

*На правах рукописи*

Казымов Дмитрий Сергеевич

ПОЛУЧЕНИЕ ХТММ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКИ

Специальность 05.21.03 –Технология и оборудование химической  
переработки биомассы дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург, 2019

Работа выполнена на кафедре «Технологии целлюлозы и композиционных материалов» ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

**Научный руководитель:** **Аким Эдуард Львович**  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозы и композитных материалов Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

**Официальные оппоненты:** **Леонович Адольф Ануфриевич**  
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»

**Севастьянова Юлия Вениаминовна**  
кандидат технических наук, доцент, директор инновационно-технологического центра ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В.Ломоносова»

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Защита диссертации состоится «18» декабря 2019 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.08 при ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4., <http://sutd.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, представившего отзыв (п. 28 положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан: «    » \_\_\_\_\_ 2019 года.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.т.н.

Махотина Людмила Герцевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Рациональное использование природных ресурсов и снижение основных производственных затрат сейчас являются основными направлениями развития целлюлозно-бумажной промышленности России. Получение полуфабрикатов высокого выхода, таких как термомеханическая (ТММ) и химико-термомеханическая (ХТММ) масса, дает возможность получить высокий выход конечной продукции до 95% из единицы массы древесины и иметь достаточно высокую добавленную стоимость.

В Российской Федерации около 40% лесных площадей заняты лиственницей. Воспроизводительные лиственничные древостои произрастают в южных районах Восточной Сибири и Дальнего Востока, где расположены действующие и реконструируемые деревообрабатывающие предприятия. Поэтому использование древесины лиственницы в производстве волокнистых полуфабрикатов, и в том числе полуфабрикатов высокого выхода, является актуальной задачей на данный момент.

Среди распространенных хвойных пород лиственница имеет максимальный объем поздней древесины, сформированной толстостенными трахеидами, достигающей 40–50% (для сравнения: у сосны объем трахеид древесины не превышает 30%). С одной стороны, известно, что повышенное содержание толстостенных трахеид в древесине требует повышенного расхода энергии при ее размоле. Данный факт ставит под сомнение целесообразность использования лиственницы при производстве полуфабрикатов высокого выхода. Однако сегодня ведущие мировые предприятия целлюлозно-бумажной промышленности ведут многочисленные исследования в поисках методов снижения энергетических затрат при производстве ТММ и ХТММ. Одним из таких методов является использование биотехнологий, а именно предварительная ферментативная обработка древесины. Данный метод уже успешно применяется некоторыми зарубежными производителями, которые перерабатывают еловый баланс.

В связи с этим исследование древесины лиственницы и ее биохимической модификации актуально как с практической, так и с научной точки зрения.

Работа выполнена как часть комплексных исследований в рамках проекта «Лиственница» совместно с ОАО «Группа Илим» в г. Братске.

**Цель работы** – изучение особенностей использования древесины лиственницы при производстве химико-термомеханической массы, выявление проблем, возникающих при переработке лиственничной древесины, и поиск путей их решений. Оценка возможности внедрения методов биотехнологии в существующие технологические схемы производства ХТММ.

Для достижения поставленной цели представлялось необходимым решить следующие задачи:

1. Проанализировать возможность производства ХТММ из древесины лиственницы.

2. Отработать лабораторный метод получения ХТММ, соответствующий всем ступеням производственного технологического процесса получения ХТММ.
3. Провести подбор оптимальных режимов получения ХТММ из древесины лиственницы и определить основные расходы химикатов.
4. Определить влияние предварительной экстракции древесины лиственницы на физико-механические и оптические свойства полученной ХТММ.
5. Определить перспективные классы ферментов, которые целесообразно использовать для снижения энергопотребления при производстве ХТММ, а также оценить их влияние на основные свойства полученной ХТММ.

**Научная новизна исследования.** Установлено влияние технологических режимов и расхода химикатов при производстве ХТММ из древесины лиственницы на ее физико-механические и оптические свойства. Определено влияние предварительной экстракции древесины лиственницы на снижение энергопотребления при размол и свойства получаемой массы. Проанализировано влияние различных ферментных препаратов на возможность их применения в процессах получения ХТММ из лиственницы. Проведена оценка зависимости энергопотребления от дозировок и условий обработки древесины ферментами. Показано, что проведение предварительной экстракции древесины лиственницы позволяет снизить удельный расход энергии на размол и повысить качество ХТММ. Использование ферментативной обработки в процессе получения ХТММ показало тенденцию к снижению энергозатрат и улучшению механических свойств получаемой массы.

**Практическая значимость работы.** Разработаны практические рекомендации по использованию и дозировкам химикатов в технологическом цикле производства ХТММ из древесины лиственницы. Это позволит оптимизировать процесс получения ХТММ, снизить основные производственные затраты без ущерба для качества продукции и комплексно использовать всю биомассу древесины лиственницы.

**Степень достоверности результатов** исследований обеспечена многократным проведением экспериментов с использованием современного оборудования, поверенных средств измерений и обработкой результатов методами математической статистики.

**Методы исследования.** ХТММ получали с использованием лабораторного оборудования, моделирующего промышленные процессы производства ХТММ. Изучение свойств древесины лиственницы и ХТММ проводили с использованием совокупности современных методов исследования: физико-механических испытаний, оптической и электронной микроскопии и др.

**Апробация работы.** Основные научные положения работы докладывались на международных конференциях: «Pap-For», СПб, 2014; «IV Петербургский форум упаковки», СПб, 2010; «Биотехнологии в химико-лесном комплексе», Архангельск, САФУ, 2014.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Системный анализ влияния различных технологических режимов и расхода химикатов при получении ХТММ из древесины лиственницы на эффективность процесса и качество полуфабриката.
2. Результаты исследований определения взаимосвязи между физико-механическими и оптическими свойствами ХТММ из древесины лиственницы и процессом получения ХТММ с применением ферментативной обработки.
3. Научно-обоснованные рекомендации по оптимизации технологического цикла получения ХТММ на основе лиственничной древесины.
4. Пути снижения удельного расхода энергии при получении ХТММ из древесины лиственницы.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ.  
**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, библиографического списка и приложений; изложена на 147 страницах, содержит 82 рисунка, 14 таблиц, библиографический список включает 130 наименований.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В введении** приводится обоснование актуальности выбранной темы, а также положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлены общие сведения по морфологическому строению и химическому составу древесины лиственницы, а также проведено сравнение лиственничной древесины с другими хвойными породами, широко применяемыми при производстве ХТММ. Дается принципиальное описание технологического процесса производства ХТММ, а также основные положения теории размола, как одного из наиболее важных этапов производства механической массы. В данной главе приводится обзор ферментов, общая их характеристика и классификация, а также обзор основных классов ферментов, активных в отношении химических компонентов древесины. Наряду с этим, представлен анализ литературных данных по использованию ферментных препаратов в целлюлозно-бумажной промышленности и отмечены перспективы методов биотехнологии в вопросах снижения энергетических затрат на производство полуфабрикатов высокого выхода.

**Во второй главе** формулируется задача и цели исследования. На основе системного анализа определены «узкие места» технологии производства ХТММ и установлены этапы ферментативной обработки при получении ХТММ.

**В третьей главе** приводится описание объектов и методик исследований. В качестве объекта исследования использовались свежие спилы древесины лиственницы, отобранные на ОАО «Группа Илим» (Братский ЛПК), и лабораторная щепка.

**В четвертой главе** представлено описание проведенных исследований и анализ полученных результатов.

На первом этапе было проанализировано влияние различных режимов получения ХТММ из древесины лиственницы на удельный расход энергии при размоле и на основные физико-механические показатели получаемого полуфабриката. Отмечено, что повышение расхода  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и повышение температуры пропиточного раствора позволяет повысить механические свойства массы (рисунки 1 – 2). Однако чрезмерное повышение расхода сульфита, вероятно, повлечет за собой повышенную нагрузку на очистные сооружения, а увеличение температуры процесса ухудшит экономическую эффективность процесса за счет дополнительных затрат на нагрев. Тем самым за оптимальный расход была принята дозировка сульфита натрия в 50 кг/т, а температура процесса выбрана  $135^\circ\text{C}$ .

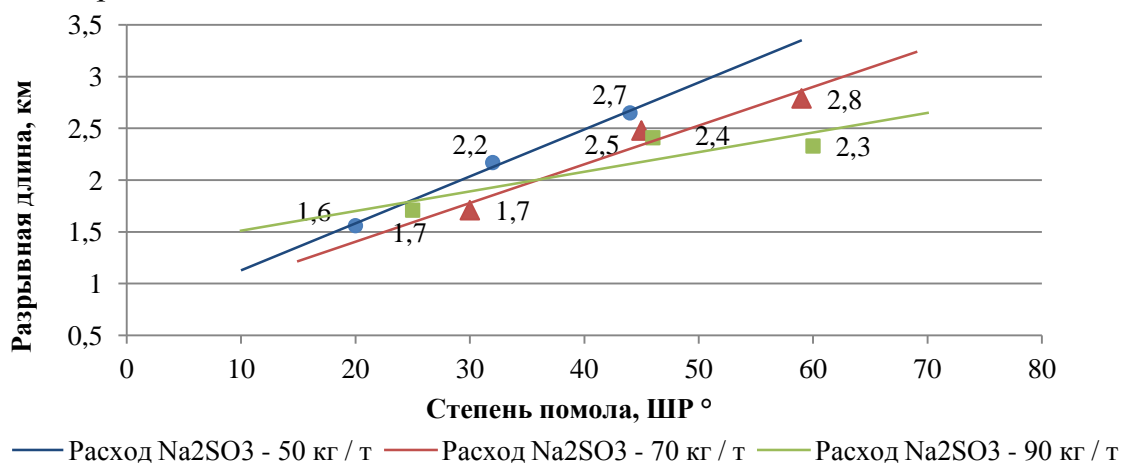


Рисунок 1 – Влияние расхода  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  на физико-механические показатели ХТММ

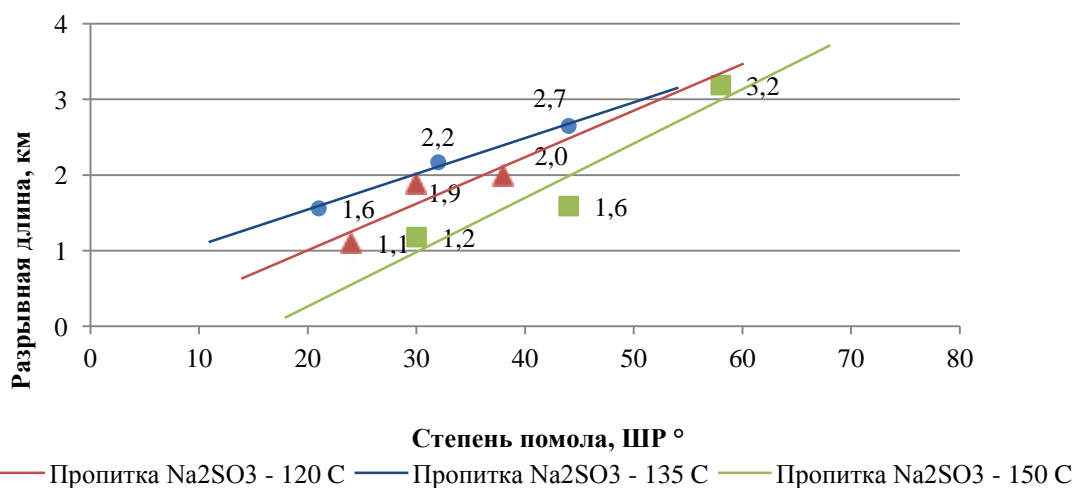


Рисунок 2 – Влияние температуры раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  на разрывную длину ХТММ из древесины лиственницы

Учитывая специфический химический состав древесины лиственницы, а именно наличие большого количества экстрактивных веществ, в работе было проанализировано влияние предварительной экстракции на дальнейший размол обработанной щепы и на свойства получаемой массы.

Полученные результаты показывают, что предварительная экстракция в течение одного часа практически не влияет на удельный расход энергии при размоле, но

дальнейшее увеличение времени экстракции позволяет снизить затраты энергии более чем на 50% (рисунок 3). Это может быть связано с тем, что благодаря предварительному извлечению экстрактивных веществ из древесины снижается прочность связывания волокон между собой, что в свою очередь и приводит к снижению УРЭ.

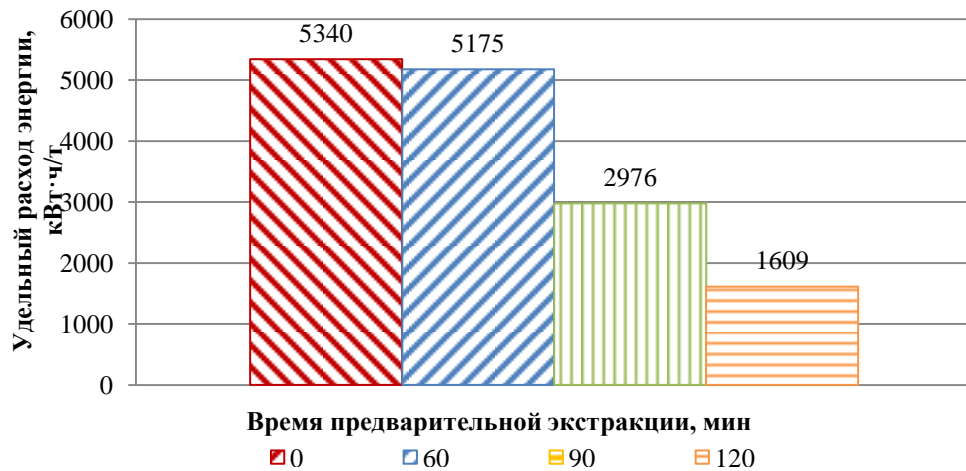


Рисунок 3 – Влияние предварительной экстракции на удельный расход энергии при размоле

Однако столь длительная предварительная экстракция в свою очередь оказывает очень отрицательное влияние на механические свойства массы, а именно почти вдвое сокращает показатель разрывной длины волокна (рисунок 4).

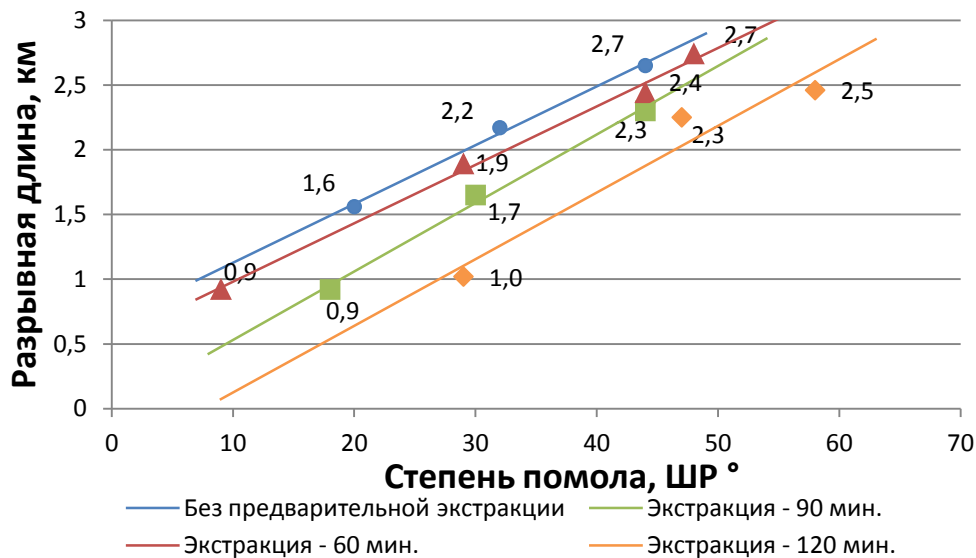


Рисунок 4 – Влияние предварительной экстракции на разрывную длину ХТММ

Помимо этого, введение предварительной экстракций в технологический режим производства ХТММ влечет за собой образование большого количества побочного продукта в виде водного экстракта, который необходимо отдельно перерабатывать до удобного для реализации состояния либо утилизировать по средствам очистных сооружений предприятия, что, вероятнее всего, повлечет за собой дополнительные

инвестиции в модернизацию очистных сооружений. Тем самым предварительная экстракция не была выбрана в качестве основного способа улучшения качества ХТММ из древесины лиственницы.

Основываясь на анализе результатов влияния различных режимов получения ХТММ из древесины лиственницы на ее свойства, была предложена схема с добавлением ферментативной обработки на разных этапах процесса, представленная на рисунке 5.

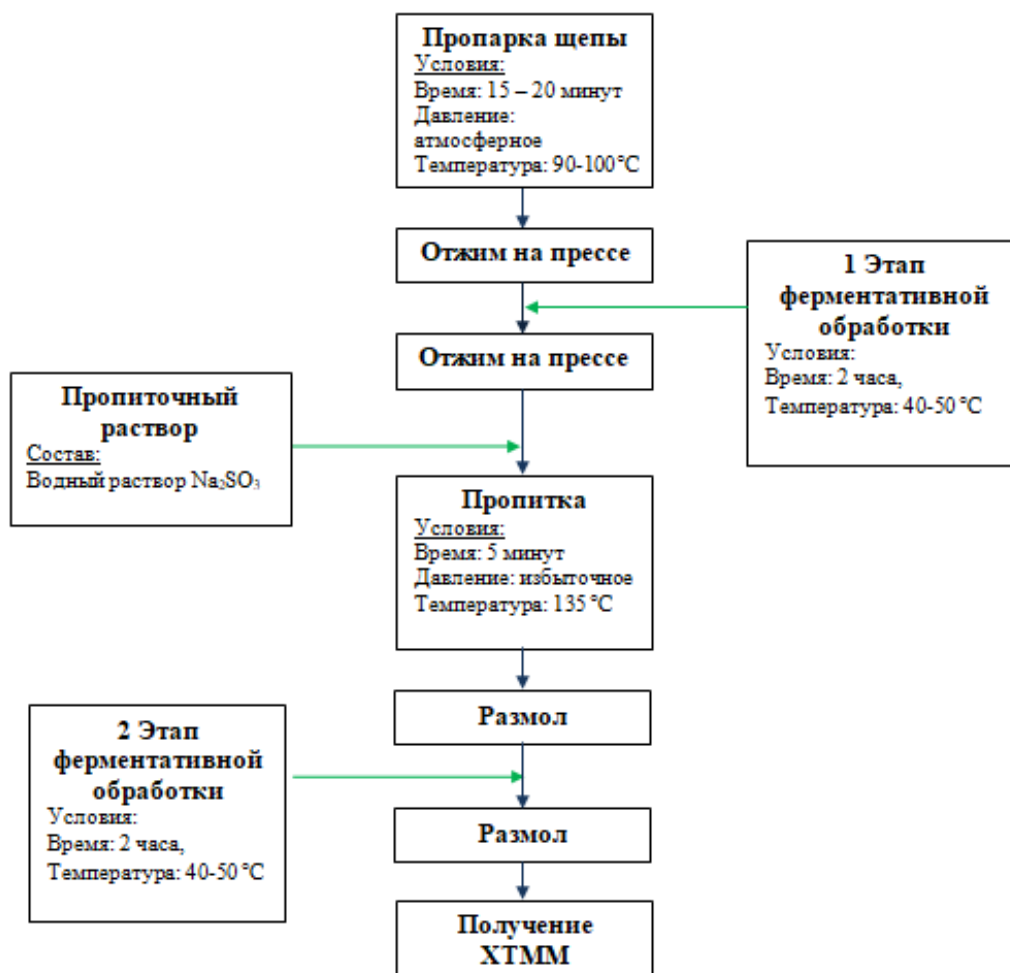


Рисунок 5 – Модифицированная технологическая схема процесса получения ХТММ с ферментативной обработкой

Первый этап обработки проводился на стадии подготовки щепы к размолу перед пропиткой основным раствором сульфита натрия. Тем самым были определены ферментные препараты, оказывающие наибольшее воздействие на снижение энергопотребления при размоле и на физико-механические свойства массы. Наилучшие результаты по изменению энергопотребления показали липазные препараты Resinase HT и Resinase A2X, позволившие снизить значения УРЭ на 40% и 28% соответственно (рисунок 6).



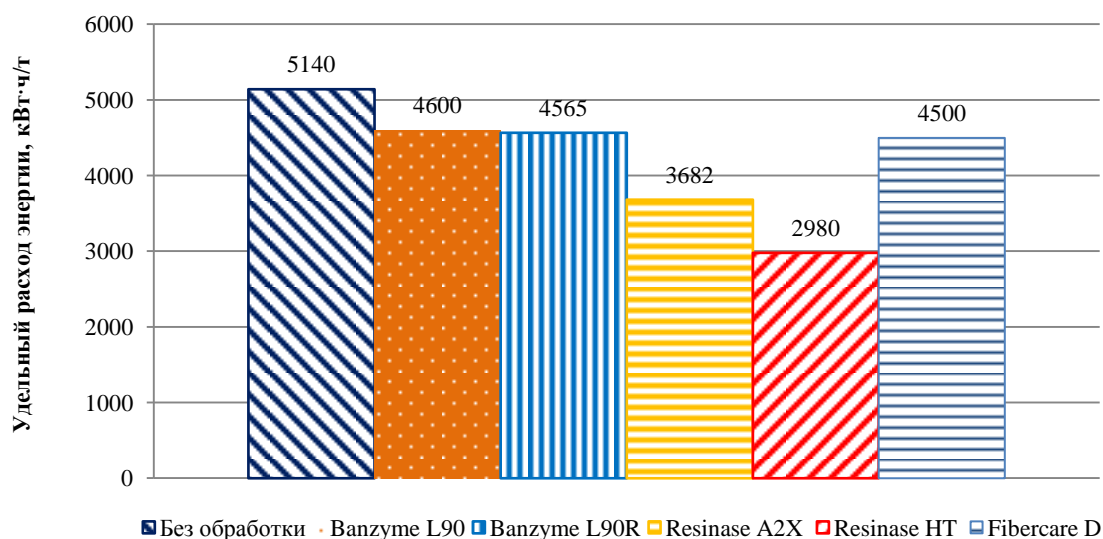


Рисунок 6 – Затраты энергии в кВт·ч/т а.с.в. на размол образцов лиственничной щепы, предварительно обработанной ферментными препаратами

Одновременно со снижением затрат энергии на размол данные ферментные препараты оказали положительное влияние на выход химико-термомеханической массы, увеличив его практически на 20% в сравнении с контрольным образцом, что представлено на рисунке 7.

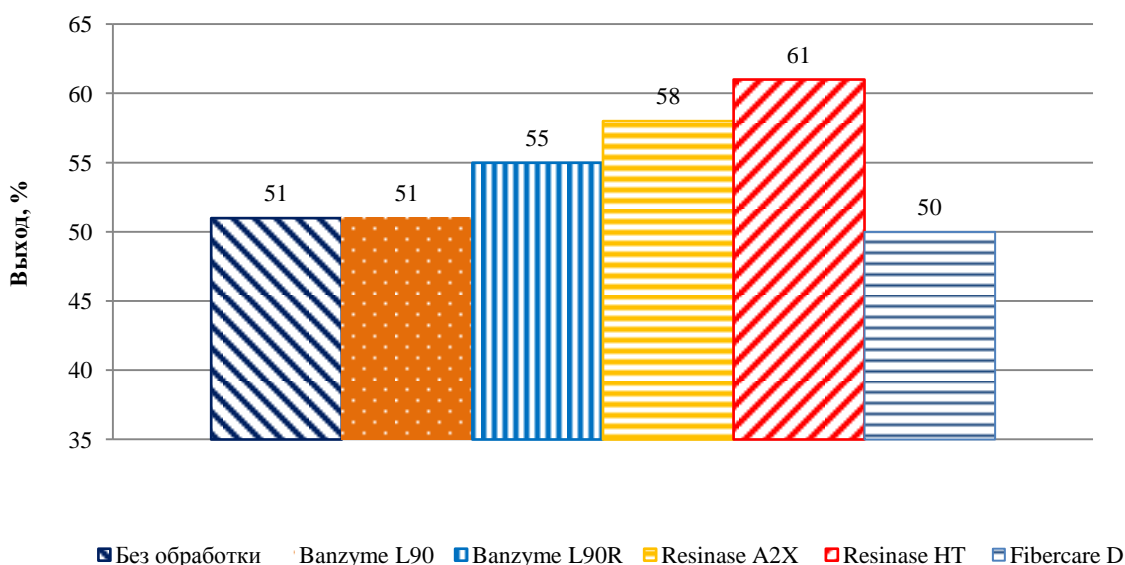


Рисунок 7 – Процентный выход ХТММ при обработке щепы различными ферментными препаратами

Также хорошие результаты были отмечены при обработке целлюлазным ферментным препаратом Banzyme L90R, позволившем улучшить физико-механические показатели полученного волокна, а именно повысить разрывную длину практически вдвое в сравнении с контрольным образцом (рисунок 8).

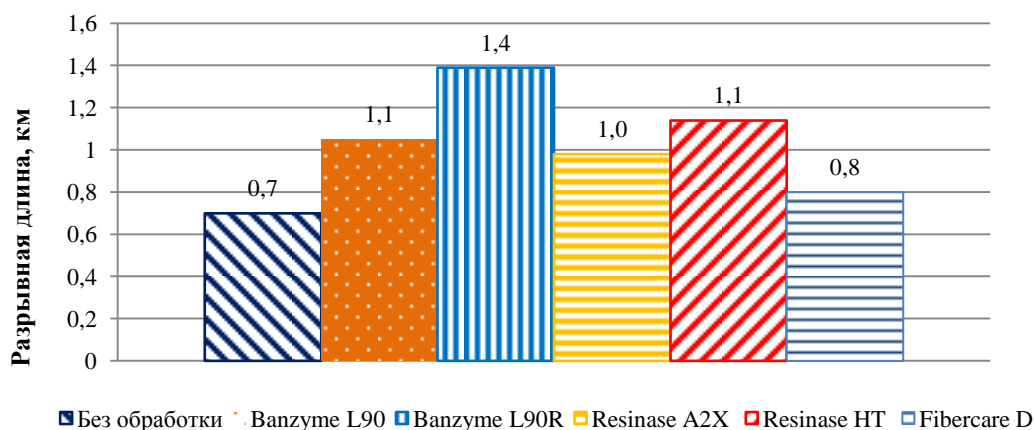


Рисунок 8 – Влияние ферментативной обработки на физико-механические показатели ХТММ

Тем самым для дальнейшего анализа были выбраны 3 ферментных препарата как наиболее эффективные на первом этапе обработки лиственничной щепы.

Второй этап обработки ферментными препаратами проводился на размолотых волокнах химико-термомеханической массы из древесины лиственницы, полученной согласно представленной схеме на рисунке 5. Было проведено несколько серий экспериментов с дозировкой ферментов 3 и 5 кг/т. После чего были построены кривые размола и проанализированы основные физико-механические свойства полученной массы (рисунок 9).

При обработке волокон ХТММ из древесины лиственницы наибольший эффект на снижение удельного расхода энергии на размол показал липазный ферментный препарат Resinase HT при дозировке 3 кг/т, в среднем показав на 30% более быстрое увеличение степени помола, чем контрольный образец. Однако, наряду с этим, было отмечено уменьшение прочностных характеристик волокон ХТММ. Разрывная длина снижалась в среднем на 15–20% (рисунок 10), а сопротивление к раздиранию – на 9% (рисунок 11).

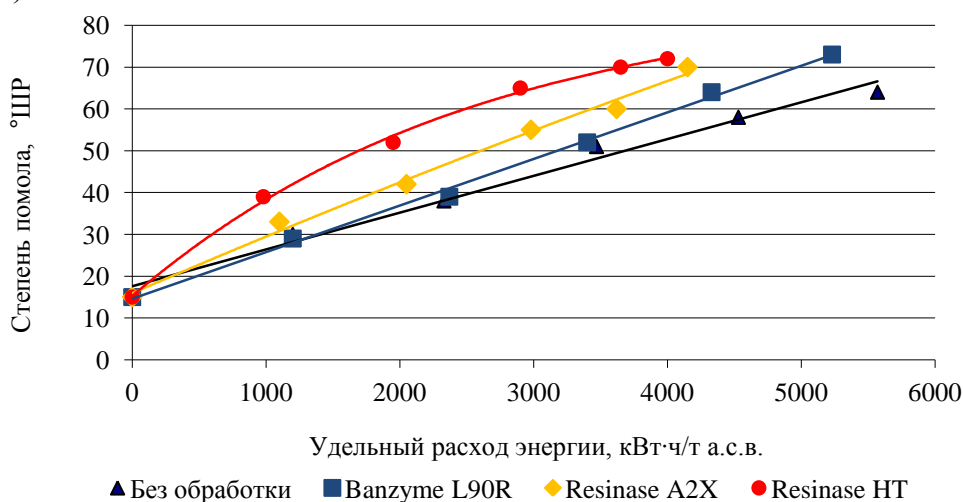


Рисунок 9–Кривые размола ХТММ из древесины лиственницы после обработки ферментными препаратами с дозировкой 3 кг/т

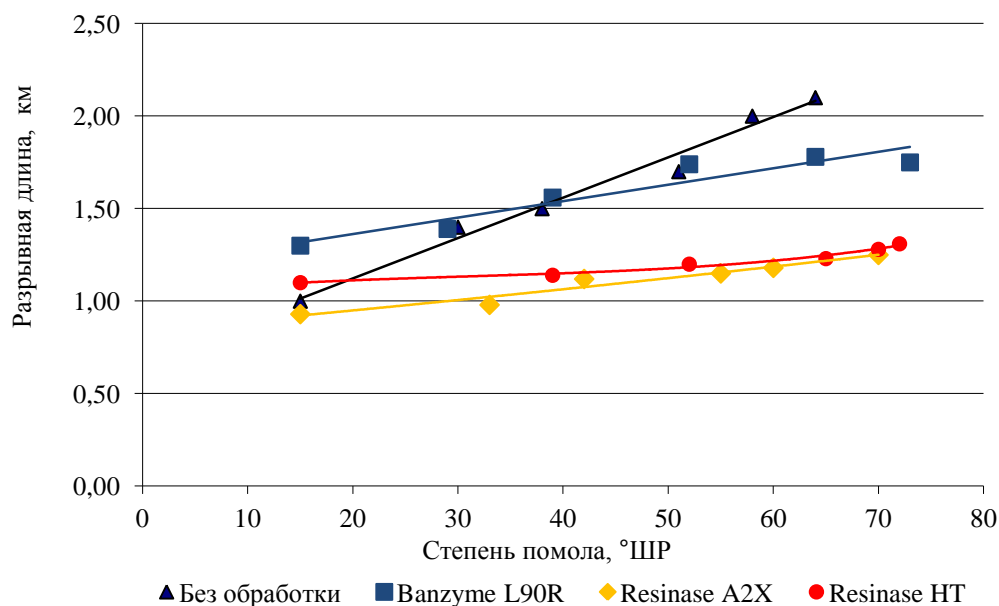


Рисунок 10– Зависимость разрывной длины от степени помола после обработки ферментными препаратами с дозировкой 3 кг/т

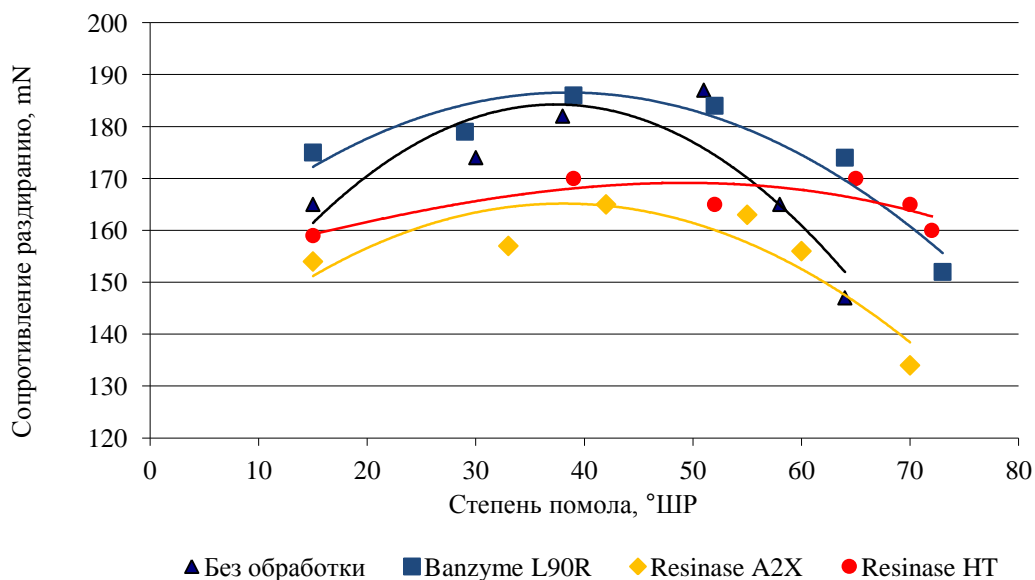


Рисунок 11 – Зависимость сопротивления раздиранию от степени помола после обработки ферментными препаратами с дозировкой 3 кг/т

При увеличении дозировки ферментов до 5 кг/т тенденции по снижению энергопотребления на размол сохранились, имея более выраженный характер на всех образцах. Однако, как и в первом эксперименте, амилазные препараты оказали сильное влияние на снижение механической прочности ХТММ (рисунок 12).

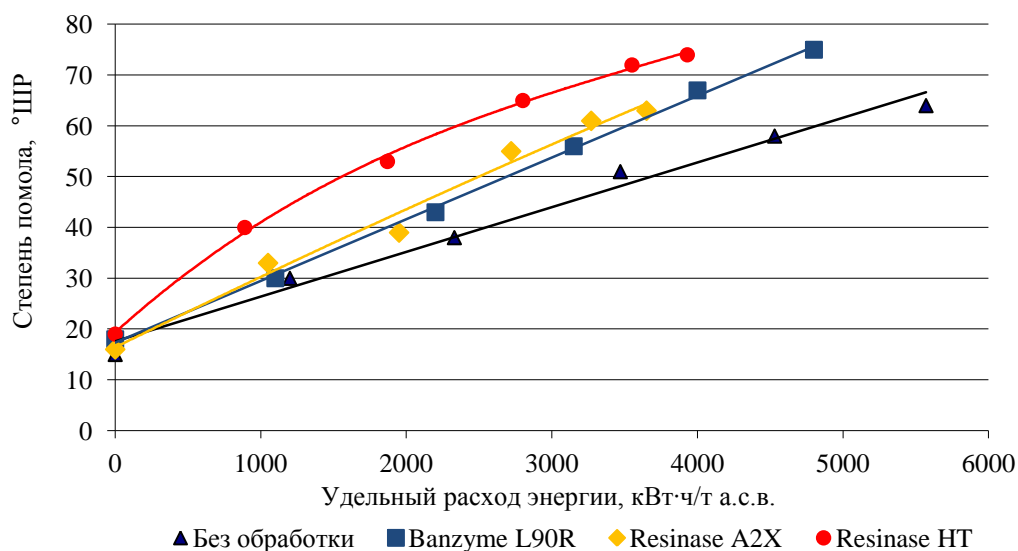


Рисунок 12 – Кривые размола ХТММ из древесины лиственницы после обработки ферментными препаратами с дозировкой 5 кг/т

Также было отмечено, что при увеличении дозировки целлюлазный препарат начинает работать и показывает снижение УРЭ в среднем на 15% (рисунок 13).

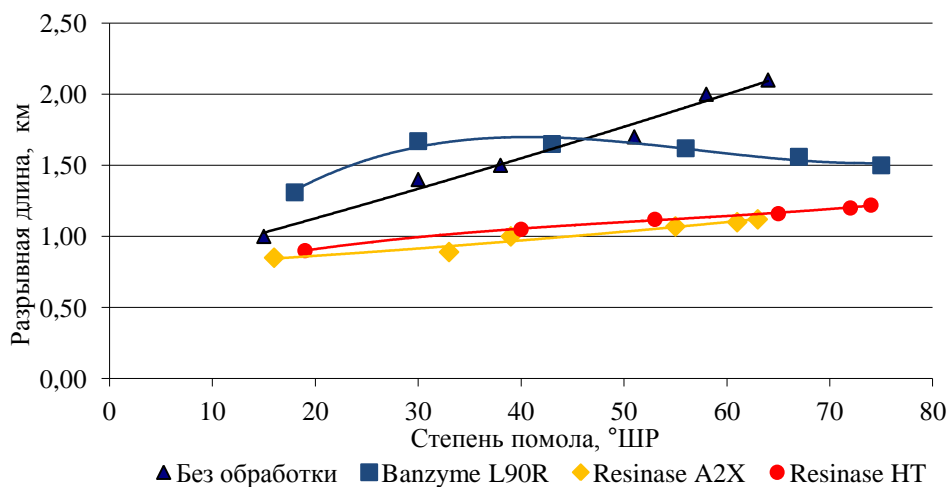


Рисунок 13 – Зависимость разрывной длины от степени помола после обработки ферментными препаратами с дозировкой 5 кг/т

Наряду с этим, он не оказывает столько значительного влияния на прочностные характеристики массы, демонстрируя значения разрывной длины, сопротивления продавливанию и сопротивления раздиранию на уровне контрольного образца (рисунки 14 – 15).

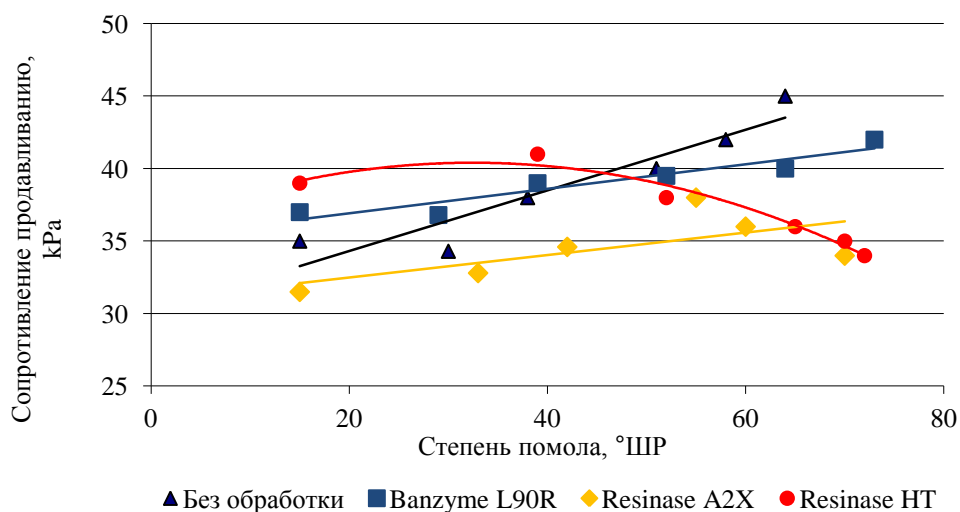


Рисунок 14 – Влияние ферментов на сопротивление продавливанию при дозировке 5 кг/т

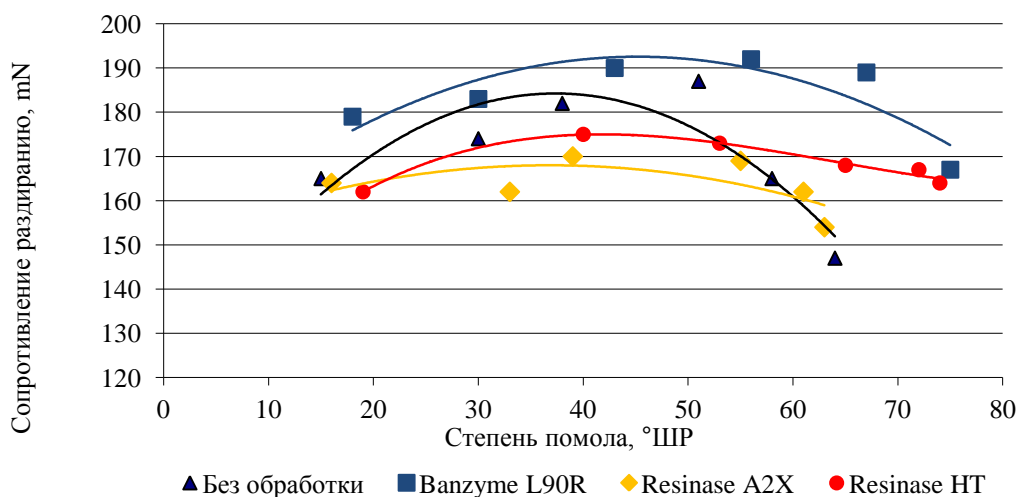


Рисунок 15 – Влияние ферментов на сопротивление раздиранию при дозировке 5 кг/т

С целью получения наиболее обширной информации о природе работы ферментных препаратов в ходе экспериментов было проанализировано морфологическое строение волокон ХТММ древесины лиственницы. При изучении изображений образца размолотой щепы (рисунок 16), которая была предварительно обработана ферментами, можно отметить, что полученная химико-термомеханическая масса состоит в основном из смеси значительно измельченных (рубленных), в основном ранних и в меньшей степени поздних трахеид, а также из пучков отдельных волокон ранних и поздних трахеид. Рубленные фрагменты ранних волокон фибриллированы неоднозначно. Часть их дала «пленки» и пучки макрофибрилл. Другая часть фибрилляцией не затронута.

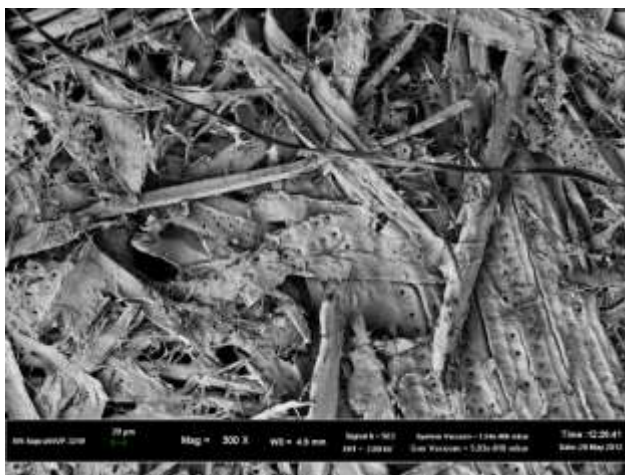


Рисунок 16 – Микрофотография ХТММ лиственницы, полученной с предварительной ферментативной обработкой целлюлазным препаратом, увеличение в 300 раз

У поздних трахеид фибрилляцией затронут поверхностный слой радиальной стенки оболочки (рисунок 17).



Рисунок 17 – Микрофотография ХТММ лиственницы, полученной с предварительной ферментативной обработкой целлюлазным препаратом, увеличение в 1000 раз

Тангентальная стенка оболочки поздних трахеид фибрилляцией не затронута, также как у рассмотренных ранее образцов. В целом поздние трахеиды фибриллируются в значительно меньшей степени, чем ранние трахеиды. В данном образце у трахеид и их фрагментов, образованных в процессе размола, фибриллируются только поверхностные слои оболочек, образуя пленки и отдельные тяжи макрофибрилл.

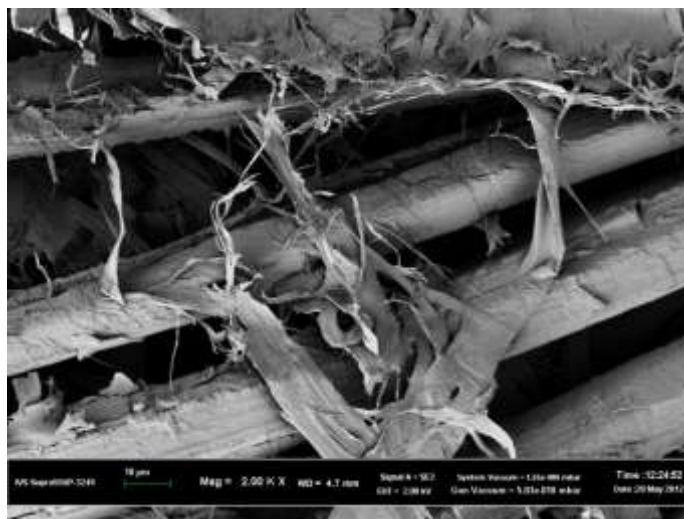


Рисунок 18 – Микрофотография ХТММ лиственницы, полученной с предварительной ферментативной обработкой целлюлазным препаратом, увеличение в 2000 раз

На рисунке 18 можно заметить, что разделения основного слоя стенок трахеид на пучки макрофибрилл не наблюдается даже в случае полного удаления наружного слоя.

Специфика морфологии волокна древесины лиственницы показывает более выраженное влияние ферментативной обработки на размягчение стенок ранних трахеид и их выраженной фибрилляции, доказывая достаточно поверхностное проникновение ферментного препарата в структуру древесины лиственницы.

На основании данных, полученных в результате опытно-промышленных испытаний (ОПИ), были произведены вариантыные расчеты экономического эффекта от «предлагаемых решений по снижению экономических и энергетических затрат при производстве ХТММ». Согласно результатам ОПИ, при масштабировании лабораторного метода до производственного уровня снижение энергопотребления может составить до 30% (таблица 1)

Таблица 1 – Сравнение показателя потребления энергии

Наименование показателя	Без обработки	С ферментативной обработкой	Изменение показателя
Потребление энергии	5600 кВт/ч	2900 кВт/ч	Снижение на 30 процентных пунктов
Стоимость энергии	49619 руб.	25694 руб.	

На основании выполненных исследований разработаны практические рекомендации по модернизации технологических режимов производства ХТММ на основе использования биохимической модификации лиственничного древесного сырья.

## ВЫВОДЫ

1. На основании системного анализа влияния технологических режимов и расхода химикатов определены параметры процесса получения ХТММ из древесины лиственницы: расход  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – 50 кг/ т. а.с.в., температура на стадии пропитки – 135°C, время пропитки – 5 мин.
2. Показано, что использование предварительной экстракции древесины лиственницы оказывает значительное влияние на снижение энергопотребления при размоле ХТММ.
3. Показано, что наиболее эффективными ферментными препаратами, оказавшими влияние на свойства ХТММ из древесины лиственницы, являются липазный и целлюлазный.
4. Использование ферментативной обработки древесины лиственницы с расходом 5 кг/т приводит к снижению УРЭ до 20%, увеличению физико-механических свойств на 15% и выхода ХТММ до 20%.
5. На основании выполненных исследований разработаны практические рекомендации по промышленному освоению производства ХТММ из лиственничного древесного сырья с использованием ферментативной обработки.

### Статьи в журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ:

1. Николаев, Е.С. Изучение влияния процесса размола на электрокинетические свойства волокон и волокнистых суспензий / Е.С. Николаев, И. Каянто, А.С. Смолин, **Д.С. Казымов**, Е.В. Мещеряков // Лесной журнал. – 2011. – № 3. – С. 97-103.
2. Аким, Э.Л. Проект «Лиственница». Свойства древесины лиственницы и сосны и влияние на них удаления водорастворимых веществ / Э.Л. Аким, Л.К. Молотков, Н.Н. Сапрыкина, М.В. Коваленко, Ю.Г. Мандре, Л.Г. Махотина, А.Д. Сергеев, Ю.Н. Заяц, Н.В. Виноградов, **Д.С. Казымов**, И.Н. Абрамов, А.А. Таразанов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2012. – № 03. – С. 32-39.
3. **Д.С. Казымов** Подбор оптимальных режимов переработки древесины лиственницы в технологии ХТММ / Д.С. Казымов, Л.Г. Махотина, А.Б. Никандров, А.Г. Кузнецов, Э.Л. Аким/ Известия Санкт-Петербургской Лесотехнической Академии. – 2019. – № 227. – С. 320-331.

### Прочие научные работы:

4. Коваленко М.В. Возможность производства полуфабрикатов высокого выхода из древесины лиственницы / М.В. Коваленко, **Д.С. Казымов** // Научное пространство Европы. – 2012. – № 35. – С. 54-58.
5. **Казымов, Д.С.** Использование ферментов при получении ХТММ из древесины лиственницы / Д.С. Казымов // Международная научная конференция «Биотехнологии в химико-лесном комплексе», 11–12 сентября. – Архангельск: ИД САФУ. – 2014. – С. 118-120.