

УДК 677.4;677.55

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН
ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ***

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING CHEMICAL FIBERS
FROM PLANT CELLULOSE-CONTAINING RAW MATERIALS**

Р.Г. САФИН, Д.Б. ПРОСВИРНИКОВ, Н.Ф. ТИМЕРБАЕВ
R.G. SAFIN, D.B. PROSVIRNIKOV, N.F. TIMERBAEV

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
(Kazan National Research Technological University)
E-mail: prosvirnikov_dmi@mail.ru

В статье представлена технология получения химических волокон для текстильной промышленности из растительного целлюлозосодержащего сырья. Представлен экологически чистый способ получения целлюлозы, являющейся исходным сырьем для получения химических волокон. Способ основан на процессе паровзрывной обработки лигноцеллюлозного сырья с последующим выделением целлюлозы из получаемой активированной лигноцеллюлозной массы.

The article presents the technology of obtaining chemical fibers for the textile industry from plant cellulose-containing raw materials. An ecologically clean method for the production of cellulose, which is the raw material for the production

* Представленные в статье результаты получены в рамках выполнения государственного задания "Инициативные научные проекты" по теме № 13.5443.2017/БЧ "Модификация физико-химических свойств древесной биомассы, влияющих на эксплуатационные характеристики создаваемых материалов".

of chemical fibers, is presented. The method is based on the process of steam explosion treatment of lignocellulosic raw materials, followed by isolation of cellulose from the resulting activated lignocellulosic pulp.

Ключевые слова: химические волокна, целлюлозосодержащее сырье, лигноцеллюлозная масса, паровзрывная обработка.

Keywords: chemical fibers, cellulose-containing raw materials, lignocellulose pulp, vapor-blasting treatment.

На сегодняшний день в России производства вискозных волокон и нитей практически исчезли, хотя еще сравнительно недавно по этой продукции мы занимали лидирующее положение в мире. Отсутствие такой востребованной продукции на рынке объясняется устаревшими экологически опасными технологиями ее получения, которые раньше применялись. Так, производство вискозы прекратило свое существование ввиду использования в технологическом процессе концентрированной щелочи, сероуглерода и серной кислоты. По сравнению с Российской Федерацией на Западе, напротив, идет резкое увеличение производства волокон для текстиля по альтернативным экологически-конкурентным технологиям [20], [24], [32], заключающимся в прямом растворении целлюлозы растворителем с возможностью его регенерации. В разрабатываемой технологии предлагается ресурсосберегающий и безвредный способ получения химических волокон, который позволит возобновить в рамках импортозамещения производство такого востребованного продукта, принимая в расчет большую сырьевую базу растительного сырья.

Таким образом, основными рассматриваемыми проблемами являются. 1. Потребность в новом экологически чистом текстильном материале, типа лиоцелл. 2. Увеличенная нагрузка на окружающую среду за счет вредных производств компонентов химического волокна на основе целлюлозы [26], [35]. 3. Образование большого количества целлюлозосодержащих отходов в деревообрабатывающей, деревоперерабатывающей и лесохимической отраслях. 4. Отсутствие комплексного подхода к энерготехнологической переработке целлюлозо-

содержащих отходов в сырье для легкой промышленности [33].

Технология получения химических волокон для текстильной промышленности из растительного целлюлозосодержащего сырья заключается в получении белой древесной целлюлозы экологически безопасным способом с применением паровзрывной активации растительного сырья [34] с последующим прямым растворением целлюлозы в прядильный раствор и получением из него новых химических волокон.

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки для получения химических волокон из растительного сырья, где 1 – реактор для паровзрывной обработки; 2 – емкость для конденсата; 3 – парогенератор; 4 – емкость для варочного раствора; 5 – варочный котел; 6 – емкость для растворителя; 7 – теплообменник; 8 – камера растворения целлюлозы; 9 – бункер загрузки целлюлозы; 10 – труба для подачи прядильного раствора; 11 – камера формирования волокна; 12 – фильера; 13 – камера нагрева воздуха; 14 – штуцер для подачи горячего воздуха; 15 – камера отверждения; 16 – ролики; 17 – катушка с приводом; 18 – щит управления; 19 – электродвигатель.

В отличие от традиционных методов многочасовой варки древесной щепы с концентрированными реагентами [19], [21], [23], [25], способ заключается в том, что древесное сырье подвергается предварительной паровзрывной активации [27...30] в реакторе 1, после чего активированная лигноцеллюлозная масса подвергается ускоренной делигнификации в варочном котле 5. Паровзрывная обработка позволяет сократить время варки с 6, до 1,5 ч, снизить расход реагентов в 2,5 раза и получить ана-

логичную целлюлозу, которая в 3,5 раза дешевле сульфатной целлюлозы с ЦБК и практически не уступает ей по физико-химическим свойствам [31]. После делигнификации в присутствии пероксида водо-

рода целлюлоза растворяется в прямом органическом растворителе (поз. 8). Раствор целлюлозы подвергается экструзии через фильеры 12 в виде тонких струек с одновременной их кристаллизацией в волокна.

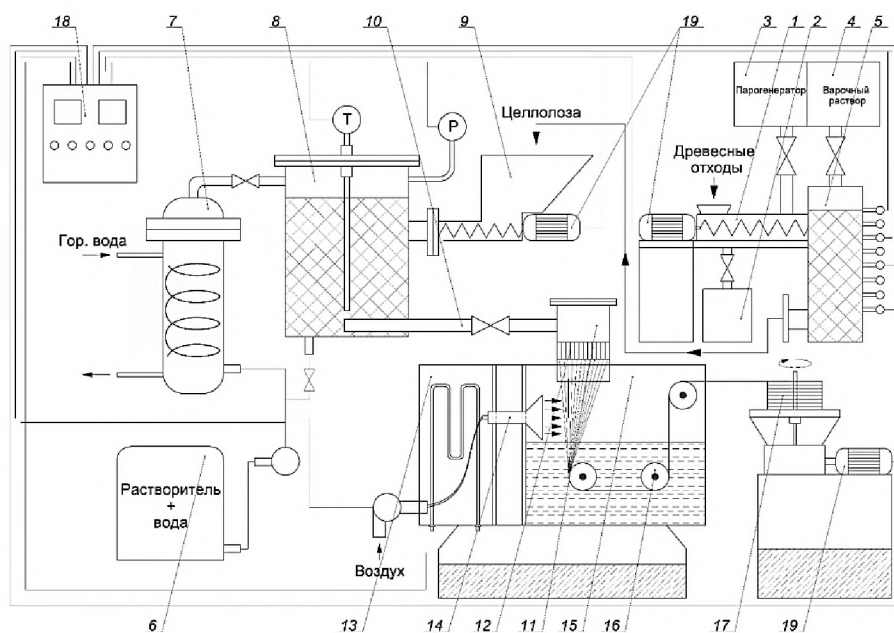


Рис. 1

Получение образцов активированной лигноцеллюлозы паровзрывным методом проводили на той же установке. Насыщенный водяной пар подготавливается в парогенераторе 3 [6]. Через узел загрузки в реактор 1 загружается измельченное и увлажненное древесное сырье любой породы. Реактор герметизируется, и внутрь подается насыщенный водяной пар заданных параметров [7], [18]. Сырье выдерживается при заданных температуре и давлении. При данных условиях лигнин в клеточной стенке переходит в пластичное состояние [4], гемицеллюлозы растворяются до сахаров и частично до фурфурола, аморфная часть целлюлозы также частично гидролизуется. Жидкость в клеточных стенках и порах переходит в перегретое метастабильное состояние [1]. После выдержки сырья подача пара прекращается, сбросной клапан резко открывается. Жидкость внутри частиц мгновенно вскипает [16], [17], давление растягивает частицу изнутри поперек волокон и разрывает ослабленные связи между ними [14], [15]. Волокна отделяются

друг от друга [2], [3], и материал в виде активированной лигноцеллюлозы выстреливается в варочный котел 5. В экспериментах использовалась преимущественно древесина хвойных пород (сосна, ель), которая предварительно измельчалась до размера частиц $1 \times 10 \times 15$, дополнительно увлажнялась водой (до абсолютной влажности более 100%) и подвергалась паровзрывной обработке при температурах насыщенного водяного пара 130, 160, 190, 220°C и времени обработки 5, 10, 15, 20 мин на установке, описанной выше.

Величину удельной поверхности полученной взорванной активированной лигноцеллюлозы определяли по методу Брюнера-Эммета - Теллера (ВЕТ). Измерения проводили на анализаторе удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота NOVA 1200e. Образец исследуемого материала предварительно очищался путем продувки в динамической газовой атмосфере.

Среднюю длину волокна взорванной активированной лигноцеллюлозы, а также

средний размер частиц полученных образцов определяли микроскопическим методом путем замеров длин частиц на микрофотографиях и построения статистического распределения по размерам частиц.

Для определения скорости диффузионной пропитки и вычисления коэффициентов диффузии применялась методика темпа регулярного режима влагопереноса [12].

Перед паровзрывной обработкой образцы опилок были подвергнуты химическому анализу на количественное содержание основных компонентов. После паровзрывной обработки также определялся состав образцов активированной лигноцеллюлозы. Содержание α -целлюлозы определяли хлоритным методом (аппарат для хлорирования древесины стандарта TAPPI T 9 m), содержание лигнина – серно-кислым методом, смолы и жиры экстрагировались спирто-толуольной смесью в аппарате Сокслета, содержание легко- и трудногидролизуемых полисахаридов проводили в соответствии с методикой Шорля.

На рис. 2 представлена микрофотография древесной частицы активированной лигноцеллюлозы после паровзрывной обработки (увеличение $\times 120$).



Рис. 2

Для образцов, полученных при разных температурах, был определен компонентный состав активированной лигноцеллюлозы (рис. 3 – компонентный состав активированной лигноцеллюлозы, в % от а.с.д.: 1 – α -целлюлоза, 2 – лигнин, 3 – гемицеллюлозы, 4 – экстрактивные вещества). Анализ компонентного состава активированной лигноцеллюлозы показал тенденцию снижения количества остаточных гемицеллюлоз в древесине сосны при повышении температуры обработки. Содержание целлюлозы ввиду трудной гидролизваемости ее

структуры практически не изменяется при увеличении температуры обработки.

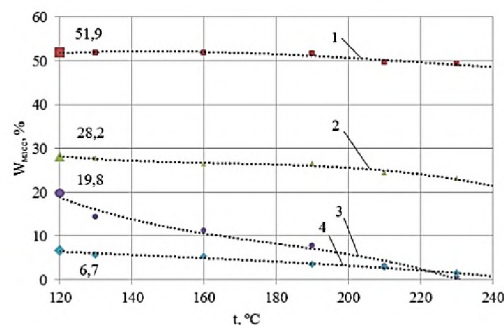


Рис. 3

Содержание остаточного лигнина снижается в диапазоне температур 120...160°C и с дальнейшим увеличением температуры изменяется незначительно. Такое поведение лигнина объясняется тем, что при автогидролизе лигноуглеводного комплекса происходят различные реакции лигнина – деструкция на низкомолекулярные фрагменты [8], конденсация этих фрагментов как между собой [9], так и с продуктами распада полисахаридов гемицеллюлоз, которыми являются моно- и олигосахара [11], фурфурол. Содержание экстрактивных веществ, как видно из рисунков, также изменяется незначительно.

У всех образцов взорванной и промытой активированной лигноцеллюлозы, полученных при различной температуре, была определена средняя длина волокон (рис. 4 – определение длины волокна активированной лигноцеллюлозы по микрофотографиям (увеличение $\times 120$)) с целью установления влияния режимов паровзрывной обработки на изменение линейных размеров частиц. Для сравнения на рис. 5 представлены усредненные длины волокон хлопковой (ХЦ), сульфатной (СЦ) и целлюлозы, выделенной из активированной лигноцеллюлозы (АЛЦ), мкм.

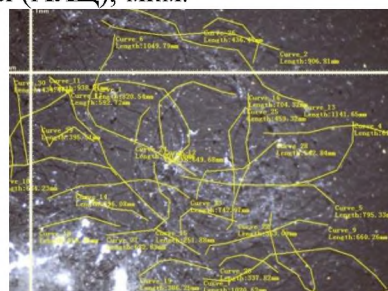


Рис. 4

Микроскопический анализ показал, что длина волокон активированной лигноцеллюлозы (АЛЦ) практически не зависит от температуры предварительной паровзрывной обработки.

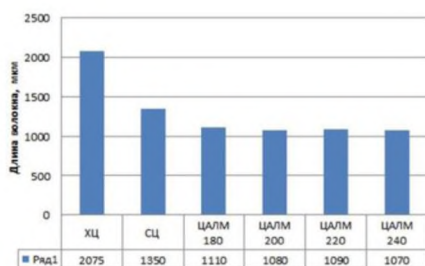


Рис. 5

Это объясняется тем, что при паровзрывной обработке преимущественно подвергаются гидролизу поперечные связи между структурными единицами древесных частиц (между волокнами и частично между фибриллами). Соответственно длина волокон не изменяется.

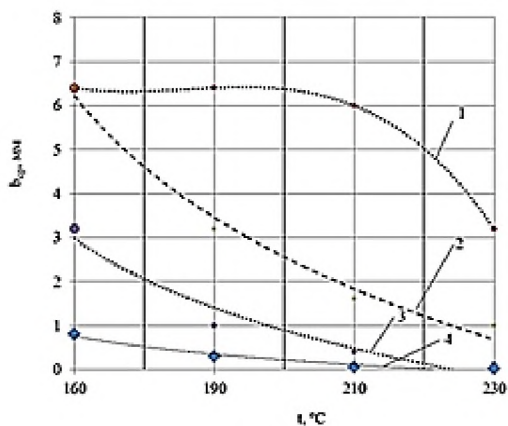


Рис. 6

Аналогично у всех образцов взорванной и промытой активированной лигноцеллюлозы, полученных при различной температуре, был определен средний поперечный размер получившихся частиц в зависимости от температуры паровзрывной обработки и времени декомпрессии реактора (рис. 6 – влияние температуры обработки и времени декомпрессии на конечный средний размер частиц: 1 – 1,4 с; 2 – 1 с; 3 – 0,6 с; 4 – 0,2 с).

Также у всех полученных образцов взорванной и промытой активированной лигноцеллюлозы была определена удельная поверхность по методу БЭТ (рис. 7 – влияние

величины перепада давления и времени декомпрессии на удельную поверхность). Данные анализа использовали при решении математической модели [10], [13].

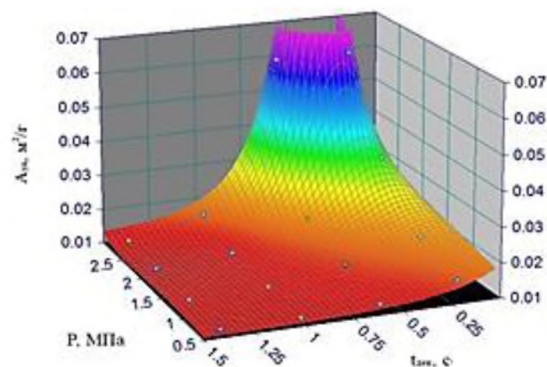


Рис. 7

По графику на рис. 6 и 7 можно судить о влиянии температуры обработки (следовательно, и предела прочности материала перед разрушением) на средний размер получаемой частицы активированной лигноцеллюлозы и среднюю удельную поверхность материала. Скорость декомпрессии, то есть условие образования перепада давления (растягивающей силы) играет также важную роль в образовании новой удельной поверхности. Как видно из рисунков, с уменьшением времени декомпрессии конечный размер частицы после разрыва стремительно уменьшается, и, следовательно, увеличивается удельная поверхность материала.

После получения объективных данных об удельной поверхности активированной лигноцеллюлозы образцы были подвергнуты пропитке в сульфатном и сульфитном щелоках в течение 60 мин с целью изучения влияния удельной поверхности и типа варочного раствора на скорость естественной пропитки. Результаты экспериментов представлены на рис. 8 (скорость пропитки активированной лигноцеллюлозы (АЦ) и сосновой щепы (СЩ) в щелоке (49 г/л), $t = 60^\circ$: 1 – АЦ при сульфатной варке, 2 – АЦ при сульфитной варке, 3 – СЩ при сульфатной варке, 4 – СЩ при сульфитной варке) и на рис. 9 (коэффициент диффузии активных компонентов щелока в частицу активированной лигноцеллюлозы с различной удельной поверхностью: 1 – сульфатный

щелок (110°C), 2 – сульфитный щелок (110°C), 3 – сульфатный щелок (60°C), 4 – сульфитный щелок (60°C).

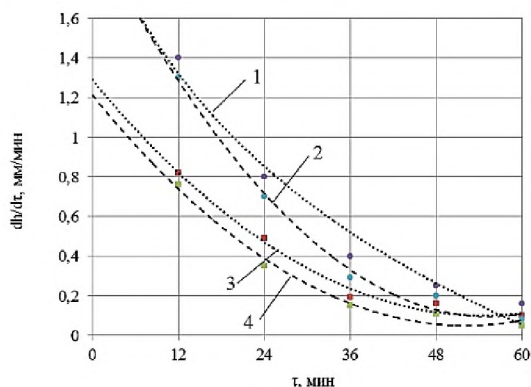


Рис. 8

Как видно из рис. 8, скорость естественной пропитки для активированной лигноцеллюлозы снижается по времени, что обусловлено капиллярным потенциалом.

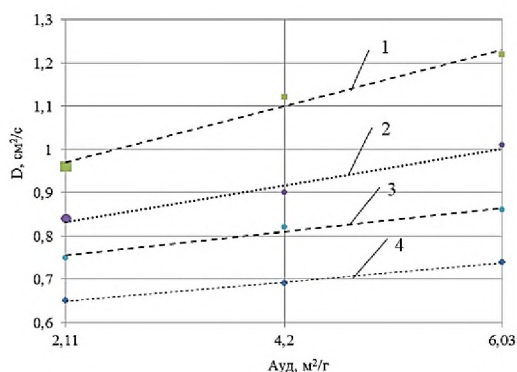


Рис. 9

Величина скорости пропитки АЛЦ практически на 80% возрастает по сравнению со скоростью пропитки технологической щепы, что объясняется высокоразвитой удельной поверхностью материала после паровзрывной активации. Из приведенных данных можно увидеть (рис. 9), что величина удельной поверхности активированной лигноцеллюлозы существенно влияет на коэффициент диффузии наряду с типом щелока и температурой пропитки, что доказывает эффективность паровзрывной обработки древесины перед ее последующей делигнификацией с целью получения целлюлозы.

Более высокие значения скорости диффузии для более высокой удельной поверх-

ности объясняются не только самой удельной поверхностью, образованной за счет механического взрывного разволокнения, но и тем, что при повышенных температурах предварительной паровзрывной активации меняется еще и структура клеточной стенки древесины, сопровождаемая деструкцией лигнина и полисахаридов гемицеллюлоз, что на микроуровне существенно сказывается на процессах диффузии.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведения паровзрывной обработки возможно получить активированную лигноцеллюлозу и жидкие компоненты. Целлюлозосодержащие продукты (лигноцеллюлозное волокно) являются исходным сырьем для дальнейшей комплексной переработки, позволяющей в конечном итоге получить химические волокна с новыми эксплуатационными свойствами для текстильной промышленности. Также успешно данный материал может быть использован при получении порошковых микрокристаллических целлюлоз.

REFERENCES

1. Prosvirnikov D.B., Baigildeeva E.I., Sadrtidinov A.R. and Fomin A.A. Modelling heat and mass transfer processes in capillary-porous materials at their grinding by pressure release // Proceedings of 2017 International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing, ICIEAM 2017.
2. Fomin A.A. Limiting product surface and its use in profile milling design operations. Solid State Phenomena. – 265, 2017. P. 672...678.
3. Gusev V.G., Fomin A.A. Multidimensional Model of Surface Waviness Treated by Shaping Cutter // Procedia Engineering. – 206, 2017. P.286...292.
4. Anisimova I.V., Gortyshov Y.F. & Ignat'ev V.N. Russ. Aeronaut. – 59, 2016. P. 414.
5. Popov I.A. et al. Cooling systems for electronic devices based on the ribbed heat pipe // Russian Aeronautics (Iz VUZ). – 58.3, 2015. P. 309...314.
6. Safin R., Barcik S., Tuntsev D., Safin R. & Hismatov R. A mathematical model of thermal decomposition of wood in conditions of fluidized bed. Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen res Publica Slovaca. – 58.2, 2016. P. 141...148.
7. Yang L., Rong H. & He Y.J. Of Materi Eng and Perform. – 23.2, 2014. P. 429...438.

8. Gujjala L.K., Bandyopadhyay T.K. & Banerjee R. Kinetic modelling of laccase mediated delignification of *Lantana camara* // *Bioresource technology*. – 212, 2016. P.47...54.
9. Dagnino E.P. et al. Optimization of the soda-ethanol delignification stage for a rice husk biorefinery // *Industrial Crops and Products*. – 97, 2017. P. 156...165.
10. Lashkov V.A. et al. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 124, 2016.
11. Dutta S.K., Halder G. & Mandal M.K. Modeling and optimization of bi-directional delignification of rice straw for production of bio-fuel feedstock using central composite design approach // *Energy*. – 71, 2014. P. 579...587.
12. Qing Qing et al. A combined sodium phosphate and sodium sulfide pretreatment for enhanced enzymatic digestibility and delignification of corn stover // *Bioresource Technology*. – 218, 2016. P.209...216.
13. Prosvirnikov D.B. et al. Modeling of delignification process of activated wood and equipment for its implementation // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 221.1, 2017.
14. Karimi M., Esfandiari R. & Biria D. Simultaneous delignification and saccharification of rice straw as a lignocellulosic biomass by immobilized *Trichoderma viride* sp. to enhance enzymatic sugar production // *Renewable Energy* – 104, 2017. P. 88...95.
15. Prathyusha N. et al. Modelling of pretreatment and saccharification with different feedstocks and kinetic modeling of sorghum saccharification // *Bioresource technology*. – 221, 2016. P. 550...559.
16. Timerbaev N.F. et al. Application of software solutions for modeling and analysis of parameters of belt drive in engineering // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 87.8, 2017.
17. Sychevskii V.A. Drying of colloidal capillary-porous materials // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 85, 2015. P. 740...749.
18. Timerbaev N.F., Ziatdinova D.F., Safin R.G. and Sadrtidinov A.R. Gas purification system modeling in fatty acids removing from soapstock // *Proceedings of 2017 International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing*. – ICIEAM 2017.
19. Susilo J. & Bennington C.P.J. Modelling kappa number and pulp viscosity in industrial oxygen delignification systems // *Chemical Engineering Research and Design*. – 85.6, 2007. P. 872...881.
20. Tuntsev D.V. et al. The mathematical model of fast pyrolysis of wood waste // *Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems*. – MEACS, 2015.
21. Salmi T., Wärn J., Mikkola J.P. & Rönholm M. Modelling and simulation of porous, reactive particles in liquids: delignification of wood // *Computer Aided Chemical Engineering*. – 20, 2005. P 325...330.
22. Timerbaev N.F., Sadrtidinov A.R. and Safin R.G. Software systems application for shafts strength analysis in mechanical engineering // *Procedia Engineering*. – 206, 2017. P. 1376...1381.
23. Vega A., Bao M. & Lamas J. Application of factorial design to the modelling of organosolv delignification of *Miscanthus sinensis* (elephant grass) with phenol and dilute acid solutions // *Bioresource technology*. – 61.1, 1997. P. 1...7.
24. Sadrtidinov A.R. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 124, 2016.
25. Kumar R., Hu F., Hubbell C.A., Ragauskas A.J. & Wyman C.E. Comparison of laboratory delignification methods, their selectivity, and impacts on physicochemical characteristics of cellulosic biomass // *Bioresource technology*. – 130, 2013. P. 372...381.
26. Gusev V.G., Fomin A.A. and Sadrtidinov A.R. Dynamics of Stock Removal in Profile Milling Process by Shaped Tool // *Procedia Engineering*. – 206, 2017. P.279...285.
27. Rocha G.J.M. et al. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production // *Industrial Crops and Products*. – 35.1, 2012. P. 274...279.
28. Prosvirnikov D.B. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 221, 2017.
29. Marton G. et al. Modelling of biomass fractionation by prehydrolysis-delignification // *Chemical engineering science*. – 43.8, 1988. P. 1807...1812.
30. Huron M., Hudebine D., Ferreira N.L. & Lachenal D. Impact of delignification on the morphology and the reactivity of steam exploded wheat straw // *Industrial Crops and Products*. – 79, 2016. P.104...109.
31. Safin R.G. et al. Technology of Wood Waste Processing to Obtain Construction Material // *Solid State Phenomena*. – 265, 2017. P. 245...249.
32. Stepanov V.V. et al. Composite Material for Railroad Tie // *Solid State Phenomena*. – 265, 2017. P.587...591.
33. Hubbell C.A. & Ragauskas A.J. Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization // *Bioresource Technology*. – 101.19, 2010. P. 7410...7415.
34. Popov I.A., Shchelchikov A.V., Gortyshov Y.F. et al. *High Temp*. – 55.4, 2017. P. 524.
35. Pinto P.C. et al. Kraft delignification of energy crops in view of pulp production and lignin valorization // *Industrial Crops and Products*. – 71, 2015. P.153...162.

Рекомендована кафедрой переработки древесных материалов. Поступила 30.04.18.