

УДК 66.092.097/676.27

## **ГИБРИДНЫЙ Ti-СОДЕРЖАЩИЙ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЙ ПОРОШКОВЫЙ МАТЕРИАЛ ИЗ МАКУЛАТУРНОГО КАРТОНА**

© *М.В. Канева*<sup>1,2\*</sup>, *Л.А. Кувшинова*<sup>1</sup>, *Т.Н. Манахова*<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 (Россия), e-mail: skt94@bk.ru

<sup>2</sup>Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Октябрьский пр., 55, Сыктывкар, 167001 (Россия)

<sup>3</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)

<sup>4</sup>АО «СЖС Восток Лимитед», Троицкий пр., 52-201, Архангельск, 163061 (Россия)

Отработанная бумажно-картонная продукция – наиболее частый и объемный вид мусорных отходов, требующий переработки для сохранения экосистем. В работе на примере макулатурного картона показана возможность переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья в новые полезные гибридные продукты порошкового вида с применением системы тетрагидрид титана – гексан ( $TiCl_4-C_6H_{14}$ ). Проведен сравнительный анализ гибридных порошковых материалов из картона и древесной массы, полученных в сопоставимых условиях. Показано пропорциональное увеличение массы и зольности порошковых материалов с увеличением количества ммоль Ti(IV) в реакционной системе. Выявлено, что большинство адсорбированных на поверхности волокон соединений титана являются легкорастворимыми в водном 10%-ном растворе серной кислоты, что указывает на возможность их несложного удаления при необходимости. Показано, что после обработки исходных волокон их фракционное распределение по длине значительно сужается, средняя длина уменьшается до 7,1 раза. Установлено, что превалирующая фракция всех гибридных образцов представлена волокнами длиной 0,12–0,15 мм вне зависимости от расхода Ti(IV), однако в продуктах из картона ее доля заметно выше, а средние размерные характеристики меньше, чем в продуктах из древесной массы.

*Ключевые слова:* макулатурный картон, древесная масса, тетрагидрид титана, гибридный Ti-содержащий лигноцеллюлозный порошковый материал, фракционное распределение, средние размеры волокон.

### **Введение**

В современном мире обсуждение вопроса об утилизации макулатурной массы не имеет однозначного решения. Предлагаемые способы сводятся к сжиганию, захоронению или переработке, являются затратными и экологически невыгодными [1, 2]. Однако следует принять во внимание то, что длительное восстановление лесных ресурсов в настоящее время требует снижения объема потребления древесины (что невозможно сделать при стремительно растущем спросе на этот вид сырья); к тому же одна тонна макулатурной массы из газетной или печатной бумаги позволяет сохранить до двух тонн древесины [3, 4]. Поэтому для решения проблемы, направленной на рациональное использование отработанной бумажно-картонной продукции, сохранение экосистем и уменьшение объемов мусорных свалок, повторное использование макулатурной массы является наилучшим из трех перечисленных способов утилизации.

В российской целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) более половины собранной макулатурной массы используют для производства картона, оставшаяся часть расходуется на другой ассортимент бумажной продукции. Однако в отличие от древесных волокнистых полуфабрика-

---

*Канева Мария Витальевна* – старший лаборант, студент-магистр, e-mail: skt94@bk.ru

*Кувшинова Лариса Александровна* – научный сотрудник, e-mail: fragl74@mail.ru

*Манахова Татьяна Николаевна* – инженер-химик, кандидат технических наук, e-mail: tatiankaya17@yandex.ru

\* Автор, с которым следует вести переписку.

тов это сравнительно дешевое вторичное лигноцеллюлозное сырье характеризуется наличием посторонних компонентов, укороченными волокнами, вследствие чего – пониженными бумагообразующими свойствами [4–7]. Поэтому после соответствующей сортировки, разволокнения и очистки отбирают и используют более длинное вторичное волокно (около 67%), которое при добавлении к первичным волокнам целлюлозно-бумажной массы не влияет на отлив и не приводит к снижению качества выпускаемой продукции [4].

Альтернативным направлением переработки макулатурной массы может быть получение на ее основе полифункциональных порошковых материалов, применяемых в технических отраслях промышленности в качестве наполнителей полимерных матриц [8], например, при производстве пластиков, резин, шин, строительных материалов, дорожных покрытий и пр. В этом случае стадии фракционирования волокон по размеру не требуется, поскольку длина волокон практически не влияет на результат их деструкции. Это позволяет в более полном объеме утилизировать отходы потребления продукции ЦБП, и тем самым снизить нагрузку на окружающую среду.

Разновидностью полифункциональных материалов являются гибриды, которые представляют собой продукт взаимодействия компонентов чаще всего органической и неорганической природы, определяющих его практическую значимость. В последнее десятилетие исследователи наиболее активно работают над получением таких продуктов на основе целлюлозы.

Известно, что обработка целлюлозных и лигноцеллюлозных первичных волокон в растворах легкогидролизуемых кислот Льюиса, часто используемых в качестве катализаторов реакций органического синтеза, при определенных условиях приводит к получению гибридных порошковых материалов [9–12]. В результате гидролитических превращений такой кислоты Льюиса, как  $TiCl_4$ , в реакционной массе образуется хлороводород, который оказывает деструктирующее действие на биополимеры в растительном сырье. При этом протекающая адсорбция соединений титана на поверхности волокна вызывает ослабление связей в биомакромолекулах, что облегчает процесс деструкции при использовании малых концентраций реагента [10–12].

Гибридные порошковые материалы, полученные с применением  $TiCl_4$ , выгодно отличаются высоким выходом [11], узким ансамблем волокон по размеру, который в одном из геометрических направлений не превышает 100 мкм [12]. Их использование в качестве добавок, модификаторов (в том числе для каучуков [13]) или наполнителей по сравнению с длинно- и коротковолокнистыми продуктами позволяет достигнуть более равномерного распределения по объему, особенно в жидких полимерных смесях и композициях различного назначения. К тому же применение при производстве резин гибридных  $Ti$ -содержащих порошковых материалов на основе растительного сырья предположительно может способствовать повышению прочностных, когезионных свойств изделий благодаря присутствию в модифицирующем составе атомов хлора.

Поэтому обработка макулатурного картона указанной бифункциональной системой (приводящей и к модификации, и к деструкции волокон) [9, 10] позволит получить более дешевый гибридный порошковый продукт технического назначения.

Таким образом, целью работы является получение гибридных  $Ti$ -содержащих порошковых материалов из макулатурного картона с применением растворов  $TiCl_4$ ; оценка влияния количества  $Ti(IV)$  в реакционной системе (в ммоль $_{Ti(IV)}/\Gamma_{сырья}$ ) на геометрические размеры и фракционное распределение по длине деструктированных волокон картона; сопоставление результатов анализа образцов из макулатурного картона и древесной химико-термомеханической массы (ХТММ), применяемой для производства картона.

### **Экспериментальная часть**

Объектом исследования является макулатурный картон двух производителей: ООО «Косинский картон» (п. Косино) и ООО «НЕС» (г. Нижний Новгород) в дальнейшем обозначаемые как картон 1 и картон 2 соответственно, а также ХТММ производства ОАО Монди СЛПК (Сыктывкар). Макулатурный картон, предварительно разрезанный на фрагменты (для удобства внесения в колбу), кипятили с обратным холодильником в дистиллированной воде в течение 60 мин без использования гидроразбивателя и после высушивания до воздушно-сухого состояния обрабатывали растворами  $TiCl_4$  в гексане ( $C_6H_{14}$ ) при температуре кипения раствора близкой к 70 °С. Обезвоживание растворителя и используемого сырья целенаправленно не проводили. Обработанную массу отфильтровывали, высушивали до воздушно-сухого со-

стояния и просеивали через сито с диаметром отверстий 100 мкм. ХТММ обрабатывали аналогичным образом, но без предварительного кипячения в воде. В дальнейшем продукты деструкции представлены следующими обозначениями: ПК1 (из картона 1), ПК2 (из картона 2), ПХТММ (из ХТММ).

Для работы использовали коммерческий  $TiCl_4$  квалификации «ч» и  $C_6H_{14}$  фирмы «Вектон» квалификации «ч».

В образцах определяли содержание  $Ti(IV)$  двумя методами: фотометрическим (по десорбции  $Ti(IV)$  в 10%-ном растворе серной кислоты) [14] и гравиметрическим (по зольности). Озоление проводили в муфельной печи SNOL 8,2/1100 (Литва) со скоростью нагрева  $8^\circ C/мин$  до  $600^\circ C$  в атмосфере воздуха, продолжительность прокаливания по достижению заданной температуры составляла 30 мин.

Анализ содержания лигнина в модификации Комарова проводили согласно [15].

Геометрические размеры волокон до и после деструкции с применением растворов  $TiCl_4$ , а также их фракционное распределение по длине определяли на автоматическом анализаторе волокна L&W Fiber Tester (Швеция, 2010).

### **Обсуждение результатов**

Обработка в системе  $TiCl_4-C_6H_{14}$  макулатурного картона двух производителей и ХТММ с увеличением количества ммоль  $Ti(IV)$  до 2,07 приводит к пропорциональному повышению массы и зольности продуктов (табл. 1). Результаты определения содержания  $Ti(IV)$  в образцах двумя методами сопоставимы. Однако гравиметрический метод (G) позволяет получить более полные данные, поэтому содержание  $Ti(IV)$  несколько выше. Заниженный результат фотометрического метода (F) свидетельствует о неполном переходе в раствор соединений титана в процессе десорбции, что вероятно объяснимо их сложным составом, типом связей и растворимостью в водном растворе серной кислоты низкой концентрации. Следует отметить, что для растворения титанатов часто используют более концентрированные растворы (около 60% и выше) [16]. На основании полученных нами данных можно заключить, что подавляющая часть соединений титана в образцах, образованных в результате гидролитических превращений  $TiCl_4$ , является легкорастворимой.

На волокнах картона соединений титана адсорбируются меньше, чем на волокнах древесной массы (табл. 1). В образцах из картона 1 и картона 2, полученных при  $0,62 \text{ ммоль}_{Ti(IV)} / \Gamma_{сырья}$ , содержание  $Ti(IV)$ , рассчитанное по зольности методом G, составляет лишь 0,50 и 0,53 ммоль/г или 80,6 и 85,5% соответственно от исходной величины. Тогда как в ХТММ и ТММ результаты вышеуказанного метода свидетельствуют, что обработка в тех же условиях приводит к практически 100%-ой адсорбции титаносодержащих соединений из реакционной системы.

Увеличение количества ммоль  $Ti(IV)$  более чем в 3 раза приводит к увеличению содержания  $Ti(IV)$  во всех образцах, но в меньшем процентном отношении. Эта характеристика по методу G для ПК1-2 и ПК2-2 равна 1,38 и 1,41 ммоль/г, что составляет 66,7 и 69,6% соответственно; для ПХТММ-2 – 1,90 ммоль/г или 91,8%.

Более высокая адсорбция соединений титана на волокнах ХТММ и ТММ объяснима предшествующими обработке производственными процессами. Энергоемкий процесс фибриляции волокна при получении древесной массы способствует увеличению ее удельной поверхности. Волокна же в картоне находятся в виде отлитого, спрессованного многослойного листа, состав которого отличается наличием проклеивающих веществ (рис. 1). Полноту их удаления из внутренних слоев картона предобработкой без использования гидролизатора оценить сложно. Однако в отсутствие стадии, предшествующей обработке, результат реакции деструкции значительно ухудшается, что не позволяет продуктам достигнуть свойства сыпучести.

Помимо целлюлозы в составе древесной массы и картона присутствует лигнин. Его содержание в исходном сырье несколько больше, чем после обработки (табл. 1). В образцах из ХТММ с увеличением содержания  $Ti(IV)$  величина L постепенно уменьшается, что согласуется с работами [17, 18].

В составе производственного макулатурного картона, как правило, присутствует около 1,5% посторонних примесей – вспомогательных химикатов, наполнителей и загрязнителей. К ним относят типографскую краску, микроэлементы, воски, флуоресцентные отбеливающие агенты, пластификаторы, отвердители, смазки, амины, ароматические углеводороды, а также клеящие, хлорорганические, поверхностно-активные и другие вещества [4, 19]. Вероятно, некоторые из перечисленных компонентов способны образовывать нерастворимые комплексы с лигнином картона и соединениями титана при использовании методики [15]. Это приводит к завышению результатов определения содержания лигнина в образцах из картона, полученных в более жестких условиях обработки.

Таблица 1. Влияние расхода Ti(IV) на характеристики образцов из картона и ХТММ

Образец	Количество Ti(IV) в системе TiCl <sub>4</sub> – C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> , ммоль/г <sub>сырья</sub>	Увеличение массы, %	Зольность, %	Содержание Ti(IV) в образце, ммоль/г		*L, %
				метод G	метод F	
Картон 1	–	–	6,39	–	–	16,9
ПК1-1	0,62	8,7	10,39	0,50	0,48	13,9
ПК1-2	2,07	32,7	17,41	1,38	1,32	15,2
Картон 2	–	–	6,52	–	–	15,1
ПК2-1	0,62	9,0	10,76	0,53	0,50	12,3
ПК2-2	2,07	31,9	17,79	1,41	1,36	15,1
ХТММ	–	–	0,68	–	–	31,2
ПХТММ-1	0,62	12,1	5,63	0,62	0,61	24,7
ПХТММ-2	2,07	44,5	15,86	1,90	1,81	21,6
ТММ	–	–	0,60	–	–	31,9
ПТММ-1	0,62	12,1	5,55	0,62	0,61	28,8

Обозначения: \* L – содержание лигнина. В табл. 1. образец №11 из термомеханической древесной массы (ТММ), исследованный ранее в качестве модификатора в работе [13], приведен для сравнения.

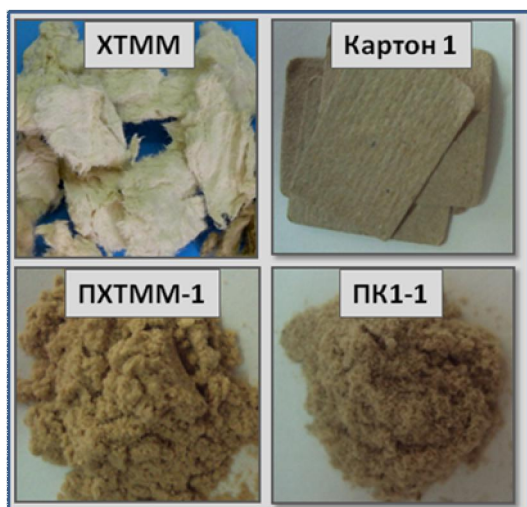


Рис. 1. Фотографии образцов ХТММ и картона 1 до и после обработки с применением системы TiCl<sub>4</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Фракционное и геометрическое описание размеров волокон до и после обработки в системе TiCl<sub>4</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (табл. 2) позволит смоделировать процесс их распада для других лигноцеллюлозных материалов, в которых определить глубину деструкции по изменению величины степени полимеризации (СП<sub>ср</sub>) целлюлозы является труднодостижимой целью или вообще не представляется возможным. Известно, что СП<sub>ср</sub> целлюлозы и средняя длина волокон являются пропорционально взаимосвязанными величинами [12]. Оптический прибор L&W Fiber Tester позволяет сравнительно быстро оценить не только среднюю длину волокон, но и получить спектр дополнительных геометрических характеристик волокнистых и порошковых материалов в сопоставимых условиях.

Волокна двух видов картона и ХТММ до обработки (табл. 2, рис. 2. (а)) характеризуются достаточно широким распределением по длине от 0,2 до 7,5 мм. В картоне 1 и картоне 2 максимальная фракция с диапазоном длины волокон 0,60–0,80 мм составляет 14,0 и 14,5% соответственно. Превалирующая фракция в ХТММ отличается от фракции предыдущих образцов большим содержанием (17,0%) и чуть более укороченными волокнами (0,20–0,40 мм), что не противоречит работам [4, 5]. В картоне разных производителей усредненные геометрические размеры волокон ( $l_{ср}$ ,  $w_{ср}$ ) являются близкими по величине. В ХТММ  $l_{ср}$  меньше (1,10 мм), а  $w_{ср}$  больше (40,5 мкм), чем в картонах.

Обработка в системе TiCl<sub>4</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> вне зависимости от вводимого нами количества Ti(IV) приводит к более узкому распределению по длине волокон с характерной для всех образцов превалирующей фракцией 0,12–0,15 мм. При получении гибридных порошковых материалов в более жестких условиях (2,07 ммоль Ti(IV)/г сырья) доля первых двух фракций (с диапазоном длин 0,04–0,08 и 0,12–0,15 мм) увеличивается за счет снижения доли последующих фракций (характеризующихся длиной волокон 0,20–0,25 мм и более), некоторые из них практически исчезают (рис. 2 б, в). Отсутствие образования дополнительных (промежуточных) фракций у образцов с большим содержанием Ti(IV) косвенно свидетельствует о том, что деструкция волокна происходит за счет отрыва с его поверхности небольших фрагментов, длина которых не превышает 0,12–0,15 мм. Наблюдаемый эффект также характерен для обработанной и ранее проанализированной хвойной небеленой целлюлозы [20].

Таблица 2. Размерные характеристики волокон образцов из картона и ХТММ

Образец	$l_{cp}$ , мм	$w_{cp}$ , мкм	Характеристики преобладающей фракции	
			Размер волокон, мм	доля, %
Картон 1	1,28	27,1	0,60–0,80	14,0
ПК1-1	0,22	29,8	0,12–0,15	50,2
ПК1-2	0,18	29,7	0,12–0,15	63,6
Картон 2	1,32	27,5	0,60–0,80	14,5
ПК2-1	0,23	30,1	0,12–0,15	45,6
ПК2-2	0,19	31,2	0,12–0,15	59,1
ХТММ	1,10	40,5	0,20–0,40	17,0
ПХТММ-1	0,24	34,2	0,12–0,15	37,4
ПХТММ-2	0,21	31,3	0,12–0,15	46,0

Обозначения:  $l_{cp}$  – средняя длина волокон,  $w_{cp}$  – средняя ширина волокон.

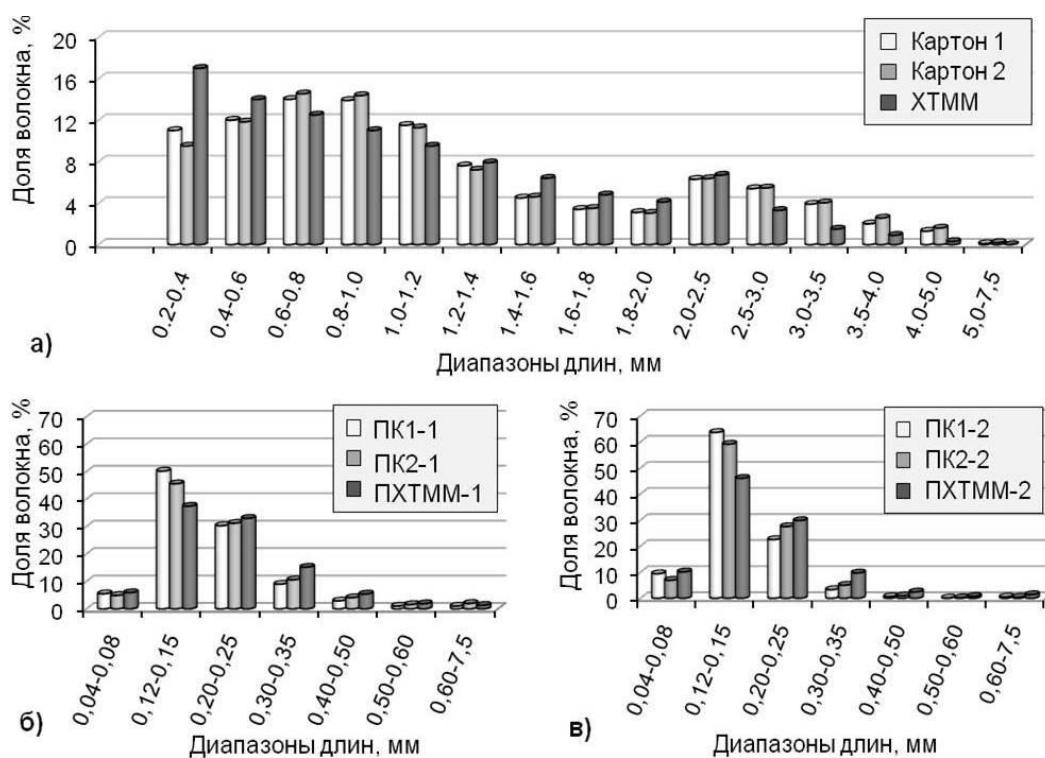


Рис. 2. Фракционное распределение по длине волокон картона и ХТММ до (а) и после (б, в) обработки

Величина  $l_{cp}$  макулатурных картонов двух производителей в результате деструкции уменьшается до 7,1 раза, в ХТММ – до 5,2 раза (табл. 2), несмотря на то, что эта характеристика волокон ХТММ в исходном состоянии (до обработки) несколько ниже.

В зависимости от вида лигноцеллюлозного сырья  $w_{cp}$  изменяется по-разному. В продуктах из картона наблюдается увеличение  $w_{cp}$  на 9,5–13,5%. В ХТММ, несмотря на большее содержание Ti(IV), происходит уменьшение средней ширины волокон на 15,6–22,7%, по-видимому, за счет удаления фрагментов из частично разрушенной аморфной фазы, представленной изначально преобладающим количеством лигнина. Таким образом, по изменению средних геометрических размеров  $l_{cp}$  и  $w_{cp}$  в ХТММ после обработки можно заключить, что деструкции этого вида сырья протекает в различных направлениях (и в длину, и в ширину).

Согласно данным в работе [13], геометрические размеры волокон образца ПТММ-1 (табл. 1), деструктурированные при  $0,62 \text{ ммоль}_{\text{Ti(IV)}}/\Gamma_{\text{сырья}}$ , не превышают 0,24 мм и 40 мкм в длину и ширину соответственно. Этот гибридный Ti-содержащий порошок лигноцеллюлозный материал в результате механического перемешивания способен равномерно распределяться в объеме полимерной матрицы каучука СКИ-3; применение его в качестве модификатора приводит к повышению термомеханической и термоокислительной стабильности получаемого состава.

подавляющее большинство деструктурированных волокон ХТММ и макулатурного картона имеют длину, не превышающую 0,25 мм (рис. 2 б, в). При этом в порошковом материале из макулатурного карто-

на их больше. Так, доля суммарного содержания первых трех фракций (с диапазоном длины 0,04–0,08 мм; 0,12–0,15 мм и 0,20–0,25 мм) в ПК1-1 составляет 86,0%; в ПК1-2 – 95,5%; в ПК2-1 – 87,1%; в ПК2-2 – 93,5%; в ПХТММ-1 – 76,3%; в ПХТММ-2 – 85,9%. Представленные данные позволяют предположить, что анализируемые гибридные Ti-содержащие порошковые материалы также способны равномерно распределяться по объему в полимерной матрице аналогичного состава при перемешивании, как и ПТММ-1.

Таким образом, описанный способ переработки макулатурного сырья пригоден для получения на его основе гибридных Ti-содержащих порошковых лигноцеллюлозных материалов.

### **Заключение**

Применение системы, состоящей из кислоты Льюиса  $TiCl_4$  и  $C_6H_{14}$  для обработки макулатурного картона, позволяет получать гибридный Ti-содержащий порошковый лигноцеллюлозный материал технического назначения на основе более дешевого и утилизируемого сырья с высоким выходом. Такая обработка является малоотходной, поскольку не требует ограничений по размеру лигноцеллюлозных волокон и подразумевает регенерацию используемого растворителя.

Ti-содержащие соединения, адсорбированные на поверхности волокон, являются легкорастворимыми в водном 10%-ном растворе серной кислоты, что указывает на возможность их удаления при необходимости.

Геометрические размеры средней длины и ширины деструктурированных волокон в образцах из макулатурного картона, доля максимальной фракции в них (0,12–0,15 мм) и фракционное распределение по длине свидетельствуют о получении материала со сравнительно меньшими размерными характеристиками волокон, чем в образцах из древесной массы.

На примере макулатурного картона показано, что приведенный способ переработки вторичного сырья позволяет получать новые полезные лигноцеллюлозные продукты, раскрывая потенциал отработанной картонно-бумажной продукции.

### **Список литературы**

1. Yilmaz M. Recycling costs: a research in the waste paper industry // *European Journal of Accounting Auditing and Finance Research*. 2015. Vol. 3, N4. Pp. 58–68.
2. Villanueva A., Wenzel H., Strömberg K., Viisimaa M., Skovgaard M. Paper and cardboard – recovery or disposal? Review of life cycle assessment and cost-benefit analysis on the recovery and disposal of paper and cardboard // *EEA Technical report*. 2006. N5. 157 p.
3. Dibakar Bhattacharjee, Md. Kamrul Islam Development of a paper recycling process // *Proceedings of the 15th Annual Paper Meet*. 2014. Pp. 1–6. DOI:10.13140/2.1.4078.8802
4. Ванчаков М.В., Кулешов А.В., Коновалова Г.Н. Технология и оборудование для переработки макулатуры: 2-е изд., испр. и доп., часть I. СПб, 2011. 99 с.
5. Паламарчук Н.Ф., Мороз В. Химико-термомеханическая древесная масса для картона // *Химия растительного сырья*. 2012. №3. С. 193–196.
6. Дулькин Д.А., Южанинова Л.А., Миронова В.Г., Спиридонов В.А. Научные основы переработки макулатуры // *Лесной журнал*. 2005. №1-2. С. 105–123.
7. Кулешов А.В., Смолин А.С. Бумагообразующие свойства вторичных растительных волокон // *Химия растительного сырья*. 2008. №2. С. 109–112.
8. Valente M., Tirillò J., Quitadamo A., Santulli C. Paper fiber filled polymer. Mechanical evaluation and interfaces modification // *Composites Part B: Engineering*. 2016. Vol.110. Pp. 520–529.
9. Патент 2478664 (RU). Способ получения порошковой целлюлозы / Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Кучин А.В. 2013. 7 с.
10. Патент 2493169 (RU). Способ получения титансодержащих целлюлозных материалов / Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Кучин А.В. 2013. 6 с.
11. Kuvshinova L.A., Frolova S.V. Structure and properties of new materials based on fine biopolymers of vegetable // *Butlerov Communications*. 2013. Vol. 35, N7. Pp. 109–118.
12. Kuvshinova L.A., Manahova T.N. A note on change of morphological features cellulose in different acid-catalytic systems // *Analytic chemistry from laboratory to process line*. Apple Academic Press, Part I: Applied chemistry research notes. 2015. Chapter 7. Pp. 35–42. DOI: 10.1201/b19596-9.
13. Черезова Е.Н., Сайгитбатов С.Ш., Кувшинова Л.А., Удорагина Е.В. Изучение стабилизирующей эффективности модифицированных кислотами лигноцеллюлоз в изопреновом каучуке // *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2014. №4. С. 24–28.
14. Свидетельство об аттестации № 88-17645-008-Ra.RU.310657-2016. Методика измерений массовой доли рентгеноаморфного титана в целлюлозных и лигноцеллюлозных материалах, модифицированных в растворах тетрахлорида титана / Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Канева М.В. 2016. 15 с.

15. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
16. Русакова С.М., Артамонова И.В. Исследование кинетики растворения титанатов с целью усовершенствования сернокислого способа получения диоксида титана из ильменита // Известия МГТУ «МАМИ». 2013. Т. 3, №1. С. 114–115.
17. Кувшинова Л.А., Фролова С.В. Кислотно-каталитическая трансформация полимеров растительного происхождения // Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе. Петрозаводск, 2014. Гл. 3. С. 30–97.
18. Кувшинова Л.А., Демин В.А. Деструкция хвойной небеленой целлюлозы тетрахлоридом титана // Химия и технология растительных веществ. Сыктывкар, 2005. С. 24–31.
19. Triantafyllou V.I., Akrida-Demertzi K., Demertzis P.G. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices // Food Chemistry. 2007. Vol. 101, N4. Pp. 1759–1768.
20. Кувшинова Л.А., Манахова Т.Н. Изменение морфологических особенностей целлюлозы под воздействием тетрахлорида титана // Химия растительного сырья. 2014. №2. С. 29–34. DOI: 10.14258/jcprgm.1402029.

*Поступило в редакцию 12 июля 2017 г.*

*После переработки 25 октября 2017 г.*

Kaneva M.V.<sup>1,2\*</sup>, Kuvshinova L.A.<sup>1</sup>, Manahova T.N.<sup>3,4</sup> HYBRID TI-CONTAINING LIGNOCELLULOSIC POWDERED MATERIAL FROM RECYCLED CARDBOARD

<sup>1</sup>Institute of Chemistry of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Pervomaiskaya st., 48, Syktyvkar, 167000 (Russia), e-mail: skt94@bk.ru

<sup>2</sup>Educational Institution of Higher Education «Pitirim Sorokin Syktyvkar State University», Oktyabrsky prospect, 55, Syktyvkar, 167001 (Russia), e-mail: fragl74@mail.ru

<sup>3</sup>Severnoy (Arctic) Federal University M.V. Lomonosov, st. Naberezhnaia Severnoi Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia), e-mail: tatiankaya@yandex.ru

<sup>4</sup>SGS Vostok Limited, Troitskiy prospect, 52, ofis 201, Arkhangelsk, 163061 (Russia)

Paper's and cardboard's wastes are the most frequent and voluminous type of garbage that requires recycling for preservation of ecosystem. In the work on the example of recycled cardboard, the possibility of processing secondary plant raw materials into new useful hybrid lignocellulosic products of powdered type using the system from tetrachloride titanium and hexane ( $TiCl_4-C_6H_{14}$ ) was shown. A comparative analysis of hybrid powdered materials from recycled cardboard and wood pulp obtained under equal conditions was carried out. A proportional increase in the mass and ash content of powdered materials was shown with an increase in the amount mmoles of Ti (IV) in the reaction system. Was found that most of the adsorbed on the fibers surface of titanium compounds are readily soluble in an aqueous 10% solution of sulfuric acid, what indicates the possibility of their simple removal, if necessary. Was shown that fractional distribution along the length of fibers considerably narrows after the treatment, the average length decreases to 7,1 times. Was established that the prevailing fraction of all hybrid destructed samples is represented by fibers with a length of 0,12–0,15 mm, regardless of the consumption of Ti (IV), however, in products from cardboard, fraction of that fibers is higher, average dimensional characteristics are less than in products from wood pulp.

**Keywords:** recycled cardboard, wood pulp, tetrachloride titanium, hybrid Ti-containing lignocellulosic powdered material, fractional distribution, average size of fibers.

### References

1. Yilmaz M. *European Journal of Accounting Auditing and Finance Research*, 2015, vol. 3, no. 4, pp. 58–68.
2. Villanueva A., Wenzel H., Strömberg K., Viisimaa M., Skovgaard M. *EEA Technical report*, 2006, no. 5, 157 p.
3. Dibakar Bhattacharjee, Md. Kamrul Islam. *Proceedings of the 15th Annual Paper Meet.*, 2014, pp. 1–6. DOI:10.13140/2.1.4078.8802
4. Vanchakov M.V., Kuleshov A.V., Konovalova G.N. *Tekhnologiya i oborudovanie dlia pererabotki makulatury*. [Technology and equipment for waste paper processing]. part I, St. Petersburg, 2011, 99 p. (in Russ.).
5. Palamarchuk N.F., Moroz V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2012, no. 3, pp. 193–196. (in Russ.).
6. Dul'kin D.A., Iuzhaninova L.A., Mironova V.G., Spiridonov V.A. *Lesnoi zhurnal*, 2005, no. 1-2, pp. 105–123. (in Russ.).
7. Kuleshov A.V., Smolin A.S. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2008, no. 2, pp. 109–112. (in Russ.).
8. Valente M., Tirillò J., Quitadamo A., Santulli C. *Composites Part B: Engineering*, 2016, vol. 110, pp. 520–529.
9. Patent 2478664 (RU). (in Russ.).
10. Patent 2493169 (RU). (in Russ.).
11. Kuvshinova L.A., Frolova S.V. *Butlerov Communications*, 2013, vol. 35, no. 7, pp. 109–118.
12. Kuvshinova L.A., Manahova T.N. *Analytic chemistry from laboratory to process line*. Apple Academic Press, Part I: Applied chemistry research notes. 2015. Chapter 7, pp. 35–42. DOI: 10.1201/b19596-9.
13. Cherezova E.N., Saigitbatalova S.Sh., Kuvshinova L.A., Udoratina E.V. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov*, 2014, no. 4, pp. 24–28. (in Russ.).
14. *Svidetel'stvo ob attestatsii № 88-17645-008-Ra.RU.310657-2016. Metodika izmerenii massovoi doli rentgenoamorfnoy titana v tselliuloznykh i lignotselliuloznykh materialakh, modifitsirovannykh v rastvorakh tetrakhlorida titana*. [Certificate of Attestation No. 88-17645-008-Ra.RU.310657-2016. Method for measuring the mass fraction of x-genoamorphic titanium in cellulose and lignocellulosic materials modified in solutions of titanium tetrachloride]. Frolova S.V., Kuvshinova L.A., Kaneva M.V. 2016. 15 c. (in Russ.).
15. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tselliulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
16. Rusakova S.M., Artamonova I.V. *Izvestiia MGTU «MAMI»*, 2013, vol. 3, no. 1, pp. 114–115. (in Russ.).
17. Kuvshinova L.A., Frolova S.V. *Struktura i fiziko-khimicheskie svoystva tselliuloz i nanokompozitov na ikh osnove*. [Structure and physicochemical properties of celluloses and nanocomposites based on them]. Petrozavodsk, 2014, part 3, pp. 30–97. (in Russ.).
18. Kuvshinova L.A., Demin V.A. *Khimiia i tekhnologiya rastitel'nykh veshchestv*. [Chemistry and Technology of Plant Substances]. Syktyvkar, 2005, pp. 24–31. (in Russ.).
19. Triantafyllou V.I., Akrida-Demertzi K., Demertzis P.G. *Food Chemistry*, 2007, vol. 101, no. 4, pp. 1759–1768.
20. Kuvshinova L.A., Manakhova T.N. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2014, no. 2, pp. 29–34. DOI: 10.14258/jcpm.1402029. (in Russ.).

Received July 12, 2017

Revised October 25, 2017

\* Corresponding author.