в контролируемых условиях таких углеродистых материалов, как уголь, скорлупа кокосовых орехов, древесина, торф, лигнит и нефть. Углеродистый материал обычно твердый и встречающийся в природе [5-8]. Пористые угли получают в виде остатка после того, как летучие компоненты углеродистого материала удаляются термическим процессом в отсутствие воздуха.

Наиболее важными продуктами являются кокс и древесный уголь, которые активно используются в черной металлургии. Древесный уголь является продуктом, который обеспечивает сырье для активированного угля [6-8].

Древесный уголь требует дальнейшей обработки, чтобы разработать обширную структуру внутренних пор, которая классифицирует активированный уголь. Адсорбционная способность в значительной степени определяется степенью развития внутренней структуры пор, а также характером химического состава поверхности углерода (кислой или щелочной) [5-8].

Ряд факторов может влиять на адсорбцию, например, распределение пор по размерам, размер молекулы примеси, размер частиц углерода, температура обработки углерода и pH раствора. Следующие отношения обычно применяются, когда другие переменные остаются постоянными, это:

- эффективность адсорбции увеличивается с уменьшением размера частиц примеси;
- эффективность адсорбции увеличивается с понижением температуры;
- эффективность адсорбции увеличивается с уменьшением растворимости загрязняющих веществ;
- эффективность адсорбции увеличивается с увеличением времени контакта.

В активированном угле можно выделить три группы пор:

- микропоры (0-20 Ангстрем);

- переходные поры (20-500 Ангстрем);
- макропоры (> 500 Ангстрем).

Большая часть площади поверхности образована микропорами малого диаметра и переходными порами среднего диаметра. Было обнаружено, что микропоры являются наиболее эффективными для улавливания малых молекул в газовой и жидкой фазах. Переходная область пор наиболее подходит для адсорбции крупных молекулярных частиц, таких как цветные молекулы [5-8].

Целью данной работы являлось определение сорбционных свойств УБ в динамических условиях. Это обусловлено целесообразностью использования УБ как наполнителя для колбы водопроводного фильтра. В результате были разработаны методики для исследования сорбционных свойств угля в условиях, наиболее приближенных к бытовым.

В качестве образцов для исследования используют УБ, полученные при различных температурах пиролиза. Температура пиролиза угольного брикета-1 (УБ-1) – 320° С, а угольного брикета-2 (УБ-2) – 360° С. На первом этапе были определены физико-химические характеристики УБ-1, УБ-2 и сравнение их с БАУ-А (табл. 1) [7].

Таблица 1 – Физико-химические характеристики исследуемых образцов для фракции 2 мм

Тип угля		Свойства образцов углей	
	Влажность, %	Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	Массовая доля золы, %
БАУ-А	4,3	1,7	1,9
УБ-1	4,63	1,1	1,83
УБ-2	4,58	1,1	1,78

Динамические характеристики поглощающей способности УБ исследуют при помощи метиленового голубого. На рис. 1 изображена схема экспериментальной установки с колонкой.

Навеску угля равную  $40 \pm 0,1$  г помещают в колонку и прибавляют водный раствора метиленового голубого концентрацией 50 мг/дм<sup>3</sup>. Оптическую плотность приготовленных растворов измеряют на спектрофотометре, используя светофильтр с длиной волны 580 нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм (табл. 2), (рис. 2). Необходимо отрегулировать скорость пропускания раствора до 20 см<sup>3</sup> за 10 мин. Каждую пробу, равную 20 см<sup>3</sup>, отбирают в мерный цилиндр и измеряют оптическую плотность. Эксперимент проводят для проб диаметра 0,5, 1 и 2 мм.

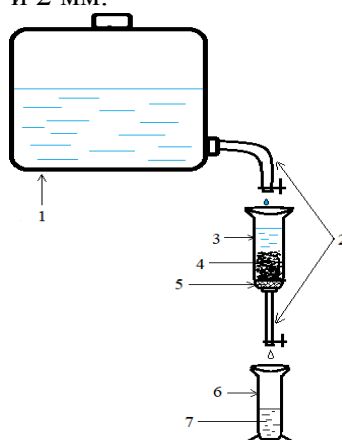


Рисунок 1 – Экспериментальная установка с колонкой: 1 – емкость с метиленовым голубым; 2 – трубки с клапанами регулировки скорости течения жидкости; 3 – сорбционная колонка; 4 – исследуемый образец; 5 – сетка для удержания образца; 6 – мерный цилиндр.

Динамическую обменную емкость рассчитывают по формуле:

$$\text{ДОЕ} = \frac{C \times V_{\text{проскока}}}{V_{\text{ионита}}}$$

где  $C$  – концентрация ионов (катионов для катионита, анионов для анионита) в пропускаемом растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{проскок}}$  – количество воды, пропущенной через фильтр до проскока поглощаемого иона, дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{ионита}}$  – объём ионита, дм<sup>3</sup>.

Таблица 2 – Значения оптической плотности раствора метиленового голубого при исследовании образцов УБ-1 и УБ-2 фракции 0,5, 1,2 мм от объема раствора, прошедшего через экспериментальную установку

Объём прошедшего раствора, см <sup>3</sup>	Оптическая плотность					
	УБ-1			УБ-2		
	Фракция 0,5 мм	Фракция 1	Фракция 2 мм	Фракция 0,5 мм	Фракция 1	Фракция 2 мм
0						
20	0,217	0,336	0,336	0,524	0,1	0,187
40	0,137	0,371	0,357	0,356	0,065	0,118
60	0,123	0,171	0,18	0,320	0,076	0,123
80	0,094	0,163	0,179	0,182	0,51	0,12
100	0,083	0,12	0,17	0,134	0,033	0,138
120	0,09	0,122	0,177	0,091	0,036	0,149
140	0,089	0,137	0,203	0,079	0,033	0,127
160	0,077	0,147	0,212	0,046	0,035	0,148
180	0,098	0,186	0,208	0,06	0,035	0,17
200	0,125	0,185	0,213	0,047	0,036	0,19
220	0,195	0,178	0,229	0,011	0,035	0,253
240	0,255	0,218	0,234	0,017	0,046	0,254
ДОЕ мг/дм <sup>3</sup>	90,9	75	66,6	239,4	225	200

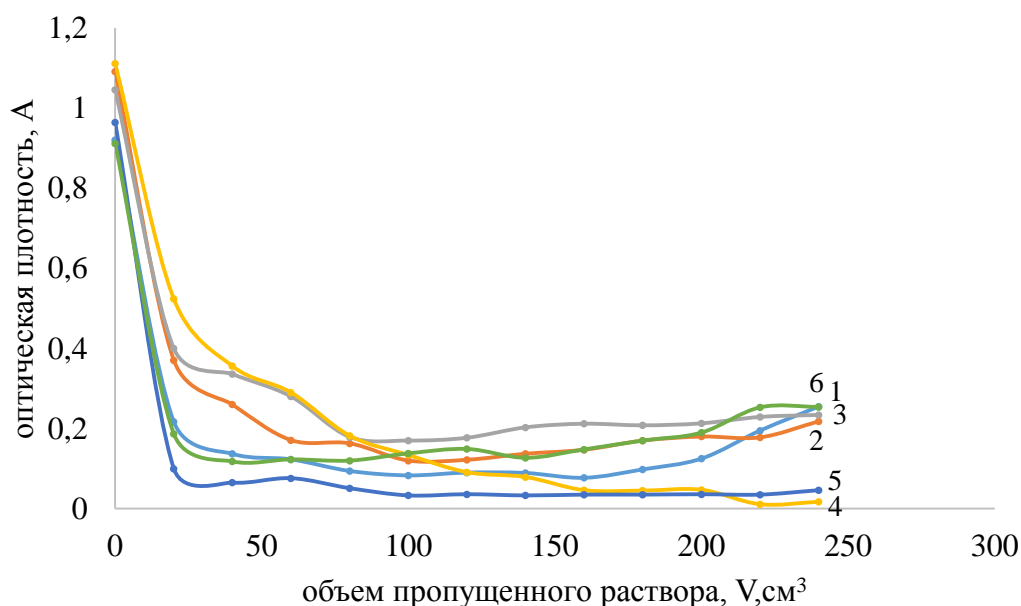


Рисунок 2 – график зависимости оптической плотности (A) метилового оранжевого от объема пропущенного раствора (V, см<sup>3</sup>) через слой угля:

- 1- УБ-1 с фракцией 0,5 мм; 2-УБ-1 с фракцией 1 мм; 3 -УБ-1 с фракцией 2 мм;  
4 – УБ-2 с фракцией 0,5 мм; 5 - УБ-2 с фракцией 1 мм; 6- УБ- 2 с фракцией 2 мм.

Как видно из рис. 2, при исследовании образца УБ-1 на сорбционной установке (колонка) показатели оптической плотности раствора метилового голубого у фракции 0,5 мм на 18% ниже, чем у фракции 1 мм, оптическая плотность которой в свою очередь ниже, чем у фракции 2 мм на 16%. При исследовании образца УБ-2 показатель оптической плотности раствора метилового голубого у фракции 0,5 мм на 12% ниже, чем у фракции 1 мм, оптическая плотность которой ниже, чем у фракции 2 мм, на 55%.

В результате исследования и сопоставления сорбционных свойств образцов УБ-1 и УБ-2 с помощью метилового голубого установлено, что образцы УБ-2 обладают большей сорбционной способностью. Это, вероятно, объясняется более высокой температурой карбонизации брикета (360°C), при которой в результате пиролиза вскрытие пор в древесине происходит успешнее, чем при температуре 320°C, что и помогает достичь большей удельной поверхности на единицу массы. Образцы углей УБ-1 и УБ-2 обладают высокими сорбционными свойствами и могут быть использованы в качестве активированного угля для очистки воды.

#### Список литературы

1. Аким Э.Л. Биотопливо и проблемы перехода к циркулярной экономике // Биотопливный конгресс, 2020. URL: <https://woodbio.ru/itogi-biotoplivnogo-kongressa/2020/> (дата обращения: 24.04.2020).
2. Судакова И.Г., Руденко Н.Б. Получение твердых биотоплив из растительных отходов // Журнал Сибирского Федерального университета, 2015. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-tverdyh-biotopliv-iz-rastitelnyh-othodov-obzor/> (дата обращения: 07.09.2015).
3. Пат. 2628602 Российская Федерация, МПК С10В 53/02. Устройство для получения древесного угля / Пекарец А.А.; заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «ПРОМЕТЕЙ» (ООО «ПРОМЕТЕЙ») № 2016131150; заявл. 27.07.2016; опубл. 21.08.2017, Бюл. № 24. 12 с.

4. Пекарец А. А. Разработка технологии карбонизации древесного угля // Биотопливный конгресс 2020. URL: <https://woodbio.ru/itogi-biotoplivnogo-kongressa/2020/> (дата обращения: 24.04.2020).
5. Osei-Wusu Achaw. A Study of the Porosity of Activated Carbons Using the Scanning Electron Microscope // Scanning Electron Microscopy 2020. URL: <https://www.intechopen.com/books/scanning-electron-microscopy/a-study-of-the-porosity-of-activated-carbons-using-the-scanning-elctrom-microscope> (дата обращения: 12.05.2020).
6. Козлов В.Н., Нимвицкий А.А. Технология пирогенетической переработки древесины. Гослесбумиздат, 2012. 620 с. URL: [https://www.studmed.ru/kozlov-vn-nimvickiy-aa-tehnologiya-pirogeneticheskoy-pererabotki-drevesiny\\_174bc4009c8.html/](https://www.studmed.ru/kozlov-vn-nimvickiy-aa-tehnologiya-pirogeneticheskoy-pererabotki-drevesiny_174bc4009c8.html/)
7. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия, 1974. URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-6217-74>
8. Юрьев Ю.Л. Древесный уголь. Екатеринбург. «Сократ», 2007. 184 с. URL: [https://www.ingremo.cz/rock/2019-may\\_5001.html/](https://www.ingremo.cz/rock/2019-may_5001.html/)

### **COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE SORPTION CAPACITY OF COAL BRIQUETTES OBTAINED AT DIFFERENT PYROLYSIS TEMPERATURES**

O.V. Fedorova, A.A. Pekarets, O.A. Erokhina, E.G. Orlova, E. L. Akim

*Higher School of Technology and Energy SPbGUPTD, St. Petersburg*

E-mail: [olfed11@rambler.ru](mailto:olfed11@rambler.ru)

Today, the production of coal briquettes from wood waste is a new direction in the production of biofuel. Obtaining charcoal briquettes allows increasing the profitability of production by reducing logging waste and sawmill waste. However, charcoal briquettes have another property that allows you to expand the direction of implementation, this is their use as an adsorption material for cleaning in gaseous or liquid media. This work is devoted to the determination of the sorption capacity of briquettes used for water purification.

*Keywords:* coal briquettes, charcoal briquettes, sorption cleaning, pyrolysis.

#### **References**

1. Akim E.L. Biofuel and problems of transition to a circular economy // Biofuel Congress. 2020. URL: <https://woodbio.ru/itogi-biotoplivnogo-kongressa/2020/> (date of access: 04.24).
2. Sudakova I.G. Rudenko N.B. Obtaining solid biofuels from plant waste // Journal of the Siberian Federal University, 2015. No. 4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-tverdyh-biotopliv-iz-rastitelnyh-othodov-obzor/> (date of access: 09/07/2015).
3. Pat. 2628602 Russian Federation, IPC C10B 53/02. A device for producing charcoal / Pekarets A.A.; applicant and patentee: Limited Liability Company «PROMETHEUS» (LLC «PROMETHEUS») No. 2016131150; declared 07/27/2016; publ. 08.21.2017, Bul. No. 24. 12 p.
4. Pekarets A.A. Development of charcoal carbonization technology // Biofuel Congress 2020. URL: <https://woodbio.ru/itogi-biotoplivnogo-kongressa/2020/> (date of access: 24.04.2020).
5. Osei-Wusu Achaw. A Study of the Porosity of Activated Carbons Using the Scanning Electron Microscope // Scanning Electron Microscopy 2020. URL: <https://www.intechopen.com/books/scanning-electron-microscopy/a-study-of-the-porosity-of-activated-carbons-using-the-scanning-elctrom-microscope> (date accessed: 05/12/2020).
6. Kozlov V.N., Nimvitsky A.A. Technology of pyrogenetic wood processing. Goslesbumizdat, 2012. 620p. URL: [https://www.studmed.ru/kozlov-vn-nimvickiy-aa-tehnologiya-pirogeneticheskoy-pererabotki-drevesiny\\_174bc4009c8.html/](https://www.studmed.ru/kozlov-vn-nimvickiy-aa-tehnologiya-pirogeneticheskoy-pererabotki-drevesiny_174bc4009c8.html/)
7. GOST 6217-74 Active wood crushed coal. Technical conditions. 1974. URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-6217-74>.
8. Yuriev Yu.L. Charcoal. Yekaterinburg. «Socrates». 2007. 184 pp. URL: [https://www.ingremo.cz/rock/2019-may\\_5001.html/](https://www.ingremo.cz/rock/2019-may_5001.html/)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ НАЧАЛЬНОЙ СУХОСТИ БУМАЖНОГО ПОЛОТНА КАК СПОСОБА ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА СУШКИ

Д.А. Прохоров\*, Л.М. Бойков, Е.Н. Ионин

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург*

*E-mail: daniel.prokhorov@gmail.com*

Сушильная часть является наиболее энергозатратной на БДМ, а сам процесс сушки бумажного полотна является наиболее дорогостоящим среди всех технологических процессов в ЦБП. При изготовлении бумаги или картона на разных стадиях обезвоживания полотна удаляется различное количество воды.

В результате проведения работ по исследованию тепломассопереноса в капиллярно-пористых телах при интенсивном парообразовании с учетом движения фронта испарения авторами было установлено, что повышение начальной сухости полотна перед сушкой на каждый 1% способствует снижению расхода пара и теплоты на сушку на 4,5%.

Интенсификация сушильного процесса и сокращение расхода теплоты на сушку достигается различными способами, например, за счет подогрева полотна в сеточной или прессовой части машины в специальных паровых ящиках перед поступлением полотна в сушильную установку. В сеточной части машины подогрев полотна осуществляется с помощью паровых ящиков, устанавливаемых над отсасывающими ящиками сеточного стола или над гауч-валом. В прессовой части машины нагрев полотна производится также паровым ящиком, размещенным у прессового вала. Имеется возможность интенсифицировать обезвоживание на сеточном столе путем применения специально разработанных гидропланок V-Form компании Voith, с регулируемой высотой (5 мм) и углом наклона (0–7°). Практические внедрения позволяют говорить об увеличении сухости бумажного полотна после гауч-вала с 19,4 до 21,3%.

*Ключевые слова:* бумагоделательная машина, сушильная часть, повышение начальной сухости, паровой ящик, гидропланки, сеточная часть, прессовая часть.

Снижение затрат теплоты на сушку бумаги или картона можно достичь путем увеличения начальной сухости полотна. В результате проведения работ по исследованию тепломассопереноса в капиллярно-пористых телах при интенсивном парообразовании с учетом движения фронта испарения было установлено [1,2], что повышение начальной сухости полотна перед сушкой на каждый 1% способствует снижению расхода пара и теплоты на сушку на 4,5%.

Влажность бумаги после прессовой части машины может находиться в очень широких пределах, от 73 до 57% (относительная сухость 27 – 43%), в зависимости от вида бумаги, рабочей скорости и типа машины. Следовательно, количество воды, испаряемой в сушильной части машины, может изменяться более чем в 2 раза – от 2,52 до 1,2 кг на 1 кг бумаги [2]. С увеличением начальной сухости материала и уменьшением затрат теплоты одновременно возрастает производительность сушильной установки при том же расходе пара. На (рис. 1) изображена зависимость производительности КДМ от начальной сухости полотна и начальной температуры полотна перед сушильной установкой.



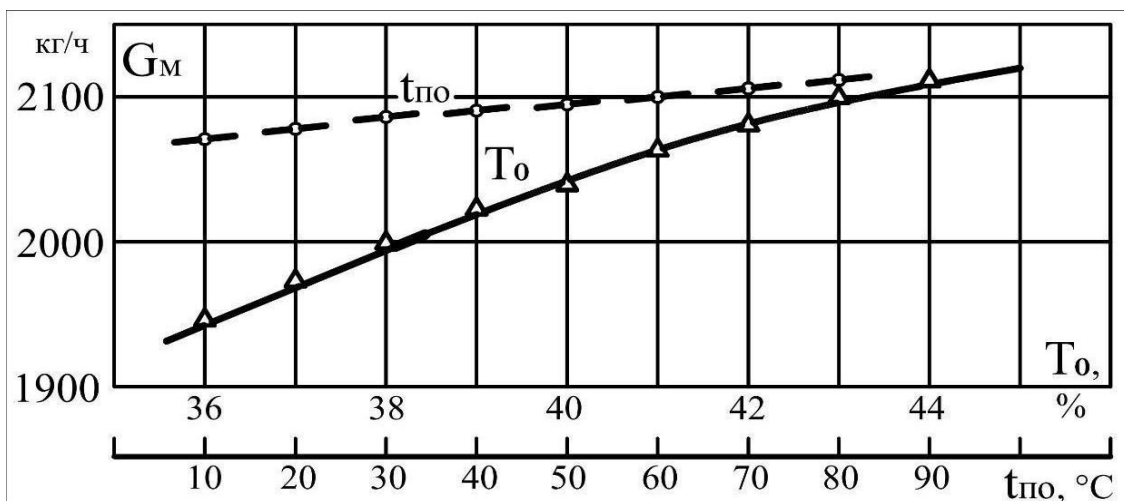


Рисунок 1 – Зависимость производительности КДМ от начальной сухости полотна и начальной температуры полотна перед сушильной установкой:  
 T<sub>0</sub> – начальная сухость, %; t<sub>по</sub> – температура бумажного полотна, °C;  
 G<sub>M</sub> – производительность машины, кг/ч

Выполненные расчеты БДМ1 ОАО «Полотняно-Заводская бумажная фабрика» показали [1,2], что при выпуске бумаги для гофрирования и при давлении греющего пара в сушильных цилиндрах 0,4 МПа, повышение начальной сухости с 43 до 47% приводит к повышению производительности машины со 128 до 151,9 т/сут, т.е. на 18,62%.

Таким образом, увеличение на каждый 1% начальной сухости полотна сопровождается повышением производительности сушильной установки на 4,66%. Графические зависимости изменения производительности установки, интенсивности сушки и удельных затрат теплоты в зависимости от изменения начальной сухости полотна приведены на рис. 1, 2.

Выполненные авторами расчеты КДМ2 Кнауф Петроборд показали, что при выработке облицовочного картона массой 160 г/м<sup>2</sup>, на машине с обрезной шириной полотна 4,2 м, имеющей 93 сушильных цилиндра, повышение начальной сухости с 40 до 42,5% приводит к снижению расхода пара на сушку с 31345 кг пара/час до 28604 кг пара/час.

Интенсифицировать сушильный процесс путем наилучшего предварительного обезвоживания в мокрой части машины и, тем самым, сократить расход теплоты на сушку можно различными способами. Наиболее эффективными технологиями являются установка парового ящика в сеточной или прессовой части БДМ, применение гидропланок специальных конструкций, настройка уровня вакуума в отсасывающих ящиках, а также современные технологии прессования.

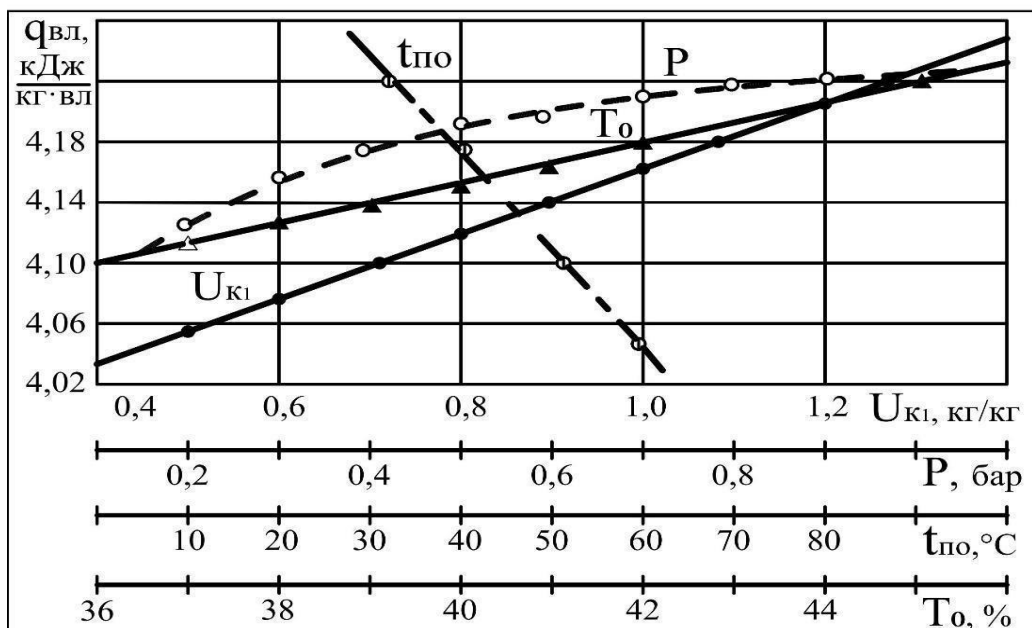


Рисунок 2 – Удельный расход теплоты на 1 кг испаряемой влаги в зависимости от давления греющего пара, первого критического влагосодержания материала, начальной сухости полотна и начальной температуры массы:  $P$  – давление греющего пара, бар;  $T_0$  – начальная сухость, %;  $t_0$  – начальная температура полотна;  $q_{вл}$  – удельный расход теплоты на испарение влаги;  $U_{к1}$  – первое критическое влагосодержание, кг/кг

Интенсификация сушки достигается за счет подогрева полотна в сеточной или прессовой части машины в специальных паровых ящиках перед поступлением полотна в сушильную установку. В сеточной части машины подогрев полотна осуществляется с помощью паровых ящиков, устанавливаемых над отсасывающими ящиками сеточного стола или над гауч-валом. В прессовой части машины нагрев полотна производится также паровым ящиком, размещенным у прессового вала.

Повышение температуры волокнистой массы перед сушильной частью снижает вязкость и поверхностное натяжение воды [4], а также размягчает волокна. Предварительный подогрев массы улучшает пластичность полотна и способствует увеличению его плотности и прочности при прессовании.

При производстве бумаг с небольшим весом (до  $120 \text{ г/м}^2$ ), рекомендуется установка парового ящика в прессовой части машины. При увеличении веса  $\text{м}^2$  производимой продукции ( $120\text{-}160 \text{ г/м}^2$  и более) рекомендуется установка парового ящика в сеточной части БДМ.

Стоит отметить, что более высокая сухость бумажного полотна после прессовой части способствует минимизации обрывности и увеличению производительности машины. Зависимость изменения динамической вязкости от температуры воды при интенсификации обезвоживания в мокрой части машины представлена на рис. 3.

Различные исследования показали, что повышение температуры нагрева полотна на  $10^\circ\text{C}$  способствует увеличению сухости материала перед сушкой на 1%, а интенсивность испарения влаги повышается на 5%. Затраты пара на 1 кг волокнистого материала, подогретого в паровом ящике прессовой части составляют  $0,07 - 0,12 \text{ кг}$  [8,9].

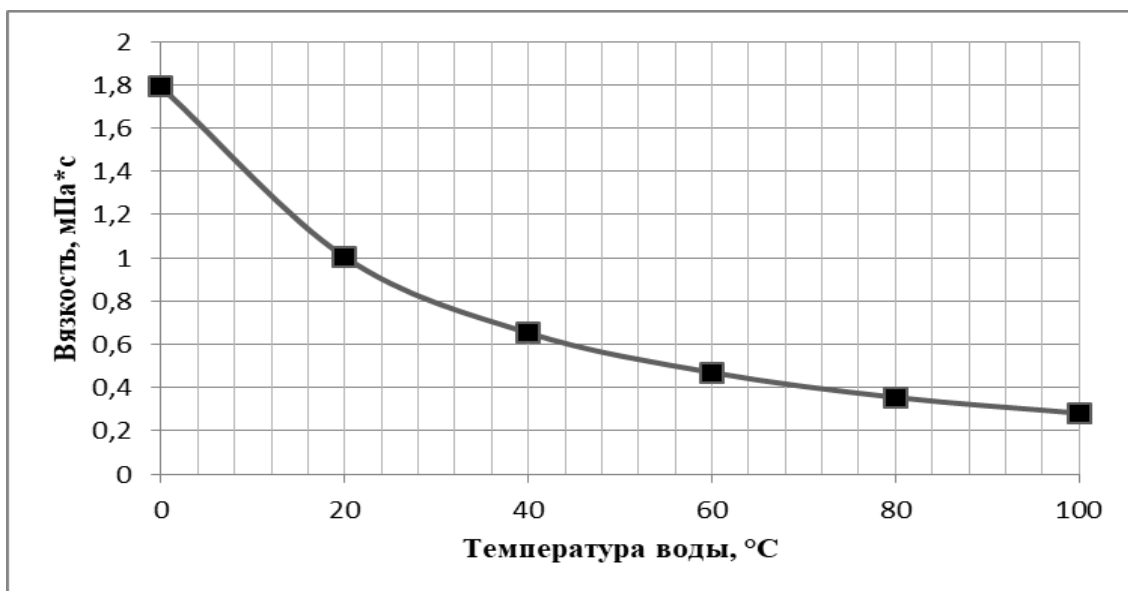


Рисунок 3 – Зависимость изменения динамической вязкости от температуры воды при интенсификации обезвоживания в мокрой части машины

Так, на одной из БДМ по выработке упаковочных видов бумаг в диапазоне 170–440 г/м<sup>2</sup>, работающей со скоростью 760 м/мин, с обрезной шириной полотна 6750 мм, установка модульного парового ящика фирмы Voith, изображенного на рис. 4, над первым отсасывающим ящиком, позволила повысить сухость бумажного полотна перед сушкой с 48 до 49,5%, а также получить более равномерный профиль влажности 2 *sigma* (с 1,3 до 0,4).

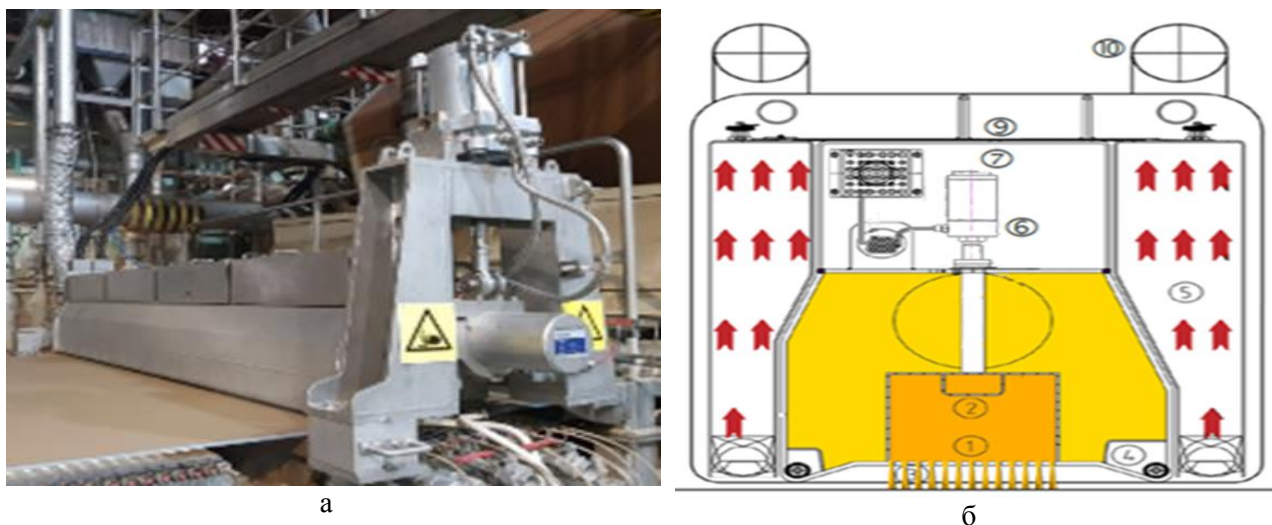


Рисунок 4 – Конструкция современного парового ящика фирмы Voith:  
 а – паровой ящик, установленный перед гауч-валом БДМ; б – поперечный разрез парового ящика  
 (1- смесительная камера; 2 – перегородка; 3 пластина диффузора (съемная); 4 – камера отвода конденсата; 5 – камера отвода пара; 6 – регулирующий клапан и пневмопривод; 7 – датчик положения; 8 – быстроразъемное соединение для линий управления; 9 – защитная крышка для актуаторов; 10 – линия отвода.

При установке парового ящика фирмы L&E перед гауч-валом сеточной части бумагоделательной машины, работающей при скорости 300 м/мин, при производстве упаковочных видов бумаг и картона температура полотна возросла на 8°С, а скорость и производительность машины увеличилась на 6%.

В рамках модернизации пароконденсатных систем сушильных установок Л.М. Бойковым и Н.С. Нечаевым подогрев влажного полотна паровым ящиком осуществлен на ряде БДМ отечественных ЦБК:

- БДМ5, ОАО «Волга», г. Балахна;
- БДМ2, ОАО «Соликамскбумпром», г. Соликамск;
- КДМ1, ОАО «Нижегородский картонно-рубероидный завод», г. Нижний Новгород.

Как установлено [2,6], предварительный подогрев полотна до 50–70°C позволил повысить степень сухости материала перед сушкой на 2,5–3%. При использовании парового ящика с секционной подачей пара появляется возможность выравнивания профиля влажности по ширине полотна. Как правило, современные паровые ящики состоят из 3-6 секций, что позволяет наиболее гибко регулировать профиль влажности. Наиболее широкое применение паровой ящик находит над сеточной частью машины (рис. 4).

Система управления Measurtech, установленная на БДМ Крапковице (Польша), обеспечивает уменьшение продольного изменения массы и влажности бумаги на 75%, повышение производительности на 10%, экономию тепловой энергии на 5%, уменьшение неравномерности влажности полотна в поперечном направлении на 50% (рис. 5).

Применение парового ящика на участке АВ сеточного стола вызывает повышение температуры массы с 25 до 70°C. Однако на участке ВС от сеточной части до первого пресса температура полотна снижается до 38 °С, что на 16 °С выше температуры полотна без использования парового ящика. Повышение температуры волокнистой массы перед сушильной установкой приводит к снижению вязкости воды и ее поверхностного натяжения, а также размягчает волокна в полотне. Ускоряется процесс удаления влаги из материала в прессовой и сушильной частях бумагоделательной машины. При этом сухость полотна после прессов возросла с 36,2 до 38%, на накате – с 90,7 до 93,0%.

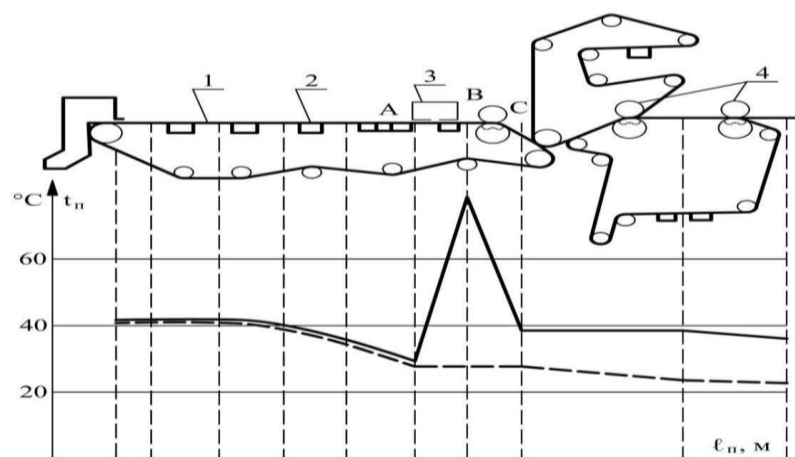


Рисунок 5 – Изменение температуры полотна бумаги для гофрирования массой 110 г/м<sup>2</sup>, в мокрой части БДМ, шириной полотна 4,36 м, г. Крапковице (Польша):

1 – сеточная часть, 2 – отсасывающие ящики; 3 – паровой ящик; 4 – прессовая часть;  
пунктиром – температура полотна, нагретого в паровом ящике; сплошной линией – температура полотна без парового ящика

Из представленного графика на рис. 6 следует, что при использовании парового ящика происходит стабилизация работы сушильной установки. Профиль влажности в поперечном направлении полотна выровнялся. Максимальное отклонение влажности бумаги составило 0,52% при средней влажности 5%.

Наибольшую влажность бумага имела в середине полотна, поэтому в этой части парового ящика регулирующие клапаны, управляемые системой DCS, имели наибольшую степень открытия. Одновременно отмечено, что давление пара в основной паровой группе цилиндров снизилось с 0,23 до 0,18 МПа.

Проведенные также исследования влияния парового ящика на эксплуатацию некоторых обезвоживающих элементов машины свидетельствуют, что наибольшую температуру имел прижимной вал гауч-вала, который был нагрет до 50°C, что является допустимым для условий эксплуатации. Температура прессовых валов находилась в диапазоне значений 34 – 40°C, а мокрых сукон в пределах 28–33°C. Паровой ящик вызывает незначительное повышение температуры сетки с 35 до 38°C.

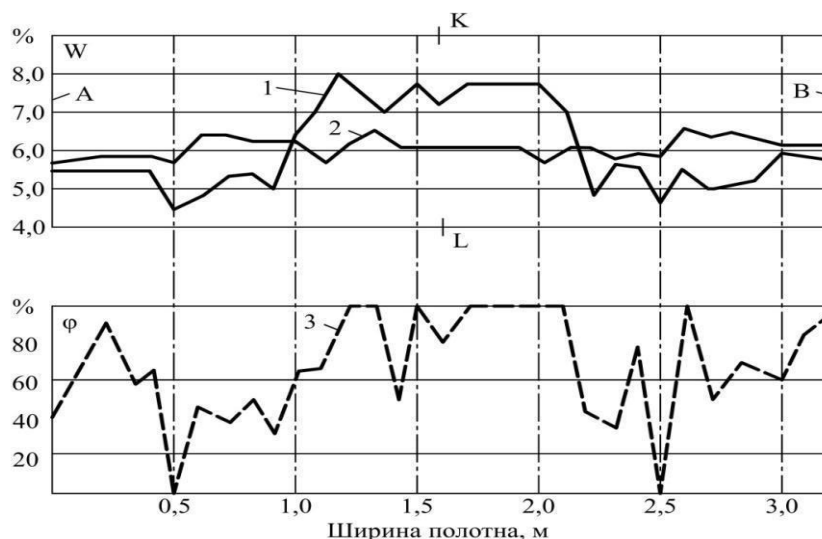


Рисунок 6 – Профиль влажности по ширине полотна бумаги:

1,2 – профиль влажности до и после включения парового ящика; 3 – открытие подачи пара в каждой секции парового ящика; φ – степень открытия клапана подачи пара; KL – ось симметрии полотна; А и В – лицевая и приводная сторона машины, соответственно

По результатам исследований работы сеточной части машины с паровым ящиком можно сделать следующие выводы [2]:

- Доказана целесообразность установки парового ящика перед и над гауч-валом сеточной части машины;
- Применение парового ящика позволяет повысить сухость бумаги перед прессовой частью на 1,5%, на накате – на 2,3%; сократить действительный расход пара на 6,1%; повысить термический коэффициент полезного действия на 5,5%; снизить давление пара в главной паровой группе на 0,05 МПа; сократить удельный расход теплоты на 5,3%;
- Работа машины с паровым ящиком, в котором осуществляется секционированный подвод пара, обеспечивает получение бумаги с хорошим профилем влажности в поперечном направлении полотна. При использовании парового ящика неравномерность распределения влажности по ширине полотна снизилась с 2 до 0,5 – 0,6%;
- Применение парового ящика не приводит к трудностям при эксплуатации и существенному нагреву стационарных и подвижных элементов сеточной и прессовой частей машины.

Следует иметь в виду, что установка парового ящика дает наибольший результат при низких температурах в напорном ящике (менее 30°C), поскольку данный физический эффект достигается за счет конденсации пара. Т.е. если температура бумажного полотна возрастает, конденсации будет меньше. В принципе, конденсация будет иметь место и при температуре массы 60°C, однако использование парового ящика при температурах массы 45°C и более сопровождается меньшим эффектом.

Как показал анализ большого количества предприятий российской ЦБП, при выработке упаковочных видов бумаг, начальная сухость составляет, как правило, порядка

40–42%. Современные технологии прессования в комбинации с паровым ящиком позволяют добиться начальной сухости бумажного полотна до 56% [7]. При использовании прессов специальных конструкций, например одиночного башмачного пресса с расширенной зоной прессования Single NipcoFlex (SNFP), а также двойных прессов Tandem NipcoFlex (TNFP) или DuoCentri NipcoFlex (DCNFP) компании Voith, можно улучшить обезвоживание перед сушильной частью машины. В табл. 1 приведены значения сухости бумажного полотна для машин, в зависимости от конструкции прессовой части и вырабатываемых упаковочные виды бумаг различных предназначений.

Таблица 1 – Значения сухости бумажного полотна для машин

Виды бумаг	Технология прессования	Паровой ящик	Сухость бумаги, %
Крафтлайнер	TNFP (4 nip)	+	46-50
Тестлайнер	TNFP (4 nip)	+	50-56
Тестлайнер	DCNFP (4 nip)	+	49-54
Белый топ-лайнер	DCNFP (4 nip)	+	49-52
Многослойный картон (FBB)	TNFP (4 nip)	+	46-50
Дизайнерская бумага	TNFP (4 nip)	+	48-50
Картон для жидкостей (LPB)	TNFP (4 nip)	+	48-50
Мешочная бумага	SNFP	+	43-48
Облицовочный картон	TNFP (4 nip)	+	48-52

Одиночный пресс SNFP является оптимальным компактным решением для машин, вырабатывающих мешочную, графические и специальные виды бумаг в диапазоне 80-120 г/м<sup>2</sup>.

Помимо использования парового ящика, а также специальных конструкций прессовых частей, повысить начальную сухость бумажного полотна на входе в сушильную часть можно настройками обезвоживающих элементов на сеточном столе. Специально разработанные гидропланки V-Form, которые представлены на рис. 7 компании Voith, с регулируемой высотой (5 мм) и углом наклона (0–7°) позволяют интенсифицировать обезвоживание на сеточном столе.

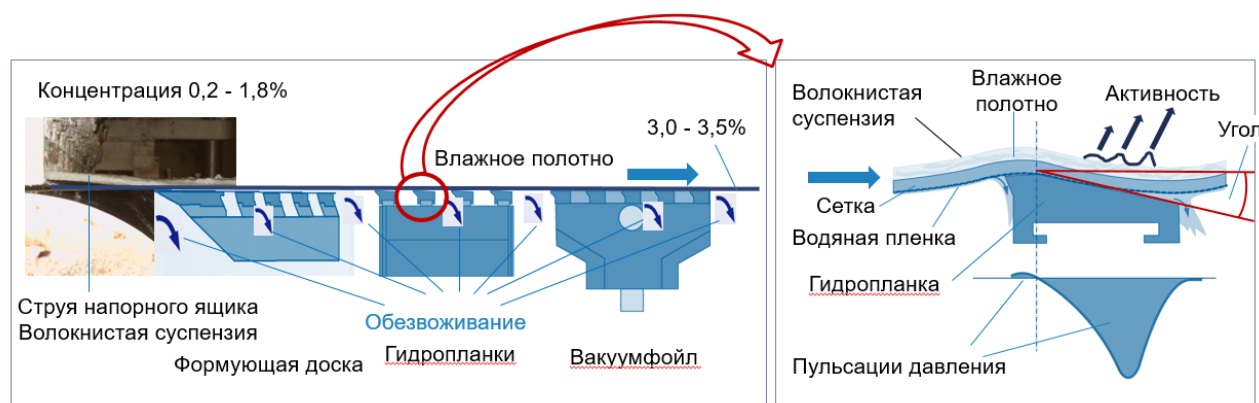


Рисунок 7 – Гидропланки V-Form как инструмент интенсификации обезвоживания и улучшения формирования бумажного полотна на сеточном столе

Процесс обезвоживания бумажного полотна с применением гидропланок делится на две стадии: первая стадия – это удаление воды непосредственно из бумажной массы за счет разрежения, создаваемого на наклонной поверхности гидропланки; вторая стадия – это удаление воды с нижней поверхности сетки передней направляющей гранью гидропланки.

При обезвоживании бумажной массы на гидропланках перепад давления на них примерно в 2-3 раза ниже, чем на регистровых валиках, и его численное значение можно

регулировать изменением угла или длины наклонной поверхности гидропланки. Уменьшением угла и удлинением наклонной поверхности гидропланки можно уменьшить перепад давлений, не изменяя в целом площади обезвоживания, т.е. сохраняя общую обезвоживающую способность гидропланки. При этом процесс формования проходит более плавно, возрастает удержание мелкого волокна, наполнителя и красителя в бумажном полотне, а его структура по толщине более однородна с минимальной разницей свойств между сторонами листа. В соответствии с технологическим режимом формования и обезвоживания бумажного полотна подбираются технические параметры гидропланок [11].

Так, на одной из БДМ, вырабатывающей упаковочные виды бумаг в диапазоне 100 – 250 г/м<sup>2</sup>, работающей со скоростью 310 – 550 м/мин, шириной сетки 4300 мм, после установки пакета из 2 ящиков с 14 гидропланками V-Form на нижний сеточный стол и 2 ящиков с 14 гидропланками V-Form на верхний сеточный стол (рис. 8), сухость бумажного полотна после сеточной части увеличилась с 18,7 до 19,6%, при улучшении формования бумажного полотна в зоне начального обезвоживания, вне зависимости от использования устройства осцилляции DuoShake [6].

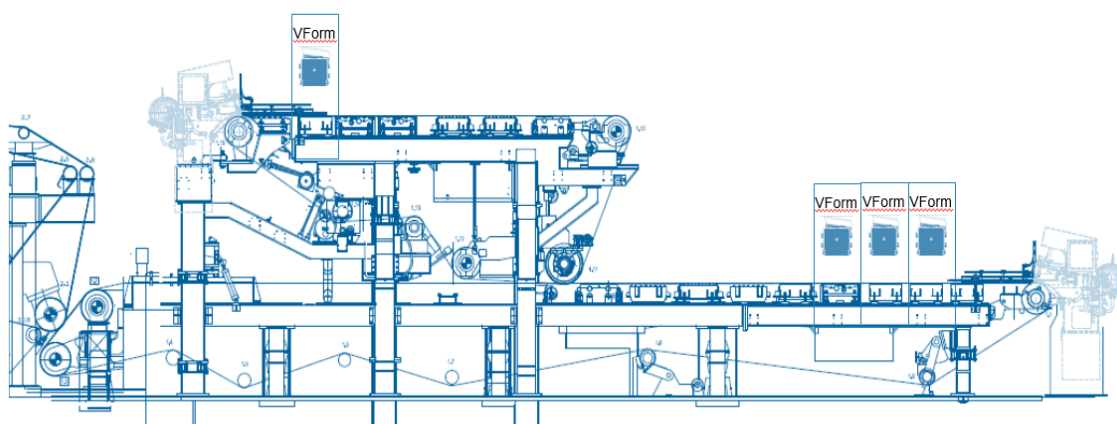


Рисунок 8 – Установка гидропланок VForm на нижний и верхний сеточный стол БДМ по производству картона-лайнера и бумаги для гофрирования

Другой пример – установка гидропланок V-Form на БДМ по производству мешочной бумаги в диапазоне 80 – 125 г/м<sup>2</sup>, работающей со скоростью 720 м/мин, обрезной шириной полотна 4900 мм, после установки пакета из 5 ящиков гидропланок с 21 гидропланкой V-Form, сухость бумажного полотна после сеточной части, увеличилась с 19,5 до 21,3 % [6].

Современные многослойные формующие сетки SSB-структуры, состоящие из двух слоев нити основы и трех слоев нитей утка, также являются одним из возможных инструментов повышения сухости бумажного полотна в мокрой части машины. За счет различного дизайна плетения, использования специально подобранных соотношений плотности нитей основы/нитей утка, а также различных материалов нитей утка, сетки такой конструкции создают лучшие условия формования и позволяют повысить эффективность обезвоживания на сеточном столе. Так, увеличение плотности нитей утка при снижении плотности нитей основы на бумагоделательной машине, вырабатывающей санитарно-гигиенические виды бумаг в диапазоне 18-36 г/м<sup>2</sup>, позволило повысить сухость после гаучвала с 19,7 до 20,4%. Увеличить начальную сухость полотна можно также повышением натяжения формующей сетки. Так, на одной из машин по выработке санитарно-гигиенических видов бумаг при производстве туалетной бумаги весом 16 г/м<sup>2</sup>, повышение натяжения с 6,5 кН/м до 7,4 кН/м позволило добиться повышения скорости БДМ с 1580 до 1610 м/мин.

Таким образом, существует большое количество возможностей, позволяющих повысить начальную сухость полотна и тем самым интенсифицировать процесс сушки. Эффективность применения данных методов многократно доказана на действующих БДМ.

## Список литературы

1. Бойков Л.М., Прохоров Д.А., Ионин Е.Н. Повышение эффективности сушки на бумаго- и картоноделательных машинах. М.: «Целлюлоза. Бумага. Картон», 2015, № 2. С. 66-69.
2. Бойков Л.М. Повышение эффективности сушки путем модернизации пароконденсатных систем бумагоделательных, картоноделательных машин и гофроагрегатов. СПб.: СПбГТУРП, 2015. 511 с.
3. Иванов С.Н. Технология бумаги. Издание третье. М.: Гослесбумиздат, 2006. 696 с.
4. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. Издание второе, стереотипное. М.: «Энергия», 1977. 344 с.
5. Бойков Л.М. Совершенствование процессов контактно-конвективной сушки картона и бумаги: автореф. д-ра техн. наук. СПб, 2001. 32 с.
6. Thomas Jaschinski. VForm – variable foils for maximum flexibility. Customer sales presentation. Heidenheim, 2019, 62 p.
7. Прохоров Д.А. Энергоэффективные решения компании Voith при сушке санитарно-гигиенических видов бумаг. СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2019. С. 37-39.
8. Andreas Haux. ModuleSteam – Steam blow box. Customer sales presentation. Heidenheim, 2016, 9 p.
9. Frank Wegehaupt, Andreas Haux. OnQ ModuleSteam Steam box. Customer sales presentation. Heidenheim, 2019, 23 p.
10. James Montgomery. The role of Suction boxes on forming section retention and filler migration. A Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of applied science. The University of British Columbia, 2010, 82 p.
11. Richard Horn. Single NipcoFlex Press. The compact solution. Customer presentation. Heidenheim, 2020, 29 p.
12. Richard Horn. Compact dewatering with 3 nips. DuoCentri NipcoFlex Press. Customer presentation. Heidenheim, 2020, 25 p.
13. Александров А.В., Алашкевич Ю.Д. Оборудование ЦБП. Часть II. Бумагоделательные машины. Учебное пособие. Санкт-Петербург, 2018. 99 с.

### **STUDY OF WAYS OF INCREASING THE INITIAL DRYNESS OF THE PAPER WEB AS A METHOD TO INTENSIFY THE DRYING PROCESS**

D.A. Prokhorov \*, L.M. Boykov, E.N. Ionin

*SPbSUITD, Higher School of Technology and Energy, St. Petersburg, Russia*

*E-mail: daniel.prokhorov@gmail.com*

The drying part is the most energy-consuming on paper machine, and the process of drying the paper web is the most expensive among all technological processes in the pulp and paper mill. In the manufacture of paper or cardboard, different amounts of water are removed at different stages of web dewatering.

As a result of work on the study of heat and mass transfer in capillary-porous bodies with intense vaporization, taking into account the movement of the evaporation front, the authors found that an increase in the initial dryness of the web before drying by every 1% helps to reduce the consumption of steam and heat for drying by 4,5%.

Intensification of the drying process and reduction of heat consumption for drying is achieved in various ways, for example, by heating the web in the mesh or press part of the machine in special steam boxes before the web enters the drying unit. In the mesh part of the machine, the web is heated using steam boxes installed above the suction boxes of the mesh table or above the couch roller. In the press section of the machine, the web is also heated with a steam box located at the press roll. It is possible to intensify the dewatering on the screen by using specially developed Voith V-Form hydraulic strips with adjustable height (5 mm) and inclination angle (0 - 7 °).



Practical implementations make it possible to speak about an increase in the dryness of the paper web after the couch roll from 19.4 to 21.3%.

*Keywords:* paper machine, drying section, initial dryness increasing, steam box, hydrofoils, forming section, press section.

### References

1. Boykov L.M., Prokhorov D.A., Ionin E.N. Improving drying efficiency on paper and cardboard machines. M.: Pulp.Paper.Cardboard, 2015, no. 2, pp. 66-69.
2. Boykov L.M. Increase the efficiency of drying by upgrading steam-condensate systems of paper-making, cardboard-making machines and corrugated machines. St. Petersburg: STGTURP, 2015, 511 p.
3. Ivanov S.N. Technology Paper. Edition three. M.: GOSLESBUMYZDAT, 2006, 696 p.
4. Mikheev M.A., Mikheev I.M. Basics of heat transmission. The publication is second, stereotypical. M.: «Energy», 1977, 344 p.
5. Boykov L.M. Improving the processes of contact-convective drying of cardboard and paper: autoref. Dr. Techn. Sciences. St. Petersburg, 2001, 32 p.
6. Thomas Jaschinski. VForm – variable foils for maximum flexibility. Customer sales presentation. Heidenheim, 2019, 62 p.
7. Prokhorov D.A. Energy-efficient solutions of Voith when drying sanitary types of papers. St. Petersburg: WSTE SPBGUPTD, 2019, pp. 37-39.
8. Andreas Haux. ModuleSteam – Steam blow box. Customer sales presentation. Heidenheim, 2016, 9 p.
9. Frank Wegehaupt, Andreas Haux. OnQ ModuleSteam Steam box. Customer sales presentation. Heidenheim, 2019, 23 p.
10. James Montgomery. The role of Suction boxes on forming section retention and filler migration. A Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of applied science. The University of British Columbia, 2010, 82 p.
11. Richard Horn. Single NipcoFlex Press. The compact solution. Customer presentation. Heidenheim, 2020, 29 p.
12. Richard Horn. Compact dewatering with 3 nips. DuoCentri NipcoFlex Press. Customer presentation. Heidenheim, 2020, 25 p.
13. Alexandrov A.V., Alashkevich J.D. CBP Equipment. Part II. Paper-making machines. tutorial. St. Petersburg, 2018, 99 p.

## **ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ КОРЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ**

Е.В. Проскурина, О.В. Фёдорова

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург  
e-mail: proskurina\_kate1503@mail.ru*

Научная новизна заключается в комплексной переработке древесины, а именно в переработке коры хвойных пород древесины с получением готового продукта и изучении сорбционных свойств пектина.

Объектом исследования является пектин из растительного сырья, в частности, из коры хвойных пород древесины, яблочного и цитрусового жома. Такое сырье является всесезонным, а получение хвойного пектина может осуществляться на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности и деревообработки.

Целью данной работы являлось получение пектина из коры хвойных пород древесины в лабораторных условиях и изучение его физико-химических свойств.

*Ключевые слова:* хвойный пектин, целлюлозно-бумажная промышленность, использование отходов деревообработки, экстрагирование, пищевая промышленность.

Поиски способов утилизации коры – одно из интенсивно развивающихся направлений исследовательских работ. Одним из компонентов коры являются пектиновые вещества. Возрастающий интерес к изучению пектинов объясняется расширением области их применения.

В России и странах СНГ промышленное производство пектина отсутствует. Спрос российских потребителей удовлетворяется частично за счет импортных поставок. Экспертные оценки определяют потребность российского рынка в пектине на уровне 10 тыс. т в год, в том числе для пищевой промышленности – 5 тыс. т в год.

В России используют пектин, который получен, в основном, из цитрусового, яблочного и свекловичного жома. Технология получения пектина зарубежными компаниями базируется на применении сильных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), хлористого алюминия, гидроокиси аммония, смеси спирта с кислотой и спиртов различных концентраций при повышенных температурных режимах [1].

Нами были получены яблочный пектин из яблочного жома путем экстрагирования изопропиловым спиртом и хвойный пектин, экстрагированный этиловым спиртом. Также для исследования физико-химических характеристик были взяты яблочный и цитрусовый пектины промышленного получения. Физико-химические характеристики пектинов, полученных из различных видов сырья, представлены в табл. 1.

На основании полученных данных целесообразно предположить, что полученный в лабораторных условиях хвойный пектин по своим свойствам схож с промышленным яблочным пектином.

Известно, что пектиновые вещества в растительном сырье находятся в виде протопектина, т.е. вещества малорастворимого в воде, связанного со щелочноземельными металлами водорастворимой фракции полигалактуроновой кислоты. Поэтому целесообразно было изучить сорбционные свойства пектина. [2]

Таблица 1 – Физико-химические характеристики пектинов

Показатели	Яблочный пектин лабораторного производства	Яблочный пектин промышленного производства	Цитрусовый пектин	Хвойный пектин
Содержание пектина, %	1,44	2,21	1,20	1,68
Свободные карбоксильные группы, %	48,4	62,5	37,3	59,8
Метоксилированные карбоксильные группы, %	8,7	9,4	4,5	9,1
Содержание общей золы, %	4,5	1,7	3,1	1,0
Кол-во золы, нерастворимой в 10% HCl, %	88	94	76	91

Изучались сорбционные свойства пектинов по отношению к ионам меди. Известно, что пектин взаимодействует с ионами металлов, с образованием комплексных соединений – пектатов. Сорбционная способность пектина выражается количеством ионов меди, связывающегося с 1 г пектина. Количество меди определялось йодометрическим методом. Сорбционная способность пектина определялась по разнице содержания ионов меди между исходным и остаточным количеством в расчете на 1 г пектина. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Изменение концентрации ионов меди при взаимодействии с пектином

Время, мин	Концентрация иона $\text{Cu}^{2+}$ в растворе, ммоль/дм <sup>3</sup> , $C_{\text{Cu}}$							
	яблочный пектин пром.	$\Delta C$	яблочный пектин лаб.	$\Delta C$	цитрусовый пектин	$\Delta C$	хвойный пектин	$\Delta C$
0	3,00		3,00		3,00		3,00	
10	2,75	0,916	2,90	0,966	2,90	0,966	2,80	0,933
20	2,50	0,833	2,75	0,916	2,80	0,933	2,60	0,866
30	2,10	0,7	2,55	0,85	2,70	0,9	2,20	0,733
60	1,80	0,6	2,10	0,7	2,60	0,866	1,65	0,55
90	1,60	0,533	2,05	0,683	2,50	0,833	1,55	0,516
120	1,20	0,4	1,90	0,633	2,40	0,8	1,45	0,483

Анализ полученных данных (рис. 1) показал, что спустя 2 ч произошло максимальное извлечение ионов меди и составляет 60% для промышленного яблочного пектина, 36% для лабораторного яблочного пектина, 20% для цитрусового пектина и 52% для хвойного пектина от исходной концентрации.

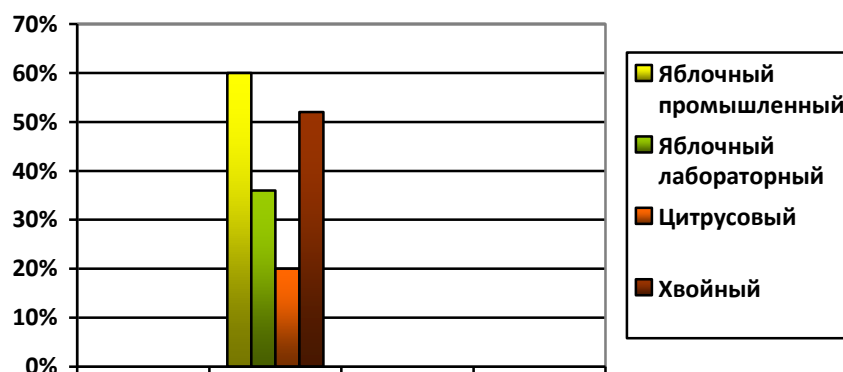


Рисунок 1 - Сравнение сорбционных свойств различных видов пектина

Полученные данные позволяют рекомендовать пектин в качестве сорбента для извлечения ионов меди. Наибольшая сорбционная способность пектина к ионам меди у яблочного промышленного и хвойного пектина.

Потенциальная потребность в пектине в России при суточной норме потребления 2 г на человека составляет 140 тыс. тонн в год. Кроме того, пектин из древесины хвойных пород по своим свойствам близок яблочному пектину и может быть использован в пищевой, парфюмерной, фармацевтической промышленности, а также в медицине.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Получен пектин из коры хвойных пород древесины. Свойства хвойного пектина сопоставимы со свойствами яблочного пектина. Тем самым переработка коры после окорки древесины с целью получения хвойного пектина, как дополнительного побочного продукта целлюлозно-бумажной промышленности, позволяет снизить отходы производства.

2. Установлен факт высокой комплексобразующей способности пектина из цитрусовых по отношению к ионам меди. Максимальная степень извлечения 60% от исходной концентрации  $\text{Cu}^+$  для промышленного яблочного пектина в течении времени сорбции 120 мин. Пектин, полученный из коры хвойных пород древесины, также обладает хорошими сорбционными свойствами и составляет 52%.

3. Изучение кинетики образования пектата меди показало, что пектин можно рекомендовать в качестве сорбента для извлечения ионов меди. Пектин растворяется в воде, что позволяет принимать сорбент в жидкой форме. Также после растворения в воде пектин имеет киселеобразную консистенцию, за счет чего обволакивает слизистую и защищает ее от раздражения.

#### Список литературы

1. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Коновалов А.И., Выштакалюк А.Б., Цепяева О.В., Миндубаев А.З., Миронова Л.Г., Зобов В.В. Пектины из нетрадиционных источников: технология, структура, свойства и биологическая активность: уч.пособие. Казань, Изд-во «Печать-Сервис-XXI век», 2011. 224 с.
2. А.М. Золотарева, Т.Ф. Чиркина, Д.Ц. Цыбикова, Ц.М. Бабуева. Исследование функциональных свойств облепихового пектина // Химия растительного сырья: журнал, 1998. С. 29-32.
3. Типсина Н.Н., Типсин Э.А., Батура Н.Г. Пектины из хвойных пород деревьев. Перспективы их использования в пищевой промышленности // Вестник КрасГАУ, 2014. №12. С. 231-233.

# STUDY OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF PEKTIN SUBSTANCES IN THE PROCESS OF EXTRACTION FROM THE BARK OF CONIFEROUS WOOD

E.V. Proskurina, O.V. Fedorova

*SPbSUITD, Higher School of Technology and Energy, Saint-Petersburg, Russia*

*e-mail: proskurina\_kate1503@mail.ru*

The scientific novelty lies in the complex processing of wood, namely in the processing of the bark of coniferous wood, with the receipt of a finished product and the study of the sorption properties of pectin.

The object of the research is pectin from plant materials, in particular from the bark of coniferous wood, apple and citrus pulp. Such raw materials are all-season, and the production of coniferous pectin can be carried out at the enterprises of the pulp and paper industry and woodworking.

The purpose of this work was to obtain pectin from the bark of coniferous wood in laboratory conditions and to study its physical and chemical properties.

*Keywords: coniferous pectin, pulp and paper industry, wood waste utilization, extraction, food industry.*

## References

1. Minzanova S.T., Mironov V.F., Konovalov A.I., Vyshtakalyuk A.B., Tsepaeva O.V., Mindubaev A.Z., Mironova L.G., Zobov V.V. Pectins from unconventional sources: technology, structure, properties and biological activity: study guide. Kazan, Publishing House «Print-Service-XXI century», 2011. 224 p.
2. A.M. Zolotareva, T.F. Chirkin, D.Ts. Tsybikova, Ts.M. Babuev. Investigation of the functional properties of sea buckthorn pectin // Chemistry of vegetable raw materials: journal, 1998, pp. 29-32.
3. Tipsina N.N., Tipsin E.A., Batura N.G. Coniferous pectins. Prospects for their use in the food industry // Bulletin of KrasGAU, 2014, № 12, pp. 231-233.

## **МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ КОМПОНЕНТОВ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД**

Ж.К. Прманова\*, Е.Ю. Демьянцева, О.С. Якубова

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург*

*E-mail: zh.prmanova@mail.ru*

Экстрактивные вещества черного щелока являются сырьем для производства ценных лесохимических продуктов. Утилизация данных веществ при регенерации варочных реагентов при сульфатном способе получения целлюлозы способствует повышению комплексности использования древесного сырья и решению проблем экономической эффективности производства. Породный состав и смолистость древесного сырья сказывается на технологии и вызывает ряд проблем при получении сульфатного мыла. Сложная коллоидная система, состоящая из натриевых солей жирных и смоляных кислот, продуктов их окисления, неомыляемых веществ, лигнина, образует сульфатное мыло.

В работе установлены закономерности мицеллообразования основных компонентов сульфатного мыла лиственных пород древесины олеата натрия и неомыляемых веществ, а также их бинарных смесей при соотношении компонентов 4:1 и 3:1. Обнаружена экстремальная зависимость мицеллообразования олеата натрия с минимумом при температурах 30-40°C. Проведен сравнительный анализ мицеллообразования в системе абиеат натрия – олеат натрия.

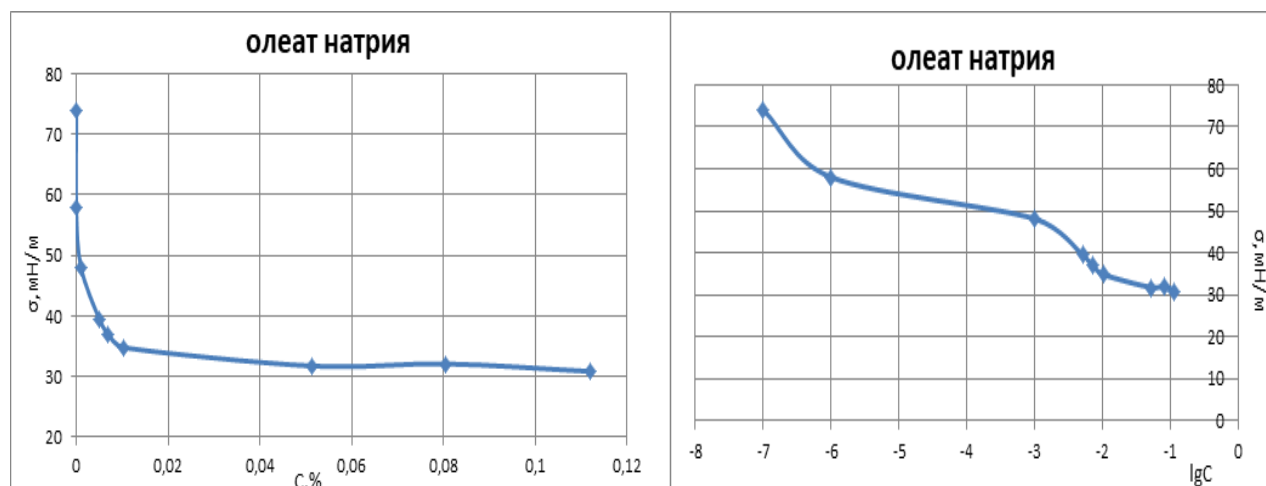
*Ключевые слова:* целлюлоза, поверхностно-активные вещества, черный щелок, олеат натрия, неомыляемые вещества.

В производстве целлюлозы доминирует сульфатный способ. Одним из основных преимуществ сульфатного способа производства целлюлозы является отлаженная схема регенерации варочных реагентов, включающая в себя технологическую стадию выделения сульфатного мыла с последующим получением на его основе ценных продуктов, в том числе биологически активных соединений. Необходимость извлечения сульфатного мыла из черного щелока связана с его способностью к пенообразованию, в результате чего происходит загрязнение выпарных конденсатов компонентами черного щелока, снижается эффективность упаривания. Кроме того, не извлеченные из производственных растворов компоненты сульфатного мыла, попадая в сточные воды, негативно влияют на окружающую среду.

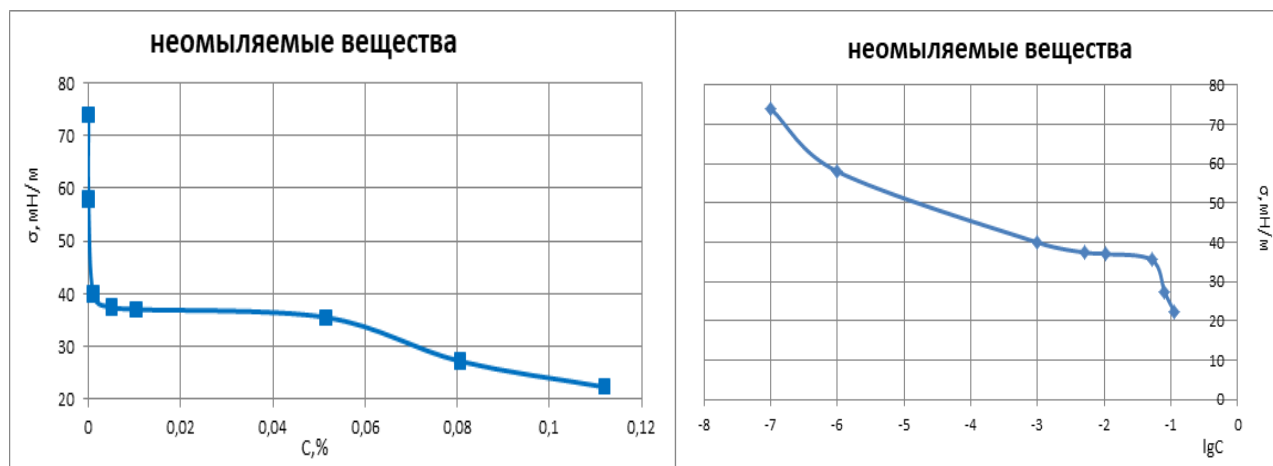
Малая изученность мицеллярной структуры и особенностей коллоидно-химических закономерностей поведения компонентов сульфатного мыла, технология его сбора и переработки не обеспечена всесторонним пониманием этих процессов, что не позволяет стабилизировать их протекание, особенно в случае переработки лиственной древесины. Экстрактивные смолистые вещества древесины, образующие в процессе щелочной делигнификации сульфатное мыло, содержат преимущественно жирные кислоты, в составе которых преобладает олеиновая кислота. Поэтому в представляемом исследовании в качестве основного компонента сульфатного мыла была выбрана натриевая соль олеиновой кислоты.

В данной работе были изучены коллоидно-химические свойства олеата натрия и неомыляемых веществ и их смесей. Методом отрыва кольца Дю-Нуи при разных температурах были определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ) и поверхностные активности индивидуальных компонентов олеата натрия и неомыляемых веществ, а также их смесей при соотношении 3:1 и 4:1 соответственно. На рис. 1

представлены изотермы поверхностного натяжения олеата натрия – основного компонента сульфатного мыла черных щелоков и неомыляемых веществ при  $t=20^{\circ}\text{C}$ .



а



б

Рисунок 1 - Зависимость поверхностного натяжения от концентрации веществ в растворе  $C$ , %: а- олеат натрия, б – неомыляемые вещества

Как видно из графиков, при увеличении концентрации веществ уменьшается поверхностное натяжение, и при достижении определенной концентрации вещества переходят в коллоидное состояние, т.е. начинается процесс мицеллообразования. Для более точного определения ККМ графики были построены в полулогарифмических координатах. Подобные изотермы поверхностного натяжения были построены при разных температурах. Исследования показали, что наилучшее мицеллообразование олеата натрия наблюдается в диапазоне температур  $30-40^{\circ}\text{C}$ , что можно объяснить изменением характера гидратации поверхностно-активных ионов с изменением температуры.

В системе олеат натрия – неомыляемых веществ (3:1) – вода мицеллообразование наступает при меньшей концентрации, чем олеат натрия – вода, т.е. наблюдается синергетическое взаимодействие. Процесс протекает с солюбилизацией гидрофобных веществ внутрь мицелл. Интенсификация солюбилизации неомыляемых веществ жирными кислотами будет способствовать извлечению сульфатного мыла из черного щелока после варки лиственных пород древесины.

Добавка абиетата натрия – основного компонента смоляных кислот к олеату натрия приводит к ухудшению мицеллообразования [1], особенно при преимущественном содержании олеата натрия. Однако при введении добавки абиетата натрия более 50%

наблюдается синергизм в мицеллообразовании, то есть агрегация веществ в бинарных смесях происходит при более низких концентрациях. Тем самым эффективное выделение сульфатного мыла после варки хвойных пород древесины возможно только при незначительном содержании лиственных пород. Кроме того, ККМ абиеата натрия увеличивается с ростом температуры [2]. Процесс мицеллообразования в этом случае также экзотермичен, и снижение температуры интенсифицирует образование мицелл.

Обобщая результаты исследований, можно сделать следующие выводы. Олеат натрия как соединение с прямой цепью, обладающий большей способностью к мицеллообразованию будет определять интенсивность извлечения сульфатного мыла из черных щелоков целлюлозно-бумажного производства. При этом солибилизированные жирными кислотами неомыляемые вещества будут оказывать влияние на эффективность извлечения мыла из производственных растворов.

#### Список литературы

1. Труфанова М.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И. Влияние сульфатного лигнина ели на коллоидно-химические свойства смесей основных компонентов сульфатного мыла//Химия растительного сырья, 2011. №2. С.65-70. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-sulfatnogo-lignina-eli-na-kolloidno-himicheskie-svoystva-smesey-osnovnyh-komponentov-sulfatnogo-myla/viewer> (дата обращения: 20.12.2020).
2. Богомолов Б.Д., Сапотницкий С.А., Соколов О.М. Переработка сульфатных и сульфитных щелоков: учебник для вузов- М: Лесная пром-ть, 1989. 360 с.

#### MICELLE FORMATION IN BINARY MIXTURES OF SULPHATE SOAP COMPONENTS OF HARDWOOD

Z.K. Prmanova, E.Y. Demyantseva, O.S. Yakubova  
*SPbSUITD, Higher School of Technology and Energy, St. Petersburg, Russia*  
*E-mail: zh.prmanova@mail.ru*

Extractive substances of black liquor are raw materials for the production of valuable wood chemical products. Utilization of these substances during the regeneration of cooking reagents in the sulfate method of obtaining cellulose helps to increase the complexity of the use of wood raw materials and to solve the problems of economic efficiency of production. The species composition and resinousness of wood raw materials affects the technology and causes a number of problems in the production of sulfate soap. A complex colloidal system, consisting of sodium salts of fatty and resinous acids, products of their oxidation, unsaponifiable substances, lignin, forms sulfate soap.

The work established the regularities of micelle formation of the main components of sulfate soap of hardwoods of sodium oleate and unsaponifiable substances, as well as their binary mixtures at a ratio of components of 4: 1 and 3: 1. An extreme dependence of the micelle formation of sodium oleate with a minimum at temperatures of 30-40° C was found. A comparative analysis of micelle formation in the sodium abietate-sodium oleate system has been carried out.

*Keywords:* cellulose, surfactants, black liquor, sodium oleate, unsaponifiables.

#### References

1. Trufanova M.V., Selyanina S.B., Afanasyev N.I. The influence of sulphate lignin in spruce on the colloidal-chemical properties of mixtures of the main components of sulphate soap// Chemistry of vegetable raw materials, 2011, № 2, pp. 65-70. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-sulfatnogo-lignina-eli-na-kolloidno-himicheskie-svoystva-smesey-osnovnyh-komponentov-sulfatnogo-myla/viewer> (accessed 20.12.2020).
2. Bogomolov B.D., Sapotnitsky S.A. et al. Processing of sulfate and sulfite liquors. M.: Lesnaya prom., 1989.,360 p. (In Russian).



**ОСОБЕННОСТИ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ  
АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СМЕСЕЙ  
ПРИ ОБЕССМОЛИВАНИИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ**

Р.А. Смит, Е.Ю. Демьянцева, Л.А. Главатских

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург*

*E-mail: zz1234567@yandex.ru*

Ферментативная обработка волокнистых полуфабрикатов с целью снижения их смолистости является перспективным направлением наилучших доступных технологий в ЦБП. Однако ряд ограничений полного перехода на биотехнологические приемы решения указанной проблемы послужили основой для настоящего исследования – поиск путей и возможности совмещения традиционной обработки целлюлозы поверхностно-активными веществами и липазой. Основой механизма обессмоливания целлюлозы амфифильными соединениями является процесс солюбилизации смолистых веществ, поэтому установление закономерностей данного процесса предопределяет успешный результат выбранной технологии. С использованием спектрофотометрии, рН-метрии и метода динамического светорассеяния исследованы особенности солюбилизации компонентов смолы в системах индивидуальных ПАВ, фермента, а также их синергетических смесей с определением солюбилизационных ёмкостей мицелл и возможного механизма встраивания в них солюбилизата. Установлено, что механизм обессмоливания волокнистых полуфабрикатов различается в зависимости от архитектуры образованных солюбилизационных супрамолекулярных структур амфирил–солюбилизат. Введение липазы приводит к увеличению солюбилизационной ёмкости смешанных агрегатов и возрастанию интенсивности встраивания молекул солюбилизата.

Таким образом, в зависимости от природы амфифильного соединения, имеет место различный механизм встраивания солюбилизата в мицеллы. Определение размеров ассоциатов в смешанных системах показало отсутствие денатурации фермента, что прогнозирует успешное применение таких кооперативных систем для обессмоливания волокнистых полуфабрикатов.

*Ключевые слова:* волокнистые полуфабрикаты, обессмоливание, синергетические смеси, поверхностно-активные вещества, липаза.

Актуальной проблемой целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) являются «смоляные затруднения», борьба с которыми традиционно ведётся введением диспергаторов и талька [1]. Перспективы биотехнологий стимулировали исследования возможности применения ферментов, что является одним из направлений развития наилучших доступных технологий в ЦБП [2-4].

Однако ряд ограничений полного перехода на биотехнологии послужили основой для настоящего исследования – поиск путей и возможности совмещения традиционной обработки целлюлозы поверхностно-активными веществами и липазой. Основой механизма обессмоливания амфифильными соединениями является процесс солюбилизации смолистых веществ, поэтому установление закономерностей данного процесса предопределяет успешный результат выбранной технологии.

Вышеизложенное определяет актуальность работы, целью которой является оценка эффективности совместного применения поверхностно-активных веществ различных классов и фермента липазы для обессмоливания волокнистых полуфабрикатов. Для этого требовалось изучить процессы самоорганизации (критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), поверхностная активность (G), солюбилизация основных компонентов смолы, дисперсный состав индивидуальных и солюбилизационных агрегатов) в

смешанных системах отечественных неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ), НПАВ-липаза; оценить влияние ПАВ на активность фермента; показать возможность использования исследуемых систем для обессмоливания волокнистых полуфабрикатов и их влияние на дисперсный состав поверхностной смолы в сульфатной лиственной целлюлозе.

В качестве объектов исследования выбраны: волокнистые полуфабрикаты (небелёные сульфатная лиственная и сульфитная хвойная целлюлозы), обессмоливающие добавки – НПАВ синтанол ДС-10 (смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных высших жирных спиртов фракции C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>) и синтаמיד-5 (смесь полиоксиэтилированных эфиров моноэтаноламидов жирных кислот кокосового масла фракции C<sub>7</sub>-C<sub>17</sub>), а также ферментный препарат липазы Lipex 100L. С использованием комплекса стандартных методов (тензиометрический, спектрофотометрический, потенциометрический, интерферометрический, динамического светорассеяния, экстракционно-гравиметрический, микроскопический) исследованы особенности солюбилизации компонентов смолы (триолеина как компонента сульфатной лиственной целлюлозы и канифоли как компонента сульфитной хвойной) в системах индивидуальных НПАВ, фермента липазы, а также их синергетических смесей.

На основании коллоидно-химических характеристик индивидуальных обессмоливающих реагентов и их смесей установлен состав их синергетических смесей. Синергизм действия амфифильных соединений можно охарактеризовать отношением максимального отклонения ККМ и G от аддитивного значения к величине аддитивных ККМ и G при составе смеси, соответствующем этому максимальному отклонению (табл. 1). Содержание липазного препарата во всех композициях составляло 30%.

Таблица 1 – Характеристики синергетических смесей ПАВ и фермента

Состав смеси	ККМ, масс. %	ККМ <sub>адд</sub> / ККМ <sub>эксп</sub>	G, мДж*м/кг	G <sub>эксп</sub> / G <sub>адд</sub>
Lipex 100 L +синтанол ДС-10 (30:70)	0,004	24	892	2,0
Lipex 100 L +синтаמיד-5 (30:70)	0,010	10	392	2,0
синтанол ДС-10-синтаמיד-5+Lipex 100L (50:20:30)	0,005	18	668	0,4
синтанол ДС-10 –синтаמיד – 5 (70:30)	0,0015	6	2500	5

Методом планирования эксперимента определены оптимальные параметры взаимодействия комплексов ПАВ–фермент. Максимальное значение каталитической активности фермента в системе синтанол ДС-10–липаза наблюдается при следующих условиях: рН среды 7, температура процесса 30–35°С, количество синтанола ДС-10 60–70%. Введение синтамида-5 и смеси НПАВ приводит к незначительному ингибированию каталитической активности липазы.

Исследованию солюбилизации модельных компонентов смолы необходимо уделять должное внимание, так как именно этот процесс является ключевым при обессмоливании волокнистых полуфабрикатов амфифильными соединениями. Солюбилизация в исследуемых системах различна для каждого модельного компонента смолы (табл. 2). В данном случае смеси ПАВ проявляют больший синергизм по солюбилизации канифоли. Из индивидуальных веществ наибольшей солюбилизационной ёмкостью относительно канифоли обладает синтаמיד-5, вероятно, из-за взаимодействий между кислотными группами компонентов канифоли и ПАВ. При введении липазы к неионогенным ПАВ солюбилизационная ёмкость смешанных агрегатов увеличивается, несмотря на отсутствие явного индуцированного коллоидного растворения самим ферментным препаратом.

Таблица 2 – Солюбилизационные емкости (СЕ г солюбилизатора/г ПАВ) исследуемых систем

Объект	Канифоль		Триолеин	
	СЕ	СЕэксп/ СЕадд	СЕ	СЕэксп/ СЕадд
Синтаמיד-5	0,35	–	0,46	–
Синтанол ДС-10	0,28		0,72	
Lipex 100L	0,03		0,10	
Синтанол ДС-10 – Синтаמיד – 5 (70:30)	0,56	1,87	0,77	1,20
Lipex 100L – Синтанол ДС-10	0,36	1,76	0,69	1,29
Lipex 100L – Синтаמיד-5	0,46	1,81	0,62	1,76
Lipex 100L- Синтанол ДС-10+ Синтаמיד-5	0,46	1,15	0,47	0,82

Для более полного понимания механизма солюбилизации был определён гидродинамический радиус мицелл до и после солюбилизации (рис. 1).

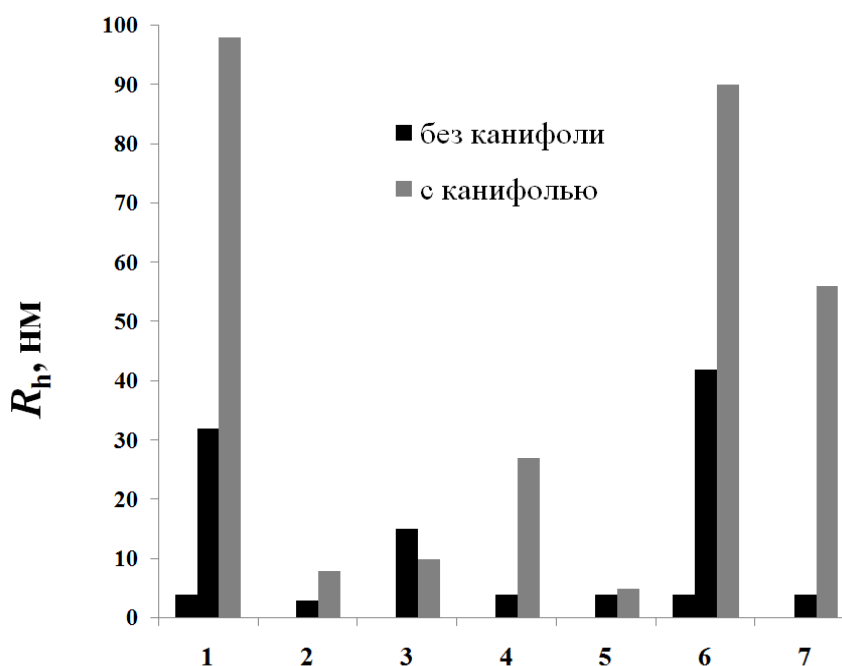


Рисунок 1 – Размеры агрегатов амфифильных соединений в отсутствии и присутствии канифоли:

- 1 – синтаמיד-5; 2 – синтанол ДС-10; 3 - Lipex100L; 4 - синтанол ДС-10+синтаמיד-5 (70:30); 5 - синтанол ДС-10 + Lipex 100L (70:30); 6 – синтаמיד-5+ Lipex 100L (70:30); 7 - синтанол ДС-10-синтаמיד-5+Lipex 100L (50:20:30)

Ассоциаты молекул липазы имеют радиус 15 нм. Введение канифоли приводит к усилению гидрофобных взаимодействий, что отражается в уменьшении размеров ассоциатов фермента. У синтанола ДС-10 наблюдается развитая мицеллярная поверхность с размером мицелл 3 нм, которые при встраивании канифоли несколько увеличиваются до 8 нм по диссоциационно-солюбилизационному механизму. Добавка канифоли к синтаמידу-5 приводит к перестройке системы из 4 нм до 98 нм из-за преобладания диффузионно-солюбилизационного механизма. Мицеллы синергетической смеси НП АВ имеют размер, приближенный к размерам мицелл синтанола ДС-10, но присутствие синтамида-5 повышает солюбилизационную ёмкость синергетической смеси (табл. 2). Включение канифоли в смешанные мицеллы проходит по диффузионно-солюбилизационному механизму.

Введение липазы к индивидуальным НП АВ не приводит к увеличению размеров агрегатов. Вероятно, фермент встраивается в мицеллы ПАВ и не происходит денатурации белка. Канифоль в такой системе солюбилизируется по механизмам действия самих НП АВ.

Полученные данные были сопоставлены с результатами по снижению смолистости небелёных сульфатной лиственной и сульфитной хвойной целлюлоз (табл. 3).

Таблица 3 – Обессмоливающее действие исследуемых систем

Объект	Степень обессмоливания / аддитивное значение, %	
	Сульфатная лиственная целлюлоза	Сульфитная хвойная целлюлоза
Синтаמיד-5	18	38
Синтанол ДС-10	38	16
Lipex 100L	68	49
Синтанол ДС-10 – Синтаמיד – 5 (70:30)	68/32	60/24
Lipex 100L – Синтанол ДС-10	35/47	45/26
Lipex 100L – Синтаמיד-5	39/33	44/41
Lipex 100L- Синтанол ДС-10+ Синтаמיד-5	52/68	55/57

Было показано, что обессмоливающая способность выбранных систем коррелирует с их солубилизирующей способностью. Например, действие синтанола ДС-10 лучше на сульфатной лиственной целлюлозе, как и его солубилизирующая способность относительно триолеина. Согласно данным по солубилизации, введение липазы к синтаמידу-5 способствует синергетическому обессмоливанию (по сравнению с аддитивными значениями). Совместное применение липазы как с синтанолом ДС-10, так и смесью НП АВ не привело к синергетическому снижению общей смолистости.

Поскольку к смоляным затруднениям не всегда приводит повышенное общее содержание смолы, а именно состояние, в котором она находится на волокне, то для уточнения обессмоливающего действия реагентов был проведен микроскопический подсчет смоляных частиц, окрашенных препаратом Судан-III (рис. 2) [5]. Обработка целлюлозы смесью липаза–синтанол ДС-10 приводит к диспергированию больших коагулированных частиц смолы. В случае композиции НП АВ с ферментом наблюдается симбатная обессмоливанию зависимость.

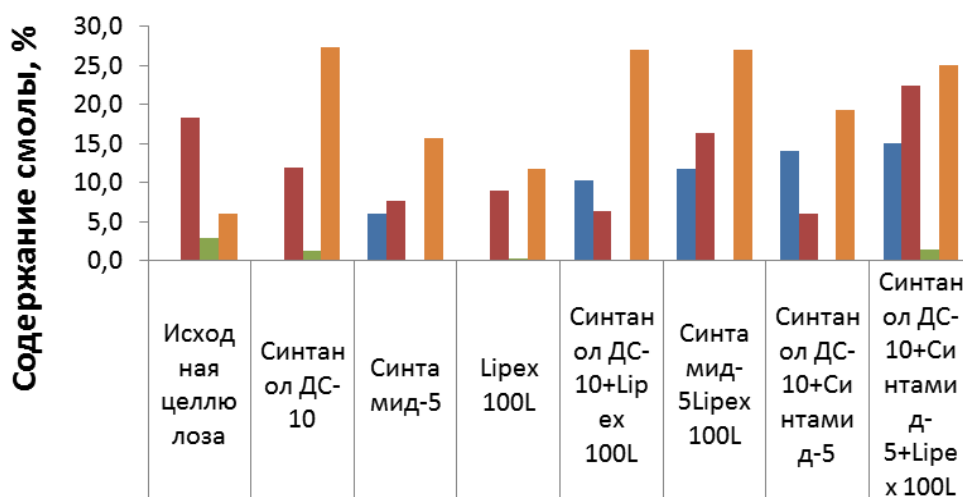


Рисунок 2 – Дисперсный состав поверхностной смолы на сульфатной лиственной небелёной целлюлозе

Таким образом, в работе определён состав синергетических композиций НП АВ-фермент с преимущественным содержанием в них ПАВ – 70%. Установлено отсутствие сильного инактивирующего влияния ПАВ на фермент. Показана зависимость степени обессмоливания от механизма включения солубилизата в мицеллы и корреляция обессмоливающей и солубилизационной способностей исследуемых веществ.

## Список литературы

1. Back E.L., Allen H.L. Pitch control, wood resin and deresination. Atlanta: Tappi, 2000. 392 p.
2. Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: монография. Северный (Арктический) федеральный университет. Архангельск: ИПЦ САФУ, 2013. 383 с.
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона. / Москва: Бюро НДТ, 2015. 479 с.
4. Gutierrez A., del Rio J.C., Martinez M.J., Martinez A.T. The biotechnological control of pitch in paper pulp manufacturing //Trends in Biotechnology, 2001, vol.19, no 9, pp. 340 – 347.
5. Печурина Т. Б., Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Комаров В.И. Влияние добавок диспергантов на изменение состояния смолы и содержание экстрактивных веществ в лиственной сульфатной целлюлозе // Лесной журнал, 2003. № 2-3. С. 68 – 75.

### **ASPECTS OF SOLUBILIZATION BY AMPHIPHILIC SUBSTANCES AND THEIR MIXTURES DURING WOOD PULP DERESINATION**

R.A. Smit, E.Yu. Demyantseva, L.A. Glavatskikh

*SPbSUITD, Higher School of Technology and Energy, St. Petersburg, Russia*

*E-mail: zz1234567@yandex.ru*

Enzymatic treatment of wood pulp in order to its deresination is upcoming trend of the best available technologies in the pulp and paper industry. However a series of restrictions of adoption of biotechnologies for deresination served as the basis for this study - the search for ways and the possibility of combining the traditional treatment of cellulose with surfactants and lipase. The key process in deresination by amphiphilic substances is solubilization of resin components. Therefore, the principle establishment of this process and its regulation predetermines the successful result of the selected technology. Using spectrophotometry, pH-metry, and the method of dynamic light scattering, the aspects of the solubilization of resin components in systems of individual surfactants, enzymes, and their synergistic mixtures were investigated, with the determination of the solubilization capacities of micelles and the possible mechanism of incorporation of the solubilize into them. It is found that the mechanism of wood pulp deresination differs depending on the framework of the formed solubilization supramolecular structures amphiphile - solubilize. The addition of lipase leads to an increase in the solubilization capacity of mixed aggregates and an increase in the intensity of incorporation of solubilize molecules. Depending on the nature of the amphiphilic compound, there is a different mechanism of incorporation of the solubilize into micelles. Determination of the sizes of associates in mixed systems showed the absence of denaturation of the enzyme, which predicts the successful use of such cooperative systems for wood pulp deresination.

*Keywords:* wood pulp, deresination, synergistic mixtures, surfactants, lipase.

### **References**

1. Back E.L., Allen H.L. Pitch control, wood resin and deresination. Atlanta: Tappi, 2000. 392 p.
2. Novozhilov E.V. *Primenenie fermentnyh tekhnologij v cellyulozno-bumazhnoj promyshlennosti* [Application of enzyme technologies in the pulp and paper industry]: monograph Northern (Arctic) Federal University. - Arkhangelsk: IPC NAFU, 2013. 383 p. (in Russian).
3. *Informacionno-tekhnicheskij spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam. Proizvodstvo cellyulozy, drevesnoj massy, bumagi, kartona* [Reference manual of best available techniques / Pulp, Wood Pulp, Paper, Board] / Moscow: Bureau NDT, 2015. 479 p. (in Russian).

4. Gutierrez A., del Rio J.C., Martinez M.J., Martinez A.T. The biotechnological control of pitch in paper pulp manufacturing //Trends in Biotechnology. 2001, vol.19, no 9, pp. 340 – 347.
5. Pechurina T. B., Milovidova L.A., Komarova G.V., Komarov V.I. Vliyanie dobavok dispergantov na izmenenie sostoyaniya smoly i sodержanie ekstraktivnyh veshchestv v listvennoj sul'fatnoj cellyuloze [The effect of dispersant additives on the change in the state of the resin and the content of extractives in hardwood sulphate pulp] // *Lesnoi zhurnal* [Forestry Journal], 2003. no 2-3. pp. 68 – 75 (in Russian).

## ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ В ЛИГНОУГЛЕВОДНОМ КОМПЛЕКСЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ЕГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА

О.В. Федорова, Р.А. Петьков, А.А. Таразанов, Э.Л. Аким

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

E-mail: olfed11@rambler.ru

Древесина является возобновляемым сырьем. Стремление к комплексному использованию всей ее биомассы является важной задачей на сегодняшний день с точки зрения экологической безопасности. При химической переработке древесины в качестве одного из побочных продуктов получают лигнин, который после соответствующей обработки можно использовать в пищевой, кожевенной, химической и фармацевтической промышленности. Целью данной работы является изучение химического состава полученного сульфатного лигнина при производстве целлюлозы.

*Ключевые слова:* химическая переработка древесины, лигнин, биорефайнинг, черный щелок, производство сульфатной целлюлозы.

Одним из перспективных направлений биорефайнинга является выделение лигнинного комплекса из черного щелока производства сульфатной целлюлозы. Полученный лигнинный комплекс может являться сырьем для последующих синтезов. Как одна из областей биорефайнинга древесины, частичное осаждения лигнина из черного щелока является новым направлением совершенствования технологии химической переработки биомассы дерева.

Химический состав отдельных видов древесных растений, а также их частей качественно сходен, однако в количественном содержании отдельных компонентов имеются существенные различия. Имеются и индивидуальные особенности в количественном содержании отдельных компонентов внутри одного вида, связанные с возрастом и условиями и местом произрастания отдельных деревьев.

Таблица 1 – Химический состав древесины, % от массы абсолютно сухого сырья [1]

Компоненты	Сосна	Ель, пихта	Тополь	Береза	Бук	Дуб
Холоцеллюлоза	67	68	0,38	72	72	68
Целлюлоза	42	42	71	41	40	37
Гемицеллюлозы, в том числе:	25	26	42	31	32	31
Пентозаны	11	11	29	20	19	19
Лигнин, в том числе кислотонерастворимый кислоторастворимый	29	29	18	25	25	29
	28	28	26	20	21	22
	1	1	21	5	4	7
Экстрактивные вещества <sup>1</sup>	4,5	2,5	2,5	2,5	2,0	3,0
Минеральные вещества	0,4	0,4	0,5	0,4	0,6	0,4

<sup>1</sup> экстракция спиртобензольной смесью

Химический состав черных щелоков может различаться в зависимости от сезонности и места произрастания древесины, режимов варки. Состав лигнинных

комплексов отличается от способа выделения, соответственно области применения полученных лигнинов различные.

Основные направления использования сульфатного лигнина следующие:

1. Это высокодисперсные продукты, выпускаемые в виде пасты или сухого порошка. Они могут быть использованы в качестве наполнителей и модификаторов при производстве пластмасс, каучуков и резин, структурно- и пленкообразователей почв, в производстве фенолформальдегидных олигомеров резольного типа, диметилсульфоксида и т.д; [1]

2. Как компонент композиционных материалов. В США производятся слоистые пластики из щелочного лигнина под маркой «арборит». Производство арборита заключается в прессовании целлюлозных материалов, смешанных с лигнином при повышенной температуре. Композит используется для изготовления стеновых панелей, дверей и т.п. Однако основная масса щелочных лигнинов на производстве не выделяется, а идет на сжигание при регенерации химикатов. [1]

Многие препараты лигнина содержат лигноуглеводные комплексы с высоким отношением лигнина к углеводам [2]. Были проведены исследования на еловой древесине, делигнифицированной обработкой хлором и этаноламином, в результате чего были выделены растворимые комплексы глюкоманнана с 12% лигнина и 4-О-метилглюкуроноксилана с 4% лигнина [3]. В этих препаратах лигнинный компонент скорее находился в виде ответвлений, а не поперечных сшивок, так как дальнейшая делигнификация почти не вызывала изменений в кривые распределения по молекулярной массе [4].

Полученные данные доказывают наличие связей между полисахаридами и лигнином. Существует также предположение, что каждая молекула лигнина связана с углеводной частью ковалентными связями и поэтому природный лигнин не растворим. Однако лигнин-углеводные связи в достаточном изобилии для того, чтобы сделать природный низкомолекулярный лигнин нерастворимым, пока еще не установлены. Более вероятно, что ковалентные связи между лигнином и углеводами расположены сравнительно редко, образуя, как указывает Бьеркман «точки сварки», которые усиливают механическую прочность и стабильность трех взаимосвязанных полимерных структур в древесине. В препаратах лигнина линейные молекулы углеводов могут удерживаться в гелеподобной лигнинной матрице молекулярным заграждением, подобным «лабиринтным» структурам, которые предполагаются для смеси полимеров. Подобным образом выделенные гемицеллюлозы могут удерживать на своих цепях небольшие обрывки лигнинной сетки, которые чрезвычайно трудно удалить без применения довольно жесткой деградирующей обработки [5-7].

В настоящее время большинство исследователей пришли к заключению о существовании химических связей лигнина с гемицеллюлозами. Небольшая часть низкомолекулярного лигнина, возможно, находится в свободном состоянии и может извлекаться подходящими растворителями в отсутствие кислотных катализаторов. Основная же часть лигнина может быть выделена только при помощи сравнительно жестких обработок, не только разрушающих химические связи лигнина с углеводами, но изменяющих в какой-то степени сам лигнин. Доводом в пользу существования химических связей служит также выделение лигноуглеводных комплексов нейтральными растворителями после извлечения лигнина механического размола из тонко размолотой древесины. С целлюлозой лигнин, по-видимому, не связан, но вместе с гемицеллюлозами в ходе биосинтеза он может оказаться внутри ее микрофибрилл (в паракристаллической части), и тем самым затруднится отделение лигнина от целлюлозы [1].

*Целью* исследования было определение химического состава, выделенного лигнинного комплекса из черного щелока производства сульфатной целлюлозы для выявления наличия гемицеллюлоз в выделенном комплексе.

*Объектом* исследования является слабый чёрный щелок после варки технологической щепы по сульфатному способу трех ЦБК: Филиал Группы «Илим»



(Коряжма), ЗАО «Интернешнл Пейпер» (Светогорск) и АО «Сегежский целлюлозно-бумажный комбинат» (Сегежа).

*Методика эксперимента* заключается в выделении лигнинного комплекса двумя способами. Первый способ – пропускание раствора, насыщенного углекислым газом, под давлением через раствор черного щелока посредством распылителя Gloria 505 Т с подключённым к нему баллоном огнетушителя углекислотного ОУ-3. Эксперимент проводят с постоянным контролем значения рН. Эксперимент считают завершённым после того, как значение рН достигло необходимой величины, рН = 7. Второй способ заключался в обработке черного щелока серной кислотой 83% до рН=2. Контроль за изменением рН осуществлялся с помощью рН-метра. Далее полученные растворы фильтруют через предварительно взвешенный бумажный фильтр. Осадок вместе с фильтром высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы, затем анализируют.

Полученный осадок анализировали на содержание лигнина, как водорастворимого, так и кислото-растворимого, а также содержание экстрактивных веществ и гемицеллюлоз в табл. 2.

Таблица 2 – Состав осажденного лигнинного комплекса

Название опыта	Содержание веществ в лигнинном комплексе, %				
	Кислото-растворимый лигнин	Водорастворимый лигнин	Экстрактивные вещества	Гемицеллюлозы	Другие соединения
ЛК, осажденный 83% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	33	40	3,67	1,67	21,66
ЛК, осажденный жидкостью, насыщенной CO <sub>2</sub>	39	32	6,84	0	22,16

Из таблицы видно, что при выделении лигнинного комплекса 83% серной кислотой в составе находятся гемицеллюлозы, а при выделении жидкостью, насыщенной углекислым газом, их нет. Это может объясняться тем, что при осаждении серной кислотой идет более полное выделение лигнина и выделяются все органические компоненты, которые находятся в черном щелоке, это компоненты и с низкой и с высокой молекулярной массой. Таким образом, выделяется и лигнин, связанный с гемицеллюлозами. Тогда как при выделении лигнинного комплекса жидкостью, насыщенной углекислым газом, осаждение происходит только до рН=7, соответственно, не все органические компоненты черного щелока переходят в осадок.

#### Список литературы

1. Иванов Ю.С., Кузнецов А.Г., Новожилов В.В. Подготовка древесины. Варка целлюлозы. Технологические расчёты // учеб. пособие. Ч 1., 2019. 122 с. URL: <https://www.iprbookshop.ru/102575.html/> (дата обращения: 16.12.2020).
2. Сарканен К.В. Лигнины (структура, свойства и реакции) // под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг, перевод с английского А. В. Оболенской, Г. С. Чиркина, В. П. Щеголева под редакцией д-ра х. н. В. М. Никитина, 1975. 632 с. URL: [https://www.studmed.ru/sarkanen-kv-lyudvig-kh-red-ligniny-struktura-svoystva-i-reakcii\\_4e6240125b4.html](https://www.studmed.ru/sarkanen-kv-lyudvig-kh-red-ligniny-struktura-svoystva-i-reakcii_4e6240125b4.html) (дата обращения: 16.12.2020).
3. Карманов А.П. Топология лигнинов. Новые аспекты // Материалы VIII международной конференции Физико–химия растительных полимеров. Архангельск: САФУ им М. В. Ломоносова, 2019. С. 18–21. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41502263/> (дата обращения: 16.12.2020).
4. Belyu V.A. Comparative study of chemical and topological structure of macromolecules of lignins of birch (*Betula verrucosa*) and apple (*Malus domestica*) wood // Intern. J. of Biological

- Macromolecules, 2019, vol. 128, pp. 40–48. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38648444/> (accessed 16.12.2020).
5. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Mironov M.V., Belyi V.A., Belyaev V.Y., Monakov Y.B. Straw lignins: Hydrodynamic and conformational properties of the macromolecules // Russian Journal of Applied Chemistry, 2008, vol. 81, № 11, pp. 2033–2039. Available at: <http://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/%D0%A4%D0%B8%D0%B7%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B8%D1%82%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%802019.pdf/> (accessed 16.12.2020).
  6. Guo H., Zhang B., Qi Z., Li C., Ji J., Dai T., Zhang T. Valorization of lignin to simple phenolic compounds over tungsten carbide: Impact of lignin structure // ChemSusChem, 2017, vol.10, №3, pp. 523 - 532. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/313238117\\_Valorization\\_of\\_Lignin\\_to\\_Simple\\_Phenolic\\_Compounds\\_over\\_Tungsten\\_Carbide\\_Impact\\_of\\_Lignin\\_Structure/](https://www.researchgate.net/publication/313238117_Valorization_of_Lignin_to_Simple_Phenolic_Compounds_over_Tungsten_Carbide_Impact_of_Lignin_Structure/) (accessed 16.12.2020).
  7. Kihlman J. The sequential liquid–lignin recovery and purification process: Analysis of integration aspects for a kraft pulp mill // Nordic Pulp Paper Res, 2016, №4, pp. 573–582. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/311624668\\_The\\_Sequential\\_Liquid-Lignin\\_Recovery\\_and\\_Purification\\_process\\_Analysis\\_of\\_integration\\_aspects\\_for\\_a\\_kraft\\_pulp\\_mill/](https://www.researchgate.net/publication/311624668_The_Sequential_Liquid-Lignin_Recovery_and_Purification_process_Analysis_of_integration_aspects_for_a_kraft_pulp_mill/) (accessed 16.12.2020).

**STUDY OF THE CONTENT OF HEMICELLULOSE IN THE LIGNOCARHYDRATE  
COMPLEX WITH DIFFERENT METHODS  
OF ITS DEPOSITION FROM BLACK LIQUOR**

O. V. Fedorova, R. A. Petkov, A. A. Tarazanov, E. L. Akim  
*Higher School of Technology and Energy SPbGUPTD, St. Petersburg*  
*E-mail: olfed11@rambler.ru*

Wood is a renewable raw material. Striving for the integrated use of all its biomass is an important task today from the point of view of environmental safety. In the chemical processing of wood, lignin is obtained as one of the by-products, which, after appropriate processing, can be used in the food, leather, chemical and pharmaceutical industries. The aim of this work is to study the chemical composition of the obtained sulfate lignin in the production of cellulose.

*Keywords:* chemical processing of wood, lignin, biorefining, black liquor, production of sulphate cellulose.

**References**

1. Ivanov Yu.S., Kuznetsov A.G., Novozhilov V.V. Wood preparation. Pulp cooking. Technological calculations // textbook. allowance. Ch 1.2019.122 s. Available at: <https://www.iprbookshop.ru/102575.html/> (accessed 16.12.2020).
2. Sarkanen K.V. Lignins (structure, properties and reactions) // ed. K. V. Sarkanen and K. Kh. Ludwig, translated from English by A. V. Obolenskaya, G. S. Chirkin, V. P. Shchegolev, edited by Dr. Kh. n. V.M. Nikitin, 1975. 632 p. Available at: [https://www.studmed.ru/sarkanen-kv-lyudvig-kh-red-ligniny-struktura-svoystva-i-reakcii\\_4e6240125b4.html](https://www.studmed.ru/sarkanen-kv-lyudvig-kh-red-ligniny-struktura-svoystva-i-reakcii_4e6240125b4.html) (accessed 16.12.2020).
3. Karmanov A.P. Topology of lignins. New aspects // Materials of the VIII international conference Physics and chemistry of plant polymers. Arkhangelsk: Lomonosov NArFU, 2019, pp. 18–21. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41502263/> (accessed 16.12.2020).
4. Belyy V.A. Comparative study of chemical and topological structure of macromolecules of lignins of birch (*Betula verrucosa*) and apple (*Malus domestica*) wood // Intern. J. of Biological Macromolecules, 2019, vol. 128, pp. 40–48. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38648444/> (accessed 16.12.2020).
5. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Mironov M.V., Belyi V.A., Belyaev V.Y., Monakov Y.B. Straw lignins: Hydrodynamic and conformational properties of the macromolecules // Russian Journal of Applied Chemistry, 2008, vol. 81, № 11, pp. 2033–2039. Available at:

<http://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/%D0%A4%D0%B8%D0%B7%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B8%D1%82%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%802019.pdf/> (accessed 16.12.2020).

6. Guo H., Zhang B., Qi Z., Li C., Ji J., Dai T., Zhang T. Valorization of lignin to simple phenolic compounds over tungsten carbide: Impact of lignin structure // ChemSusChem, 2017, vol. 10, №3, pp. 523–532. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/313238117-Valorization\\_of\\_Lignin\\_to\\_Simple\\_Phenolic\\_Compounds\\_over\\_Tungsten\\_Carbide\\_Impact\\_of\\_Lignin\\_Structure/](https://www.researchgate.net/publication/313238117-Valorization_of_Lignin_to_Simple_Phenolic_Compounds_over_Tungsten_Carbide_Impact_of_Lignin_Structure/) (accessed 16.12.2020).
7. Kihlman J. The sequential liquid–lignin recovery and purification process: Analysis of integration aspects for a kraft pulp mill // Nordic Pulp Paper Res, 2016, №4, pp. 573 – 582. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/311624668-The\\_Sequential\\_Liquid-Lignin\\_Recovery\\_and\\_Purification\\_process\\_Analysis\\_of\\_integration\\_aspects\\_for\\_a\\_kraft\\_pulp\\_mill/](https://www.researchgate.net/publication/311624668-The_Sequential_Liquid-Lignin_Recovery_and_Purification_process_Analysis_of_integration_aspects_for_a_kraft_pulp_mill/) (accessed 16.12.2020).

## **ВСПЕНИВАТЕЛИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ СИЛЬВИНА НА ОСНОВЕ КОМПОНЕНТОВ ЖИВИЧНОГО СКИПИДАРА**

А.А. Сосновская\*, В.Л. Флейшер

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь  
E-mail: a.sosnovskaya94@gmail.com*

Синтезированы образцы вспенивателей для сильвиновой флотации методами жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена и кислотно-каталитической гидратации живичного скипидара. Проведение испытаний в условиях центральной лаборатории ОАО «Беларуськалий» показали, что при одинаковом расходе вспенивателей (16 г/т руды) эффективность извлечения хлористого калия при использовании образца, полученного путем окисления  $\alpha$ -пинена, сопоставима с показателем эффективности масла соснового марки МС-60, используемого в настоящее время на предприятии, и составляет 94,0%. Образец, полученный методом гидратации живичного скипидара, обладает более высокой эффективностью (94,8%) извлечения в сравнении с предыдущими. Согласно лабораторным испытаниям на ОАО «Беларуськалий», синтезированные вспениватели рекомендуются к опытно-промышленным испытаниям на предприятии, что подтверждает перспективность их применения.

*Ключевые слова:* скипидар, флотация, сильвин, вспениватель, масло сосновое, вербенон, вербенол, эпоксид  $\alpha$ -пинена,  $\alpha$ -терпинеол, флотореагент.

Одним из механизмов повышения конкурентоспособности промышленного комплекса Республики Беларусь является формирование условий для реализации политики рационального импортозамещения и развития импортозамещающих производств. Главным резервом импортозамещения страны по-прежнему остается увеличение глубины переработки отечественного возобновляемого сырья, а, как известно, Республика Беларусь обладает большим запасом возобновляемого растительного сырья – древесиной хвойных пород.

Живичный, сульфатный и другие виды скипидара, например, в России, используются в качестве исходного сырья для производства соснового масла (как одно из направлений), которое находит широкое применение в горнодобывающей промышленности [1, 2]. В то же время глубокая переработка данного вида сырья в Республике Беларусь отсутствует. Поэтому получение соснового флотационного масла, как одного из продуктов глубокой переработки скипидара, является актуальным и перспективным направлением в лесохимической отрасли Беларуси.

Традиционно применяющимся вспенивателем для флотации сильвина является масло сосновое (МС-60), полученное путем кислотно-каталитической гидратации сульфатного скипидара [1, 3, 4]. Его основными компонентами являются терпеновые кислородсодержащие соединения моноциклического ряда ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -терпинеолы), которые обладают отличной флотационной способностью, т.е. создают устойчивую мелкопузырчатую пену, необходимую для извлечения хлористого калия. Существует и другой способ: получение терпеновых кислородсодержащих соединений на основе  $\alpha$ -пинена живичного скипидара. Способ заключается в окислении исходного соединения кислородом воздуха в присутствии различных каталитических систем с получением смеси, основными компонентами которой являются 2,3-эпоксипинан, вербенол и вербенон.

Целью исследований является оценка эффективности вспенивателей на основе  $\alpha$ -пинена живичного скипидара на примере флотации сильвина в условиях центральной лаборатории ОАО «Беларуськалий». Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- синтезированы образцы вспенивателей, полученные жидкофазным окислением  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха с использованием катализатора стеарата кобальта и кислотнo-каталитической гидратацией живичного скипидара;
- в условиях центральной лаборатории ОАО «Беларуськалий» проведена флотация сильвина с применением полученных образцов в качестве вспенивателей;
- проведен сравнительный анализ эффективности флотации сильвина с использованием синтезированных вспенивателей и масла соснового марки МС-60.

Ранее нами изучены условия проведения процессов жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта и кислотнo-каталитической гидратации живичного скипидара [5, 6]. Для увеличения доли кислородсодержащих соединений в смеси до 63–69 мас. % ее подвергали фракционированию. Качественный и количественный состав вспенивателей представлен в табл. 1. Содержание спиртов в масле соснового марки МС-60 в пересчете на терпинеол составило 62,00%. Компонентный состав определяли на газовом хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором. Условия хроматографического анализа: колонка капиллярная кварцевая, длина – 30 м, внутренний диаметр – 0,25 мм; неподвижная фаза – VB-5 – 0,25 мкм; температура термостата колонки – 90–220°C, (90°C – 15 мин; подъем температуры – 2°C /мин, до 120°C; 120°C – 20 мин), температура испарителя – 220°C и детектора – 220°C, скорость газ-носителя (азот) – 50 мл/мин, водорода – 22,2 мл/мин, воздуха – 220 мл/мин. Избыточное давление азота на входе в колонку равно 0,045 МПа.

Таблица 1 – Качественный и количественный состав вспенивателей

Наименование компонента	Содержание согласно ГЖХ, мас. %		
	Вспениватель марки МС-60	Вспениватель (полученный жидкофазным окислением $\alpha$ -пинена)	Вспениватель (полученный кислотнo-каталитической гидратацией скипидара)
$\alpha$ -Пинен	9,32	23,62	–
$\beta$ -Пинен	1,65	–	–
$\beta$ -Мирцен	0,43	–	–
3-Карен	7,33	–	4,51
Дипентен	8,32	–	2,37
Терпинолен	13,09	–	21,98
$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -Терпинеолы	47,71	–	69,03
2,3-Эпоксипинан	–	12,50	–
Вербенол	–	24,61	–
Вербенон	–	26,04	–
Неидентифицированные компоненты	12,15	13,23	2,11

Результаты лабораторных испытаний полученных вспенивателей для сильвиновой флотации на ОАО «Беларуськалий» показали, что при их одинаковом расходе (16 г/т руды) эффективность синтезированных образцов сопоставима с эффективностью при использовании соснового масла марки МС-60. При этом извлечение хлористого калия в концентрат составило: для масла соснового марки МС-60 – 94,0%, для вспенивателей, полученных методами жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена и кислотнo-каталитической гидратацией живичного скипидара – 94,0 и 94,8% соответственно. Поскольку эффективности флотации при использовании синтезированного вспенивателя на основе  $\alpha$ -пинена и импортного соснового масла марки МС-60 на основе сульфатного скипидара сопоставимы, и в случае со вспенивателем на основе живичного скипидара эффективность выше, то их получение и применение в Республике Беларусь позволит решить поставленную задачу по импортозамещению продукции.

Таким образом, вспениватели, полученные методами жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена и кислотно-каталитической гидратацией живичного скипидара, рекомендуются к опытно-промышленным испытаниям на ОАО «Беларуськалий», что подтверждает перспективность их применения.

#### Список литературы

1. Ильичев И.И., Радбиль А.Б., Ходов Н.В. «Оргхим»: сосновое масло мирового стандарта // Глобус, 2013. № 3 (27). С. 62–63.
2. Григорьев А.А. Производство флотореагентов // Катализ и нефтехимия, 2001. № 9–10. С. 53–59.
3. Долинский Т.И., Ильичев И.С., Шалашова А.А., Новоселов А.С., Маврина Е.А., Семенычева Л.Л. Разработка условий получения слабоокрашенного соснового масла // Химия растительного сырья, 2015. № 2. С. 155–159.
4. Радбиль А.Б., Семенычева Л.Л., Ильичев И.С., Шалашова А.А., Маврина Е.А. Оптимизация процесса кислотно-каталитической гидратации скипидара // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2014. №2 (1). С. 87–90.
5. Сосновская А.А., Боркина Я.В., Флейшер В.Л. Оптимизация процесса жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук, 2019. Т. 55. № 2. С. 233–239.
6. Шпак С.И., Чернышева Т.В., Флейшер В.Л., Квеско А.А. Получение соснового флотационного масла методом гидратации  $\alpha$ -пинена // Труды БГТУ, 2016. № 4. С. 144–148.

#### FOAMING AGENTS FOR THE FLOTATION SYLVINE BASED ON THE COMPONENTS OF TURPENTINE

A.A. Sosnovskaya\*, V.L. Fleischer

*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*

*E-mail: a.sosnovskaya94@gmail.com*

Samples of foaming agents for sylvite flotation have been synthesized by the methods of liquid-phase oxidation of  $\alpha$ -pinene and acid-catalytic hydration of gum turpentine. Testing in a central laboratory OJSC «Belaruskali» showed that with the same consumption of foaming agents (16 g / t of ore) the efficiency of extracting potassium chloride when using a sample obtained by oxidation of  $\alpha$ -pinene is comparable to the efficiency indicator, currently used, of pine oil grade MS-60 and is 94.0%. The sample obtained by the method of hydration of gum turpentine has a higher extraction efficiency (94.8%) in comparison with the previous ones. According to laboratory tests at OJSC «Belaruskali» synthesized blowing agents are recommended for pilot testing at the enterprise, which confirms the prospects of their use.

*Keywords:* turpentine, flotation, sylvite, foaming agent, pine oil, verbenone, verbenol,  $\alpha$ -pinene epoxide,  $\alpha$ -terpineol, flotation reagent.

#### References

1. Il'ichev I.I., Radbil' A.B., Khodov N.V. «Orgkhim»: sosnovoe maslo mirovogo standartarta [«Orghim»: pine oil is a global standard]. *Globus* [Globus], 2013, no.3 (27), pp. 62–63. (In Russian).
2. Grigor'ev A.A. Proizvodstvo flotoreagentov [Production of flotation agents]. *Kataliz i neftekhimija* [Catalysis and Petrochemicals], 2001, no. 9–10, pp. 53–59. (In Russian).
3. Dolinskij T.I., Il'ichev I.S., Shchalashchova A.A., Novoselov A.S., Mavrina E.A. Razrabotka uslovij poluchenija slabookrashchennogo sosnovogo masla [Development of conditions for

- obtaining slightly colored pine oil]. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plants materials], 2015, no. 2, pp. 155–159. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.201502523.
4. Radbil' A.B., Semenycheva L.L., Il'ichev I.S., Shchalashchova A.A., Mavrina E.A Optimizatsija protsesssa kislotno-kataliticheskoy gidratatsii skipidara [The optimization of the process of acid-catalyzed hydration of turpentine]. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo* [Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. Lobachevsky], 2014, no. 2 (1), pp. 87–90. (In Russian).
  5. Sosnovskaya A.A., Borkina Y.V., Fleisher V.L. Optimizatsija protsesssa zhidkofaznogo okislenija  $\alpha$ -pinena kislorodom vozdukha v prisutstvii stearata kobalta (II) [Optimization of the process of liquid-phase oxidation of  $\alpha$ -pinene by atmospheric oxygen in the presence of cobalt (II) stearate]. *Izvestija Natsionalnoj akademii nauk Belarusi. Serija khimicheskikh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series], 2019, vol. 55, no. 2, pp. 233–239. (In Russian). DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-2-233-239].
  6. Shpak C.I., Chernyshcheva T.V., Flejshcher V.L., Kvesko A.A. Poluchenije sosnovogo flotatsionnogo masla metodom gidratatsii  $\alpha$ -pinena [Preparation of pine flotation oil by hydration with  $\alpha$ -pinene]. *Trudy BGTU* [Trudy BSTU], 2016, no. 4, pp. 144–148. (In Russian).

## ЭФФЕКТИВНЫЕ ХИМИКАТЫ ДЛЯ УДЕРЖАНИЯ И ОБЕЗВОЖИВАНИЯ БУМАЖНОЙ МАССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРНОГО СЫРЬЯ

А.Б. Тимошенко\*, А.Б. Никандров

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург*

*E-mail: Timoshenkoania@yandex.ru*

Сегодня все страны стремятся сделать макулатуру основным сырьем для бумажной промышленности. Это позволяет сберечь природные ресурсы, уменьшить число бытовых отходов, что особенно актуально для городов и густо заселенных районов. Использование макулатуры позволяет предприятиям стабильно работать, динамично развиваться.

Ежегодное увеличение потребления картона из макулатуры в мире в среднем составляет 5% в год, в России – порядка 7–10% в год.

Широкое использование макулатуры обуславливается, в первую очередь, её дешевизной по отношению к свежим полуфабрикатам из древесины. Кроме всего прочего, использование макулатуры позволяет снизить остроту вопросов охраны окружающей среды за счет значительного уменьшения использования лесных ресурсов и утилизации накапливающихся бумажно-картонных отходов. Однако отрасль переработки макулатуры требует совершенствования, внедрения новых технологических разработок, и, следовательно, серьезных инвестиций.

В связи с этим поиск новых и правильное использование существующих химических вспомогательных веществ является одной из наиболее актуальных задач. В частности, для повышения удержания на сетке БДМ волокон и других компонентов бумажной массы, для ускорения обезвоживания бумажной массы, а также придания специальных свойств – влагопрочности, улучшения барьерных и целого ряда других технических характеристик бумаги и картона.

*Ключевые слова:* макулатура, картон, бумага, экология, химикаты, процессы удержания и обезвоживания.

В ходе работы ставилась *цель:* подобрать доступные химикаты, предлагаемые различными компаниями на российском рынке, и оценить их влияние на удержание и обезвоживание бумажной массы при производстве картона из макулатурного сырья с использованием анализатора удержания, обезвоживания и садкости Mutek DFR-05.

*Объекты исследования.* Для проведения испытаний использовалась бумажная масса из макулатуры с предприятия АО «КнауфПетрборд» с основного слоя картона после размола и до добавления химикатов, степень помола 45 °ШР, концентрацией 3,11%; доведенная до концентрации 0,5% с добавлением:

- крахмала 8 кг/т;
- полиакриламида 100 г/т;
- Xelorex 2000 4 кг/т, расход крахмала 8 кг/т, ПАА 100 г/т;
- Xelorex 3000 4 кг/т, расход крахмала 8 кг/т, ПАА 100 г/т;
- Polymin VX 4 кг/т, расход крахмала 8 кг/т, ПАА 100 г/т;
- Polymin SK 4 кг/т, расход крахмала 8 кг/т, ПАА 100 г/т;
- Polymin HM 4 кг/т, расход крахмала 8 кг/т, ПАА 100 г/т;
- Polifloc 1570 4 кг/т, расход крахмала 8 кг/т, ПАА 100 г/т;
- Polyren 66 WS 4 кг/т, расход крахмала 8 кг/т, ПАА 100 г/т;
- FO 4191 AR 4 кг/т, расход крахмала 8 кг/т, ПАА 100 г/т

*Метод измерения.* Анализатор обезвоживания степени помола и удержания Mutek DFR-05 (рис. 1) позволяет моделировать процессы удержания и обезвоживания,



происходящие в мокрой части бумагоделательной машины. Это позволяет систематически оценивать влияние химических веществ. Химические добавки дозируются автоматически с помощью интегрированного дозирующего модуля. Предлагаемый в качестве опции лабораторный датчик RET-20 автоматически измеряет концентрацию фильтрата, избавляя от необходимости трудоемкого и длительного определения концентрации фильтрата. Динамическая характеристика обезвоживания определяется измерением объема фильтрата гравиметрическим методом. Анализатор позволяет определить степень помола по Шоппер-Риглеру, и с использованием корреляции позволяет вычислить садкость.



Рисунок 1 – Анализатор обезвоживания степени помола и удержания MutekDFR- 05

В табл. 1, 2 приведены экспериментальные данные по обезвоживанию и удержанию массы.

Таблица 1 – Сводная таблица данных по удержанию и обезвоживанию

Химикат	Время обезвоживания, сек.	Количество воды ушедшей под сетку, г.	Масса фильтрата, г.	Удержание, %
Холостая проба	60	613	0,047	81,2
Крахмал (далее К)	60	652	0,043	82,8
К+ПАА	60	682	0,051	79,6
Polifloc 1570+К+ПАА	60	694	0,053	78,8
Polyren 66WS+К+ПАА	60	633	0,065	74
Polymin VX+К+ПАА	46	800	0,051	79,6
Xelorex 3000+К+ПАА	60	684	0,04	84
FO 4191+К+ПАА	60	756	0,061	75,6
Polymin НМ+К+ПАА	60	766	0,068	72,8
Xelorex 2000+К+ПАА	60	714	0,076	69,6
Polymin SK+К+ПАА	49	800	0,089	64,4

Таблица 2 – Катионная потребность

Химикат	Концентрация, %	Степень помола	Катионная потребность	Стандартное отклонение
Холостая проба	0,5	55	-232	12
Крахмал (далее К)	0,5	55	-203	14
К+ПАА	0,5	55	-211	18
Polifloc 1570+К+ПАА	0,5	55	-198	14
Polyren 66WS+К+ПАА	0,5	55	-225	17
Polymin VX+К+ПАА	0,5	55	-213	18
Xelorex 3000+К+ПАА	0,5	55	-220	22
FO 4191+К+ПАА	0,5	55	-231	13
Polymin HM+К+ПАА	0,5	55	-199	24
Xelorex 2000+К+ПАА	0,5	55	-206	15
Polymin SK+К+ПАА	0,5	55	-217	12

Расчетные данные по удержанию для массы фильтрата:

- Холостая проба:  $0,1532 - 0,1062 = 0,047$  г
- Крахмал:  $0,01524 - 0,1094 = 0,043$  г
- К+ПАА:  $0,1625 - 0,1115 = 0,051$  г
- Polyfloc 1570+К+ПАА:  $0,1698 - 0,1158 = 0,053$  г
- Polymin 66WS+К+ПАА:  $0,1728 - 0,1078 = 0,065$  г
- Polymin VX+К+ПАА:  $0,1671 - 0,1161 = 0,051$  г
- Xelorex 3000+К+ПАА:  $0,1593 - 0,1193 = 0,04$  г
- FO 4191+К+ПАА:  $0,1704 - 0,1094 = 0,061$  г
- Polymin HM+К+ПАА:  $0,1742 - 0,1062 = 0,068$  г
- Xelorex 2000+К+ПАА:  $0,1878 - 0,1118 = 0,076$  г
- Polymin SK+К+ПАА:  $0,1981 - 0,1091 = 0,089$  г

Процесс обезвоживания массы на сетке является процессом фильтрации, при котором удаляется до 97% воды, содержащейся в суспензии. На процесс обезвоживания массы весьма существенное влияние оказывает степень помола массы. Наличие в макулатурной массе крахмала, переходящего в разряд анионных загрязнений, повышающего катионную потребность макулатурной массы, способствующего росту микрофлоры и слизи, повышающего вязкость бумажной массы и ухудшающего качество формования и скорость обезвоживания бумажного полотна.

В процессе обезвоживания массы на сетке бумажной машины между волокнами возникают прочные контакты, за счет адгезивов и водородных связей. При дальнейшей сушке бумажного листа волокна сближаются и связи упрочняются. Можно предполагать, что в образовании этих связей, как и в других случаях адгезии, важная роль принадлежит эффектам поляризации воды.

Химические добавки, вводимые в бумажную массу наряду с повышением степени удержания мелкого волокна, частиц наполнителя и проклеивающих веществ, способствуют также и ускорению процесса обезвоживания массы на сетке.

Как видно из представленных данных (рис. 2, 3) наблюдается тенденция увеличения обезвоживания при добавлении добавок. Резкое снижение объема происходит в первые 46-49

секунд после начала эксперимента. Наименьшее время обезвоживания при добавлении химикатов (Polymin VX и Polymin SK) к крахмалу с полиакриламидом. В дальнейшем объем изменяется незначительно, а время увеличивается. Таким образом, для оценки определения обезвоживания массы на сетке достаточно 1 минуты.

Наиболее эффективно подействовали добавки:

- *Polymin VX*. Обеспечивает превосходное ускорение обезвоживания с добавлением к крахмалу с полиакриламидом и дает значительное увеличение показателя. Обезвоживание увеличилось на 30,5 % за 46 секунд.
- *Polymin SK*. Растворимый полимер в воде с добавленным крахмалом и полиакриламидом обеспечивает ускорение, обезвоживание увеличилось на 30,5 % за 49 секунд.

Наименее эффективно себя проявили добавки:

- *Polyren 66 WS+K+ПАА* (обезвоживание увеличилось на 3,2% за 1 минуту)
- крахмал с ПАА (обезвоживание увеличилось на 6% за 1 минуту)

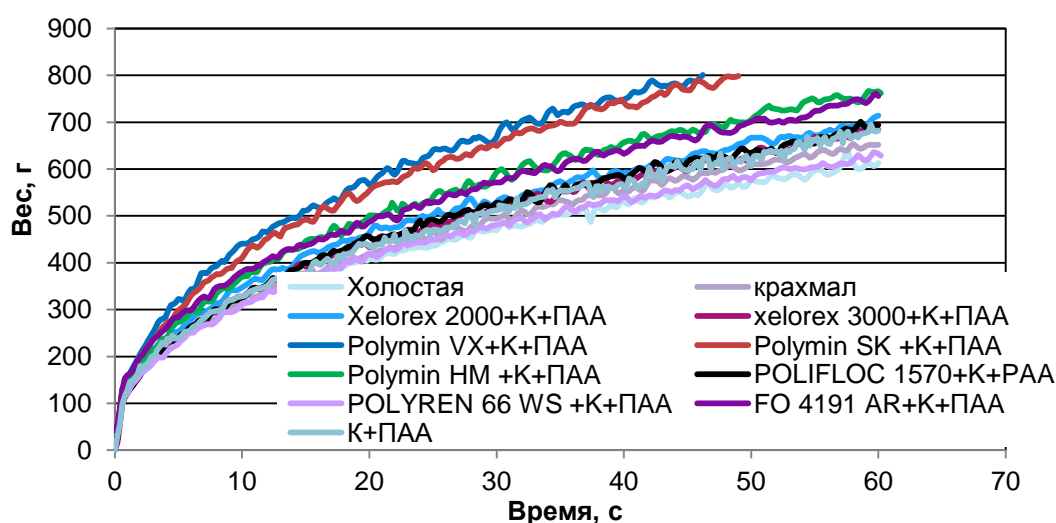


Рисунок 2 – Общий график обезвоживания

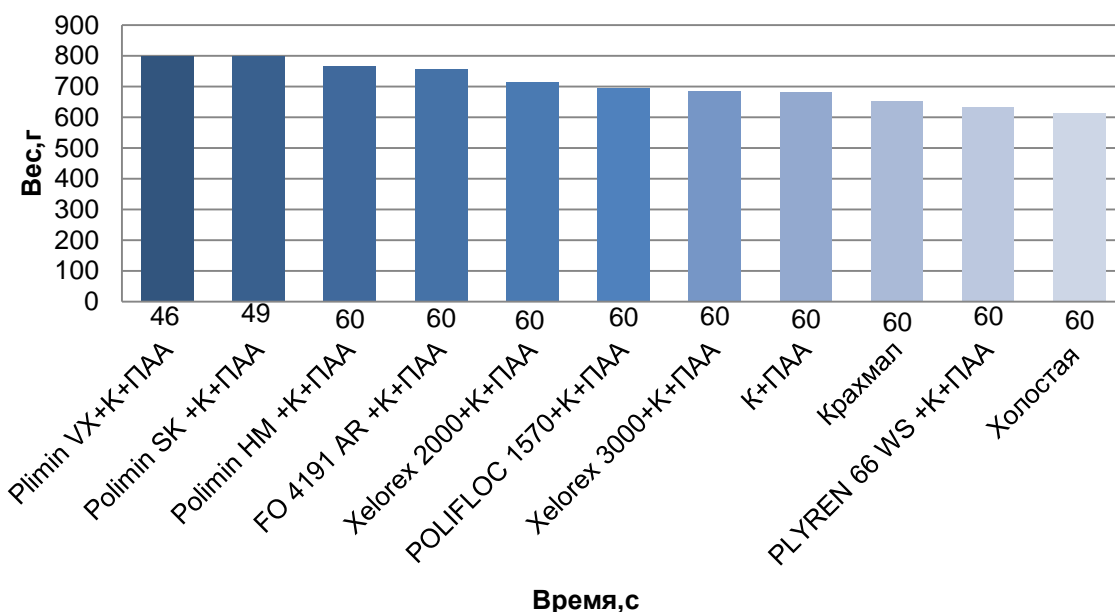


Рисунок 3 – Общая диаграмма обезвоживания

На процесс удержания большое влияние оказывают также такие факторы, как природа и качество наполнителя, природа волокна и степень его помола, степень разбавления массы перед машиной, скорость бумагоделательной машины и степень использования оборотных вод.

Возможность удержания большей части волокон и технологических добавок чрезвычайно важна в процессе производства: она держит затраты под контролем, устраняет отходы, улучшает качество бумаги и снижает воздействие на окружающую среду. Оптимизирует прочность и проницаемость бумаги, позволяет достичь более высоких скоростей производства.

Удержание может быть увеличено за счет введения в бумажную массу небольших количеств катионного крахмала, полиакриламида (ПАА) и других химических добавок.

С целью повышения удержания волокна при использовании макулатурного волокна были проведены и исследованы различные химикаты.

Тенденция ухудшения удержания волокна на сетке наблюдается на рис. 4 при добавлении *Polymin SK* на 16,8%, *Xelorex2000* на 12,5%.

Наилучший показатель по удержанию: были достигнуты при добавлении крахмала (увеличение удержания на 1,6 %) и *Xelorex 3000* – увеличение на 2,8%.

При добавлении других химикатов наблюдается незначительное ухудшение.

Катионный крахмал удерживается на поверхности волокон, а также устанавливает связи между волокнами, мелочью и наполнителем, улучшает первичное удержание и удержание наполнителей.

ПАА является весьма эффективным связующим материалом, приводящим к интенсивному межмолекулярному взаимодействию с образованием водородных связей между цепочками полимера и целлюлозы. За счет добавления ПАА происходит осаждение мелочи в точках переплетения длинных волокон. ПАА совместно с крахмалом работает намного лучше, несмотря на достаточно неплохие показатели при использовании только крахмала отдельно. При добавлении *Xelorex 3000* к крахмалу и ПАА происходит рост благодаря катионному заряду, позволившему полностью абсорбироваться на волокнах.

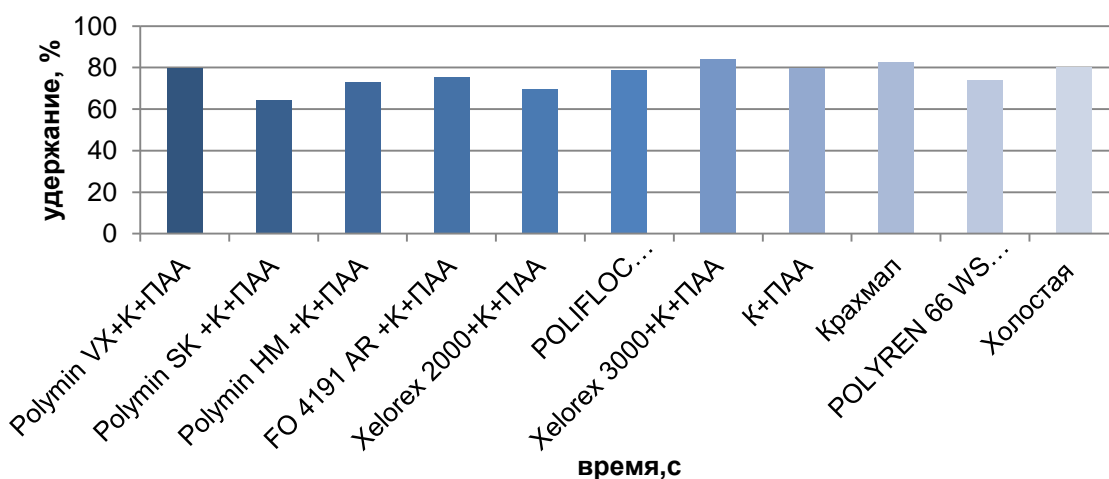


Рисунок 4 – Общий график удержания

В ходе работы были исследованы доступные химикаты, предлагаемые различными компаниями на российском рынке, оценивалось их влияние на удержание и обезвоживание бумажной массы при производстве картона из макулатурного сырья с использованием анализатора удержания, обезвоживания Mutek DFR-05.

В результате обобщенных данных, полученных в ходе лабораторных испытаний, было установлено:

- 1) Оптимальным вариантом улучшения процесса обезвоживания является добавление химической добавки *Polymin VX*, поскольку данный вариант обеспечивает высокую скорость обезвоживания, наименее эффективно себя проявил *Polyren66*. Наилучший

показатель по удержанию волокна показал *Xelorex3000*, а при добавлении *Polymins Sk u Xelorex2000* произошло ухудшение удержания волокна.

- 2) Полученные данные в результате исследований можно использовать технологам в промышленности при подборе химикатов для удержания и обезвоживания бумажной массы.
- 3) Продукты, которые различные компании предлагают на рынке и которые позиционируются как эффективные продукты для улучшения каких-либо показателей и свойств, должны быть тщательно проверены в лабораторных условиях перед рекомендацией их в производство. И эта проверка должна проводиться в независимых как от производителя, так и от поставщика лабораториях.

#### Список литературы

1. Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлознобумажной промышленности: монография/ Е.В. Новожилов. Сев. (Арктич.) федер. ун-т. Архангельск: ИД САФУ, 2014. 364 с.
2. Ванчаков М.В., Кулешов А.В., Коновалова Г.Н., Технология и оборудование для переработки макулатуры: учебное пособие. 2-е изд-е, испр. и доп. СПбГТУРП. Санкт-Петербург, 2011. С. 4-10.

#### **EFFECTIVE CHEMICALS FOR RETENTION AND DEHYDRATION OF THE PULP IN THE PRODUCTION OF CARDBOARD FROM WASTE PAPER**

A.B. Timoshenko\*, A.B. Nikandrov

*Higher School of Technology and Energy Spbgutd, St. Petersburg*

*E-mail: Timoshenkoania@yandex.ru*

Today, all countries are striving to make waste paper the main raw material for the paper industry. This allows you to conserve natural resources, reduce the amount of household waste, which is especially important for cities and densely populated areas. The use of waste paper allows enterprises to work stably and develop dynamically.

The annual increase in the consumption of cardboard from waste paper in the world averages 5% per year, in Russia about 7-10% per year.

The widespread use of waste paper is caused, first of all, by its cheapness in relation to fresh semi-finished wood products. Among other things, the use of waste paper helps to reduce the urgency of environmental issues by significantly reducing the use of forest resources and recycling the accumulated paper and cardboard waste.

However, the waste paper processing industry requires improvement, the introduction of new technological developments, and, consequently, serious investments.

In this regard, the search for new and correct use of existing chemical excipients is one of the most urgent tasks. In particular, to increase the retention of fibers and other components of the paper pulp on the PM mesh, to accelerate the dehydration of the paper pulp, as well as to impart special properties - moisture strength, improve the barrier and a number of other technical characteristics of paper and cardboard.

*Keywords:* waste paper, cardboard, paper, ecology, chemicals, retention and dehydration processes.

#### **References**

1. Novozhilov E.V. Application of enzyme technologies in the pulp and paper industry: monograph/E. V. Novozhilov; Northern (Arctic) feder. un-t. Arkhangelsk: publishing house of the UNIVERSITY, 2014. 364 p.
2. Vanchakov M.V., Kuleshov A.V., Konovalova G.N., Technology and equipment for waste paper processing: Training manual. 2nd ed., ispr. and add. SPBGUTURP. Saint-Petersburg, 2011, pp. 4-10.

## **ПРОБЛЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВАРКИ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД**

О.С. Якубова, Е.Ю. Демьянцева, В.С. Пугаев

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург*

*E-mail: ilonichka3377@mail.ru*

При химической переработке древесины – процессе делигнификации – получают отработанный щелок, из которого при дальнейшей утилизации происходит выделение вторичных продуктов, в том числе сульфатного мыла. Выход сульфатного мыла на 1 т целлюлозы составляет до 180 кг. Низкая извлекаемость сульфатного мыла влечет образование отложений на выпарных установках, повышение пенообразования на бумагоделательных машинах, ухудшение очистки сточных вод производства. Известны способы получения сульфатного мыла путем отстаивания черного щелока в буферных емкостях выпарных станций с последующим отделением образовавшегося на поверхности сульфатного мыла. Полнота выделения мыла из щелоков зависит от растворимости (концентрации) мыла, времени отстаивания, температуры, содержания сухих веществ в черных щелоках. В работе тензиометрическим методом отрыва кольца была оценена доля гомогенной и гетерогенной частей черного щелока лиственных пород. Проведено извлечение сульфатного мыла из отработанного раствора лиственных пород введением поверхностно-активных веществ. Проведен качественный и количественный анализ полученного сульфатного мыла. Выход сульфатного мыла составил от 30 до 80%.

*Ключевые слова:* черный щелок, сульфатное мыло, поверхностно-активные вещества.

На существующих предприятиях ЦБК объёмы производства сульфатного мыла (СМ) составляют около 130–180 кг на 1 т целлюлозы. Экстрактивные вещества, выделяемые в виде сульфатного мыла, являются сырьем для производства таких ценных лесохимических продуктов, как талловая канифоль, талловые жирные кислоты и др. Их потеря в виде смолистых отложений снижает рентабельность предприятий вследствие упущенного дохода от переработки данных веществ. Извлекаемость сульфатного мыла зависит от вида древесины, наибольший выход до 200 кг СМ наблюдается из черного щелока после варки хвойных пород. Несмотря на разнообразный и богатый состав лиственного сульфатного мыла, его извлекаемость достаточно низкая (до 75 кг на 1 т целлюлозы), что приводит к его невостребованности в связи со сложностью процесса выделения из отработанных щелоков [1-3].

Данная работа направлена на разработку новой эффективной технологии получения вторичного продукта – сульфатного мыла – как одного из направлений биорефайнинга на отечественных предприятиях целлюлозно-бумажной отрасли. Принцип разрабатываемой технологии базируется на замене стадии концентрирования и упаривания черных щелоков увеличением коллоидной и грубодисперсной части растворов сульфатного мыла, путем введения композиционных составов на основе амфифильных соединений. Это позволит получить из отработанных щелоков целлюлозно-бумажного производства сульфатное мыло улучшенного состава при одновременном снижении энергозатрат, с последующим извлечением биологически активных веществ высокого качества.

*Объекты и методы исследования:*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ): неол, катамин АБ, синтаид-5, черный щелок после варки лиственных пород древесины.

Исследование коллоидно-химических характеристик водно-щелочных растворов ПАВ проводили тензиометрическим методом отрыва кольца Дю Нуи (диаметр платинового кольца 22 мм). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду с удельной электропроводностью 3 мкСм/см. На полученных изотермах поверхностного

натяжения отсутствует минимум, характерный для примесей, поэтому все объекты исследования дополнительной очистке не подвергали. Погрешность измерения поверхностного натяжения 5%.

*Результаты исследования и их обсуждение:*

Тензиометрическим методом отрыва кольца была оценена доля гомогенной и гетерогенной частей черного щелока лиственных пород (рис. 1).

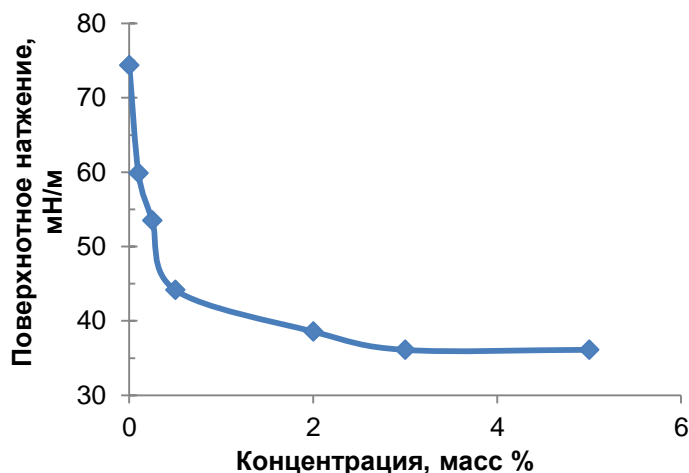


Рисунок 1 – Зависимость поверхностного натяжения черного щелока лиственных пород ( $\sigma$ , мН/м) от концентрации веществ ( $C$ , масс. %)

С ростом концентрации поверхностное натяжение снижается максимально до 36,1 мН/м, органические вещества в диапазоне 10-16% находятся в гомогенном состоянии, а 84-90% в гетерогенном состоянии. Для извлечения сульфатного мыла необходимо увеличить гетерогенную часть системы.

Предварительно были определены коллоидно-химические характеристики поверхностно-активных веществ (катамин АБ, синтаמיד-5, неонол). Данные вещества были введены в отработанный производственный щелок после варки лиственных пород древесины. Отстаивание проводилось при комнатной температуре в течение 48 часов. Процесс проходил при перемешивании с помощью лопастной мешалки со скоростью 200 об/мин. Выход сульфатного мыла в зависимости от выбранного ПАВ составил от 30 до 80%. Наибольший выход (80%) лиственного мыла наблюдается при последовательном введении добавок синтаמיד-5, катамина АБ, затем неанола.

Таким образом, на основании полученных данных для увеличения степени извлечения из отработанного черного щелока вторичного продукта можно предложить следующую схему (рис. 2):

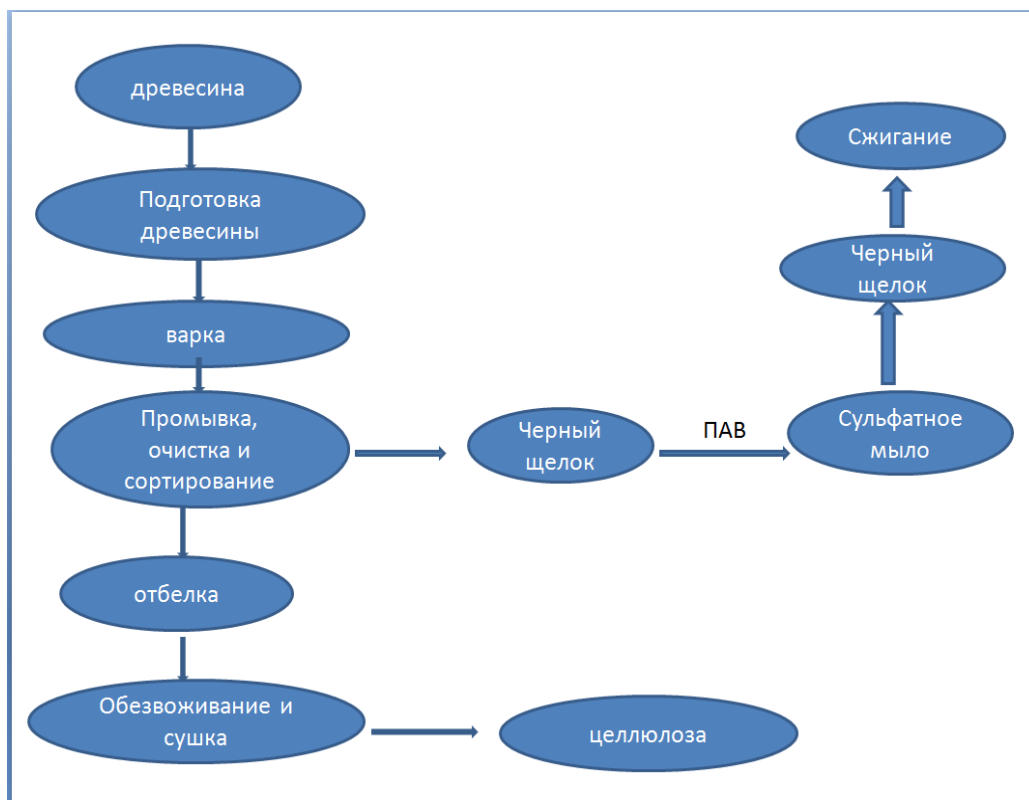


Рисунок 2 – Схема извлечения сульфатного мыла

Для повышения выхода сульфатного мыла из производственного раствора после варки древесины лиственных пород были опробованы многочисленные добавки амфифильных соединений, направленные на агрегацию и деэмульгирование частиц в растворах черного щелока. Наиболее экономически целесообразным представляется выделение СМ путем последовательного введения добавок. Это позволит получить как более высокий выход сырого сульфатного мыла из лиственных пород древесины, так и более пригодное сырьё для последующего экономичного извлечения биологически активных веществ из него.

#### Список литературы

1. Аким Э.Л. Целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) в мире и в России // Материалы II Междунар. науч.-техн. конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» (Санкт-Петербург, 24–26 мая 2017 г.). СПб.: СПбГЛТУ, 2017. С. 198–202.
2. Богомолов Б.Д., Буцаленко В.С., Осташенко М.И., Мариев А.А. Направление использования таллового пека. М. ВНИПИЭИЛеспром, 1989, №1. 28 с.
3. Шеломенцев В.В., Ведерников Д.Н., Старжинская Е.В. Выделение нейтральных веществ хвойного и лиственных сульфатных мыл // Материалы IV Междунар. науч.-техн. конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» (Санкт-Петербург, 22–25 мая 2019 г.). СПб.: СПбГЛТУ, 2019. С. 327.
4. Андранович О.С., Демьянцева Е.Ю., Филиппов А.П., Смит Р.А. Деэмульгирование сульфатного мыла при введении неиногенного поверхностно активного вещества // Изв. высш. учеб. заведений Лесн. журн., 2019. № 6. С. 224–232.



## THE PROBLEMS OF SULPHATE SOAP EXTRACTION FROM WASTE LIQUOR AFTER HARDWOOD COOKING

O.S. Yakubova, E.Yu. Demyantseva, V.S. Pugaev  
SPbSUITD Higher School of Technology and Energy, St. Petersburg, Russia  
E-mail: ilonichka3377@mail.ru

The waste liquor is obtained during the chemical processing of wood – delignification. Secondary products – sulphate soap, are released with further treatment. The yield of sulphate soap per 1 ton of cellulose is up to 180 kg. Low extractability of sulphate soap leads to the formation of deposits at evaporation plants, foam formation on paper machines, and deterioration of the wastewater treatment. Known methods for producing sulphate soap include sedimentation of black liquor in buffer tanks of evaporation plants with subsequent separation of sulphate soap formed on the surface. The completeness of the sulphate soap extraction from liquors depends on the solubility (concentration) of the soap, retention time, temperature, and the solids content in black liquors. In the present work the proportion of homogeneous and heterogeneous parts of hardwood spent liquors was estimated using the tensiometric method of ring detachment. The extraction of sulfate soap from the hardwood spent liquors was carried out by the addition of surfactants. Qualitative and quantitative analysis of obtained sulphate soap was carried out. The yield of sulphate soap was 30-80%.

*Keywords:* sulphate soap, black liquor, surfactants.

### References

1. Akim E.L. *Cellyulozno-bumazhnaya promyshlennost' (CBP) v mire i v Rossii* [Pulp and paper industry in world and in Russia]. Second International Scientific and Technical Conference «Politics, industry, science, education». (St. Petersburg 24–26 may 2017) St. Petersburg SPbFTU, 2017, pp. 198-202 (in Russian)
2. Bogomolov B.D., Butsalenko V.S., Ostashenko M.I., Mariev A.A. *Napravlenie ispol'zovaniya talloвого peka* [Direction of uses of tall oil pitch]. VNIPIEIllespromprom, Moscow, 1989, №1. 28 p. (in Russian)
3. Shelomentsev V.V., Vedernikov D.N., Starzhinskaya E.V. *Vydelenie nejtral'nyh veshchestv hvojnogo i listvennyh sul'fatnyh myl* [Isolation of neutral substances of coniferous and deciduous sulphate soaps]. IV International Scientific and Technical Conference St. Petersburg SPbFTU «Forests of Russia: politics, industry, science, education». St. Petersburg, 2019, p. 327, ISBN 978-5-7422-6559-7 (in Russian)
4. Andranovich O.S., Demyantseva E.Yu., Filippov A.P., Smit R.A. *Deemul'girovanie sul'fatnogo myla pri vvedenii neinogenного poverhnostno aktivного veshchestva* [Sulphate Soap Demulsifying with Addition of Non-Ionic Surfactant]. *Lesnoy Zhurnal*, 2019, no. 6, pp. 224–232, DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.6.224 (in Russian)

## STRUCTURAL INVESTIGATION OF BACTERIAL NANOCELLULOSE PRODUCED BY STRAIN OF *KOMAGATEIBACTER* GENUS

Hina Khan\*, Dharm Dutt

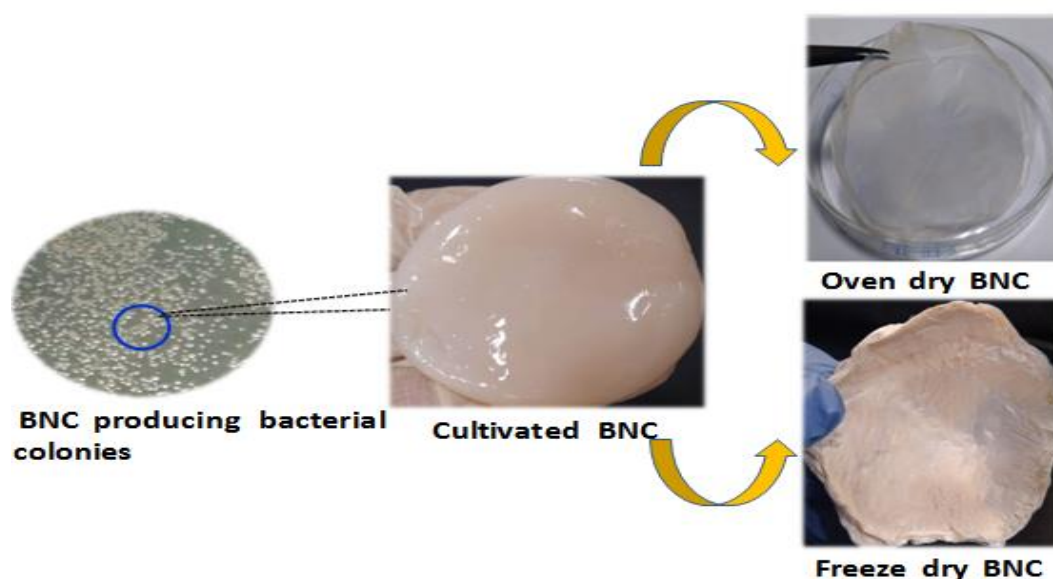
Department of Paper Technology, Indian Institute of Technology, Roorkee, Uttarakhand 247667, India

E-mail: hina.khan742@gmail.com

Cellulose is the sustainable and economical biopolymer, present abundantly on earth which was conventionally extracted from plants or their wastes. However bacterial nanocellulose (BNC) produced by microbes, has gained additional interest due to its distinctive properties including higher degrees of purity, crystallinity, polymerization, biological adaptability, tensile strength, water absorption and retaining capacity. Therefore, BNC could be used as a promising alternative to plant cellulose for precise applications in the food industry, paper and packaging, biomedical and cosmetics. In this article, a comparative structural investigation of BNC and microcrystalline cellulose (MCC) was performed. The structural investigation of BNC film and MCC was executed on Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD), morphologically field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). We concluded that BNC produced by *K. xylinus* was highly crystalline (90.54%) in nature significantly rich in I $\alpha$  form. We also demonstrated that the maximum production yield of BNC was observed under static cultivation.

**Keywords:** Bacterial nanocellulose, *Komagataeibacter xylinus*, Structural investigation, Bacterial nanocellulose, Microcrystalline cellulose.

### Graphical abstract



### 1. Introduction

Cellulose is the most abundant biopolymer on the earth and mostly produced by vascular plants. The constant demand for cellulose-based products worldwide by the various types of industries, including paper and packaging, textile and biomedical, encouraged the huge scale of deforestation that created immense negative pressure on environmental equilibrium. To cope with the ever-increasing demand for wood cellulose, Research has now been focused on alternative means of cellulose production. On the basis of various studies, bacterial nanocellulose has been suggested as the most promising materials promising biomaterial, displayed far better properties compared to plant cellulose such as higher purity, crystallinity, ultrafine fiber network, nontoxicity, higher water holding capacity (WHC), better thermal and mechanical properties and moldability

into three-dimensional structures [1, 2]. Bacterial nanocellulose (BNC) has been reported to produced by several microbial genera including *Acetobacter*, *Aerobacter*, *Azotobacter*, *Achromobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium*, *Salmonella*, *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Lactobacillus hilgardii* and *Sarcina* [3, 4]. Due to its outstanding properties, BNC has been explored in various filed such as paper and textile industry, biomedical material, pharmaceuticals and food applications [1, 5]. In this article, we have studied the production and physicochemical properties of bacterial nanocellulose by *K.xylinus* LMG1518 in static conditions. Structural characteristics were compared with microcrystalline cellulose (MCC) as reference using FTIR and XRD analysis.

## 2. Methods and Materials

*Komagateibater xylinus* LMG1518 (NCIM 2526) strain was purchased from the NCIM resource center, NCL, Pune, India. The strain was grown in Hestrin-Schramm (HS) medium which contained including glucose (2% w/v), yeast extract (0.5% w/v), peptone (0.5% w/v ), citric acid (0.11 w/v), disodium hydrogen phosphate (0.27 w/v) and after reviving in culture medium and strain was stored in glycerol stock at  $-80^{\circ}\text{C}$  for further usage. Functional groups of samples were analyzed by Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) using ATR mode with 16 scans and 4cm-1 resolution. The morphological investigation was conducted with MIRA3 TESCAN, USA, Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Structural characteristics were analyzed by X-ray Diffraction technique, by Rigaku Ultima IV, Japan, with  $\text{CuK}\alpha$  radiation with a scanning speed of  $4^{\circ}/\text{min}$  from  $5^{\circ}$  to  $50^{\circ}$ .

## 3. Results and discussion

The revived bacterial colonies were transferred to the HS media and kept in an orbital shaker incubator at  $30^{\circ}\text{C}$  and 150 rpm for 24 h. 10% of pre-cultured inoculums was transferred to 100 mL HS medium and incubated for 16 days statically at  $30^{\circ}\text{C}$ . On the 3<sup>rd</sup> day of incubation, BNC membrane was observed on the surface of HS media and got thick with time. After 16 days, the BNC membrane was harvested and rinsed with tap water and kept for boiling for 1 h. After that, the BNC membrane was treated with 0.5 M NaOH for 1 h and again washed with tap water till its neutralization (Figure 1).

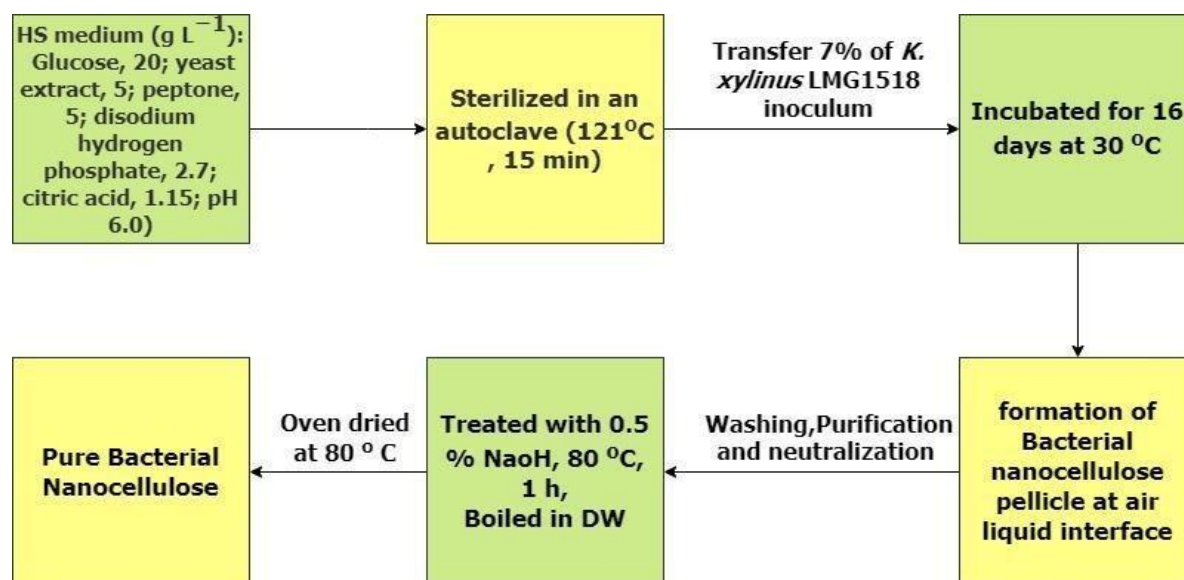


Figure 1 – Schematic presentation of bacterial nanocellulose production by *K. xylinus* LMG 1518

Field emission scanning electron microscopy analyses of cellulose producing bacterium *K. xylinus* LMG 1518 and purified BNC is shown in Figure 2. As shown, rod shape bacteria imbedded in the network of cellulose and a clear cut micrograph of 3-D network with ultrafine fibrils and a reticulated, densely packed structure also observed. [6]

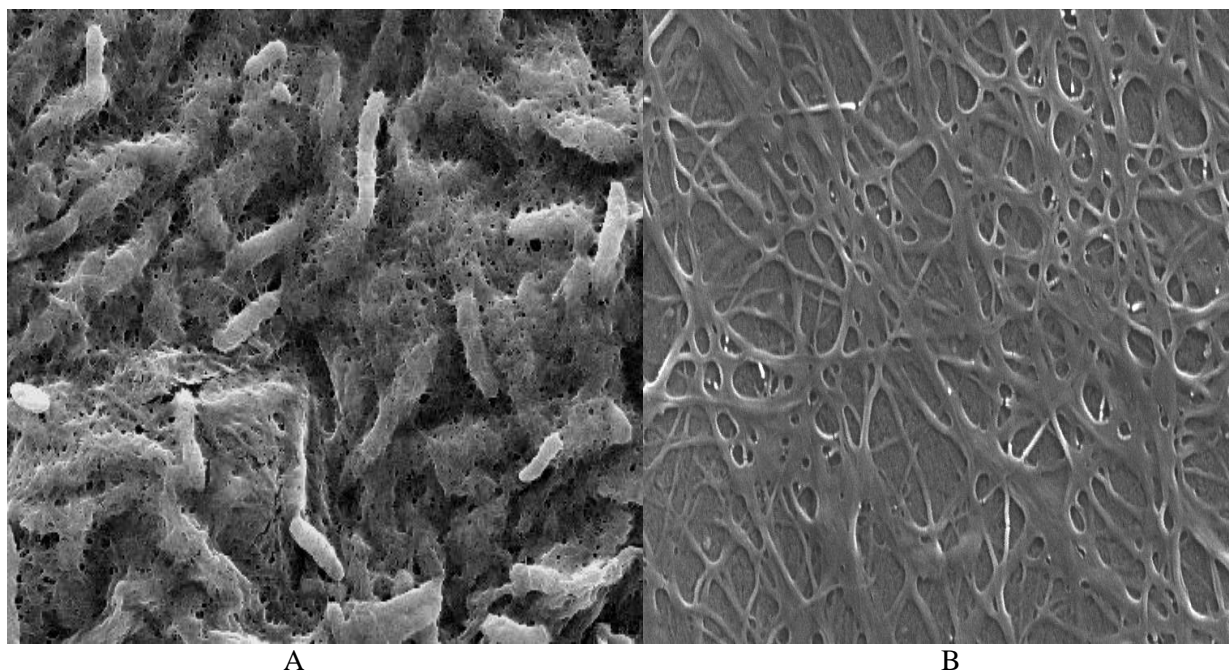


Figure 2 – FE-SEM micrographs (A) Morphology of *K. xylinus* LMG 1518 (B) Bacterial nanocellulose produced by *K. xylinus* LMG 1518

The ATR spectrum of BNC and MCC showed a similar pattern as shown in Figure 2. The band around  $3400\text{ cm}^{-1}$  corresponded to the stretching of O-H in cellulose [7, 8]. The bands at around  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1424\text{ cm}^{-1}$ , and  $1060\text{ cm}^{-1}$  corresponded to the H-O-H bending of absorbed water,  $\text{CH}_2$  scissoring and to C–O–C stretching respectively. [7, 9, 10]

Native cellulose is composed of two distinct allomorphs i.e.  $\text{I}\alpha$  (one chain triclinic) and  $\text{I}\beta$  (two chains monoclinic) [6, 10]. It is evident that bacterial nanocellulose is enriched  $\text{I}\alpha$ , while plant cellulose is rich in  $\text{I}\beta$ . A band at  $750\text{ cm}^{-1}$  correlated to  $\text{I}\alpha$  while the band at  $710\text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\text{I}\beta$  [11, 12]. Proportion of cellulose allomorphs were calculated as the method described by Khan *et al.* (2020) and found that BNC was  $\text{I}\alpha$  (56%), whereas MCC was found to have  $\text{I}\beta$  (61%). The X-ray diffractometry profile of BNC film showed three signature peaks at diffraction angles i.e.,  $14.5^\circ$ ,  $16.6^\circ$ , and  $22.8^\circ$ , and low-intensity peak at  $34.4^\circ$ , whereas MCC had peaks at  $14.6^\circ$ ,  $16.8^\circ$ ,  $22.7^\circ$  and  $34.6^\circ$ , which were the characteristic peaks for cellulose I (Figure 3) [9, 13]. These peaks were attributed to (100), (010), and (110) planes of cellulose  $\text{I}\alpha$  and (110), (110), (200) planes of cellulose  $\text{I}\beta$  and a diffraction peak around at  $34.6^\circ$  corresponded to  $\text{I}\beta$  type cellulose [7]. The crystallinity index of BNC was higher for BNC (90.04%) as compared to MCC (76%). However, the structure of BNC produced by *K. xylinus* LMG 1518 was similar to plant cellulose but the property such as crystallinity was found to be higher as compared to MCC. FTIR structure analysis explained the purity of the BNC as it was free from hemicelluloses, lignin and pectin.

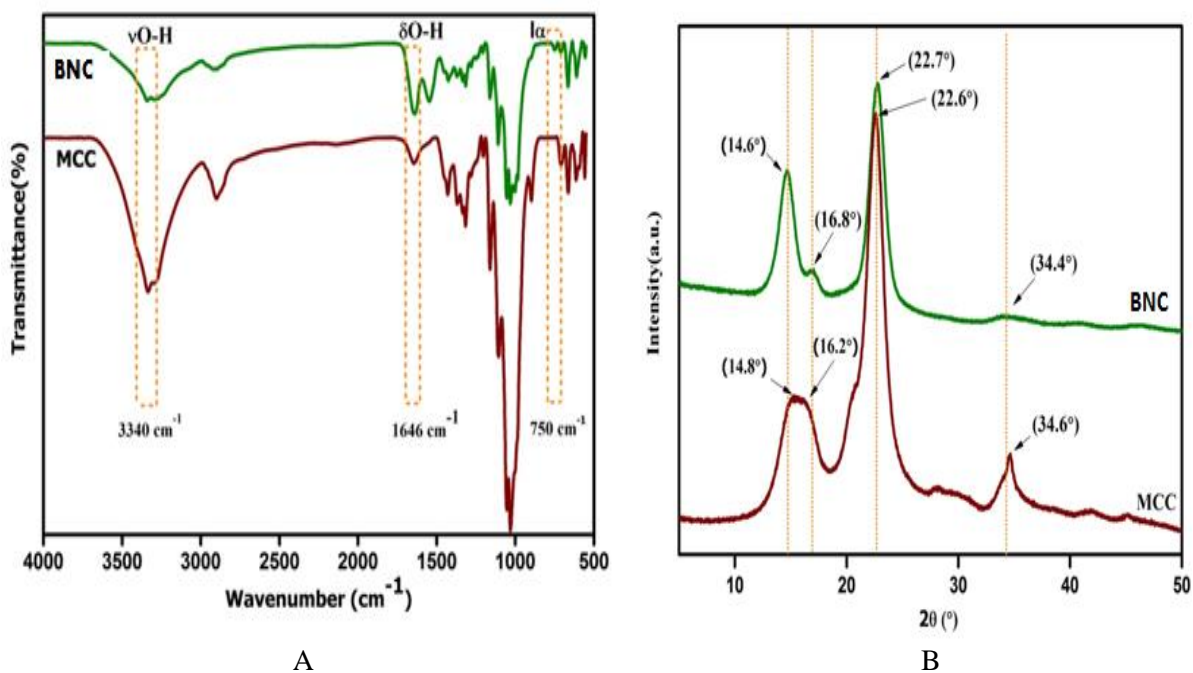


Figure 3 - (A) FTIR spectrum (B) X-ray diffractograms of BNC and MCC

#### 4. Conclusion

In this study, the structure of BNC produced by *K. xylinus* LMG 1518 in static conditions was investigated and compared with microcrystalline cellulose. Bacterial nanocellulose was found to have the ultra-fine network, higher purity and crystallinity index (90.04%). The unique and advanced properties of bacterial nanocellulose over plant cellulose make it an ideal candidate for industrial-scale production and can be used in any field as an alternative to plant cellulose.

#### Acknowledgement

The authors are grateful to Indian Ministry of Human Resource Development for providing financial support and Indian Institute of Technology Roorkee infrastructure to carry out the present work.

#### References

1. Reiniati I., Hrymak A.N., Margaritis A. Recent developments in the production and applications of bacterial cellulose fibers and nanocrystals. *Crit Rev Biotechnol* 2017; 37(4):510-524. doi:10.1080/07388551.2016.1189871.
2. Ullah H., Wahid F., Santos H., polymers TK-C, 2016 undefined. Advances in biomedical and pharmaceutical applications of functional bacterial cellulose-based nanocomposites. *Elsevier*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716305513>. Accessed October 27, 2018.
3. Khan H., Kadam A., Dutt D. Studies on bacterial cellulose produced by a novel strain of *Lactobacillus* genus. *Carbohydr Polym.*, 2020; 229:115513. doi:10.1016/j.carbpol.2019.115513
4. Cacicedo M.L., Castro M.C., Servetas I. et al. Progress in bacterial cellulose matrices for biotechnological applications. *Bioresour Technol.*, 2016; 213:172-180. doi:10.1016/J.BIORTECH.2016.02.071.
5. Portela R., Leal C.R., Almeida P.L., Sobral R.G. Bacterial cellulose: a versatile biopolymer for wound dressing applications. *Microb Biotechnol.*, 2019; 12(4):586-610. doi:10.1111/1751-7915.13392.
6. Dubey S., Sharma R.K., Agarwal P., Singh J., Sinha N., Singh R.P. From rotten grapes to industrial exploitation: *Komagataeibacter europaeus* SGP37, a micro-factory for macroscale

- production of bacterial nanocellulose. *Int J Biol Macromol.*, 2017; 96:52-60. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2016.12.016.
7. Kumar A., Negi Y.S., Choudhary V., Bhardwaj N.K. Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *J Mater Phys Chem.*, 2014; 2(1):1-8. doi:10.12691/JMPC-2-1-1.
  8. de Olyveira G.M., Chanfrau J.E.R., Costa L.M.M. et al. Physical Chemistry Properties Influences in Bacterial Cellulose Biocomposites. *J Bionanoscience.* 2017; 11(6):573-577. doi:10.1166/jbns.2017.1477.
  9. Colom X., Carrillo F. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. *Eur Polym J.*, 2002; 38(11):2225-2230. doi:10.1016/S0014-3057(02)00132-5.
  10. Poletto M., Ornaghi H.L., Zattera A.J. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Mater (Basel, Switzerland)*, 2014; 7(9):6105-6119. doi:10.3390/ma7096105.
  11. Imai T., Sugiyama J. Nanodomains of I<sub>α</sub> and I<sub>β</sub> Cellulose in Algal Microfibrils. *Macromolecules*, 1998; 31(18):6275-6279. doi:10.1021/ma980664h.
  12. Wada M., Okano T. Localization of I<sub>α</sub> and I<sub>β</sub> phases in algal cellulose revealed by acid treatments. *Cellulose*, 2001; 8(3):183-188. doi:10.1023/A:1013196220602.
  13. Wada M., Okano T., Sugiyama J. Allomorphs of native crystalline cellulose I evaluated by two equatorial spacings. *J Wood Sci.*, 2001; 47(2):124-128. doi:10.1007/BF00780560.

**Научное издание**

Материалы

II Международной научно-технической конференции  
молодых учёных и специалистов ЦБП

**СОВРЕМЕННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНАЯ  
ПРОМЫШЛЕННОСТЬ. АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ  
И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ**

**MODERN PULP AND PAPER INDUSTRY.  
CURRENT CHALLENGES AND PROMISING SOLUTIONS**

(Санкт-Петербург, 23 ноября 2020 года)

Том II

Техн. редактор Е.О. Тарновская  
Компьютерная верстка  
К.К. Пензина, Е.В. Проскурина

Темплан 2021 г., поз. 52

---

Подп. в печать 06.07.21. Формат 60x84/16. Бумага тип. №1. Объем 5,4 печ. л.  
5,4 уч.-изд. л. Тираж 20 экз. Изд. № 52.

---

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, СПб.,  
ул. Ивана Черных, 4.