

УДК 676.16.024.61

ВЛИЯНИЕ ПРЕДГИДРОЛИЗНОГО РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© Л.В. Юртаева*, Ю.Д. Алашкевич, М.С. Товбис

*Сибирский государственный университет науки и технологий имени
академика М.Ф. Решетнева, пр. им. газ. «Красноярский рабочий», 31,
Красноярск, 660037, Россия, 2052727@mail.ru*

Показано положительное влияние предгидролизного размол волокнистой массы на качественные показатели образцов микрокристаллической целлюлозы. Проведено сравнительное исследование свойств МКЦ из вторичных лигноцеллюлозных материалов на примере пшеничной соломы и беленой сульфатной лиственной целлюлозы. Исследование образцов МКЦ из неразмолотой волокнистой массы (степень помола 15 °ШР) и полученной с предгидролизным размол до степени помола 85 °ШР показало, что степень полимеризации снижается на 25%, степень кристалличности увеличивается на 10±1%, насыпная плотность – на 25%. Содержание лигнина после предгидролизного размол в образцах из пшеничной соломы снизилось на 20%, из БСЛЦ – на 10%, что можно объяснить разным строением волокон.

При анализе качественных характеристик образцов МКЦ, полученных из беленой сульфатной лиственной целлюлозы и пшеничной соломы, установлено, что использование вторичных лигноцеллюлозных материалов в производстве МКЦ является экономически и технологически оправданным решением. Использование альтернативного сырья позволяет сократить производственные затраты на выпуск МКЦ в 1.5 раза и способствует снижению экологического воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: сельскохозяйственные отходы, размол волокнистых материалов, микрокристаллическая целлюлоза, степень полимеризации.

Для цитирования: Юртаева Л.В., Алашкевич Ю.Д., Товбис М.С. Влияние предгидролизного размол волокнистой массы на качественные характеристики микрокристаллической целлюлозы // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 407–415. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250417354>.

Введение

Целлюлозные волокна, в отличие от синтетических, обладают рядом преимуществ, таких как высокая гигроскопичность, повышенная термостойкость, улучшенные гигиенические свойства, более низкая стоимость. Однако у них есть и существенные недостатки: горючесть, сминаемость, низкая устойчивость к микроорганизмам, ограниченная эластичность. Для устранения этих недостатков и придания целлюлозе новых функциональных свойств применяют различные методы модификации. К одному из продуктов глубокой переработки древесины относится микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) [1–3].

МКЦ – это ценный материал, который обладает уникальными свойствами: высокой степенью биоразлагаемости, экологичности, нерастворимостью в воде, разбавленных кислотах и органических растворителях, обладающий высокой гигроскопичностью. Несмотря на растущий спрос на МКЦ в промышленности [4–6], около 99% этого продукта в России остается импортным. Основная причина такой зависимости – высокая себестоимость производства, поскольку традиционным сырьем для МКЦ служат дорогостоящие волокна (древесная и хлопковая целлюлоза). Переход на альтернативные более дешевые источники целлюлозы позволит снизить себестоимость МКЦ и уменьшить зависимость от импорта, способствуя развитию отечественного производства [7]. В связи с этим в последние годы наметилась тенденция к использованию в виде сырья – вторичных лигноцеллюлозных материалов: отходов сельскохозяйственной переработки,

* Автор, с которым следует вести переписку.

побочных продуктов после сбора урожая (солома злаковых, стебли технических культур), которые производятся агропромышленными производствами.

В настоящее время сельскохозяйственные отходы в России остаются практически неиспользуемым потенциалом. Так, например, из всего объема производимой соломы задействуется только десятая часть, преимущественно в сфере животноводства. Накопленные запасы соломы достигают внушительных масштабов – ежегодно в стране формируется от 80 до 100 миллионов тонн соломы от злаковых и крупяных культур [8, 9]. При этом основная их часть утилизируется неэкологичными способами (сжиганием, складированием на полях, захоронением), которые приводят к ряду негативных последствий для окружающей среды и человека: загрязнение атмосферы (выброс токсичных веществ при сжигании вызывает смог и образование мелкодисперсных частиц (PM2.5, PM10), опасных для дыхательной системы; деградация почв (разложение соломы в больших количествах приводит к закислению грунтов из-за накопления органических кислот и выделению метана при анаэробном разложении в почве); экономические и социальные последствия (риск возникновения пожаров при неконтролируемом сжигании).

Однако анализ способов получения микрокристаллической целлюлозы из сельскохозяйственных отходов показал, что многие растительные материалы, обладая пористой структурой, замедляют тепломассообменный процесс во время химической обработки. Из-за сложностей с проникновением кислотного реагента в растительные клетки нарушается равномерность нагрева всего гидролизуемого материала, что приводит к получению конечного продукта с неудовлетворительными качественными характеристиками: низкой степенью полимеризации, недостаточной кристалличностью и в целом низкими эксплуатационными свойствами [10, 11].

В связи с этим в Сибирском государственном университете имени академика М.Ф. Решетнева, в лаборатории кафедры машин и аппаратов промышленных технологий ведутся исследования в области получения микрокристаллической целлюлозы с предварительным размолотом волокнистых полуфабрикатов в водной среде как ножевым, так и безножевым способами перед гидролизом [12–14].

Цель работы – исследование влияния предгидролизного размолотки волокнистой массы на качественные характеристики микрокристаллической целлюлозы.

Экспериментальная часть

Объект исследования – процесс получения микрокристаллической целлюлозы. Предмет исследования – предгидролизный размол волокнистой массы в полупромышленной дисковой мельнице. В качестве сырья выступала белая сульфатная листовая целлюлоза (БСЛЦ) продукция ОАО «Группа «Илим» г. Братск и целлюлоза, полученная из пшеничной соломы (БССЦ). Предварительную обработку высушенных на воздухе стеблей пшеницы проводили в лабораторной мельнице марки VLM-2 (Россия) на отрезки длиной до 20 мм.

На данном этапе в задачи исследования входило: размол волокнистой массы в полупромышленной дисковой мельнице [15]; анализ влияния размолотки волокнистой массы в водной среде на процесс гидролиза целлюлозы; сравнение степени полимеризации МКЦ при разной степени помола по шкале Шоппер-Риглера; исследование физико-механических характеристик вулканизируемых резиновых смесей, содержащих МКЦ в виде наполнителя.

Для контроля процесса варки, размолотки волокнистой массы, процесса гидролиза использовали следующие лабораторные методы: массовая доля лигнина в целлюлозе определялась по ГОСТ 11960 [16]; массовая доля альфа-целлюлозы определялась по ГОСТ 595-79 [17]; измерения степени помола по °ШР в соответствии с ISO 5267-1 (1999) [18]; определения степени полимеризации [19]; определение упругопрочностных свойств при растяжении проводилось по ГОСТ 270-75, сорбционных характеристик – по ГОСТ Р ISO 1817-2009.

Целлюлозу из пшеничной соломы получали варочным раствором, основными компонентами которого служили гидроксид и сульфид натрия (NaOH и Na₂S). Варка проводилась в лабораторном автоклаве при максимальной температуре 160 °С в течение 3 ч, жидкостном модуле – 4.5, степени сульфидности варочного раствора – 18%. Выход целлюлозы из пшеничной соломы после сульфатной варки составил 42%. Отбелку проводили в электрической водяной термостатной бане марки UT-4334. Количество гипохлорита на отбелку рассчитывали с учетом содержания остаточного лигнина в целлюлозе. Облагораживание осуществляли щелочной обработкой.

Размол волокнистой массы проводили в полупромышленной дисковой мельнице на традиционной восьмисекторной гарнитуре с прямолинейной формой ножей и углом наклона к радиусу 22.5°, с 15 °ШР до 85 °ШР после роспуска в гидроразбивателе при концентрации 10 кг/м³. Конструктивные и технологические характеристики ножевой размалывающей гарнитуры: наружный и внутренний диаметры: D = 290 мм, d = 130 мм; толщина и высота ножа: δ = 3 мм; h = 3 мм; ширина канавки, b = 4 мм; частота вращения ротора – 1500 об./мин и межножевой зазор – 0.1 мм были выбраны как наиболее эффективные с точки зрения продолжительности размола и степени разработки волокна, на основании ранее проведенных на кафедре МАПТ исследований [20].

Далее образцы целлюлозы сухостью 93–98% подвергали кислотному гидролизу. Гидролиз проводили в соответствии с планом эксперимента (табл. 1). Навеску целлюлозы массой 10 г обрабатывали в трехгорлой круглодонной колбе из термостойкого стекла вместимостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, различными концентрациями раствора соляной кислоты (соотношение твердого и жидкого компонентов 1 : 15) при постоянном перемешивании – 120 об./мин. Колбу нагревали до заданной температуры. Пробы отбирали при различных параметрах процесса. Полученные гидролизаты последовательно промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH фильтрата, центрифугировали для удаления влаги и высушивали на воздухе.

В ходе эксперимента изучалось влияние на величину степени полимеризации следующих факторов: концентрации кислоты, температуры процесса, продолжительности гидролиза и степени помола волокнистой массы. Для четырех варьируемых факторов (m = 4) эксперимент был поставлен по плану Бокса, который обеспечивает оптимальное соотношение между объемом экспериментальных работ и достоверностью получаемых данных. Для получения уравнений математического описания процесса был применен метод полного факторного планирования эксперимента из пакета программ STATGRAPHICS® Centurion [21]. В таблице 1 показаны интервалы и уровни варьирования входных (управляемых) факторов. На данном этапе исследования в качестве выходного параметра принята степень полимеризации МКЦ.

Перевод натуральных значений факторов в нормализованные производился по формуле:

$$X_i = \frac{X_i + X_i^0}{\lambda}, \quad (1)$$

где X_i – i -тая переменная в натуральном масштабе; X_i^0 – центр эксперимента для i -того фактора, его основной уровень (0); λ – интервал варьирования i -той переменной.

$$X_i^0 = \frac{X_{i \max} + X_{i \min}}{2},$$

$$\lambda = \frac{X_{i \max} - X_{i \min}}{2}.$$

Зависимость выходного параметра Y (степени полимеризации) от переменных факторов аппроксимировали полиномами второй степени общего вида:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{44} X_4^2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{14} X_1 X_4 + b_{23} X_2 X_3 + b_{24} X_2 X_4 + b_{34} X_3 X_4 \quad (2)$$

Таблица 1. Уровни и интервалы варьирования исследуемых факторов

| Фактор | Обозначение | | Интервал варьирования фактора | Уровень варьирования фактора | | |
|----------------------------------|-------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------|-------|-------|
| | натуральное | нормализованное | | -1 | 0 | +1 |
| Концентрация кислоты, г/л | c | x ₁ | 18.25 | 54.75 | 72.92 | 91.25 |
| Температура, °С | t | x ₂ | 10 | 80 | 90 | 100 |
| Продолжительность гидролиза, мин | τ | x ₃ | 30 | 60 | 90 | 120 |
| Степень помола, °ШР | °ШР | x ₄ | 35 | 15 | 50 | 85 |

Были построены поверхности откликов степени полимеризации в зависимости от температуры и времени гидролиза, при разных концентрациях волокнистой массы и значениях степени помола.

Характеристическую вязкость и степень полимеризации МКЦ после гидролиза определяли железовиннонатриевым комплексом (ЖВНК) [22].

Для определения насыпной плотности образец микрокристаллической целлюлозы массой 5.0 г помещали в установленный на волюмометре мерный цилиндр. В течение 10 минут навеска МКЦ уплотнялась при заданных амплитудах и частоте колебаний. Насыпную плотность (γ , г/см³) рассчитывали по формуле:

$$\gamma = \frac{g_1 + g}{V}, \quad (3)$$

где g – масса мерного цилиндра, г; g_1 – масса мерного цилиндра с гидролизованной целлюлозой, г; V – объем мерного цилиндра, занимаемый гидролизованной целлюлозой, см³.

Расчет индекса кристалличности образцов (СК) определяли по методу Сегала [21]. Водоудерживающую способность, характеризующую степень набухания целлюлозных волокон, определяли по методу, предложенному Джайме [23], внешнюю удельную поверхность суспензии целлюлозы в процессе размола измеряли по способу Е.Я. Винецкой [24].

Вулканизируемую резиновую смесь получали из каучука СКС-30АРК на валковом смесителе ЛБ 320 160/160 Л путем вальцевания в течение 7 мин между валками при зазоре (1.15±0.05) мм, делали подрезы на 3/4 валка с каждой стороны через каждые 30 с, затем по всей длине валка равномерно вводили 10–30 мас. ч. микрокристаллической целлюлозы [25].

Обсуждение результатов

С целью определения приемлемых условий процесса гидролиза и оценки влияния предгидролизного размола на качественные характеристики микрокристаллической целлюлозы проводили сравнительный анализ изменения химического состава и бумагообразующих свойств исходных образцов белой целлюлозы. На рисунке 1 приведены микрофотографии, полученные с помощью микроскопа SEM Hitachi SU3500 и TM4000, в таблице 2 – количественные данные, иллюстрирующие эффективность разработки БСЛЦ и БССЦ во время предгидролизного размола.

Как видно, с увеличением степени помола количество лигнина снизилось у образцов БСЛЦ на 10%, из пшеничной соломы – на 40%, массовая доля альфа-целлюлозы, внешняя удельная поверхность и водоудерживающая способность увеличились в среднем на 3%, 25%, 50% соответственно.

Удаление аморфных фракций у образцов БСЛЦ, БССЦ для получения МКЦ осуществляли в процессе кислотного гидролиза. Задача оптимизации была сформулирована следующим образом: в пределах изученной области факторного пространства $54.75 \leq X_1 \leq 91.25$, $80 \leq X_2 \leq 100$, $60 \leq X_3 \leq 120$, $15 \leq X_4 \leq 85$ вычислить, какой из факторов оказывает наибольшее влияние на количественные значения γ . Зависимость выходного параметра γ от независимых переменных X аппроксимировали уравнением регрессии.

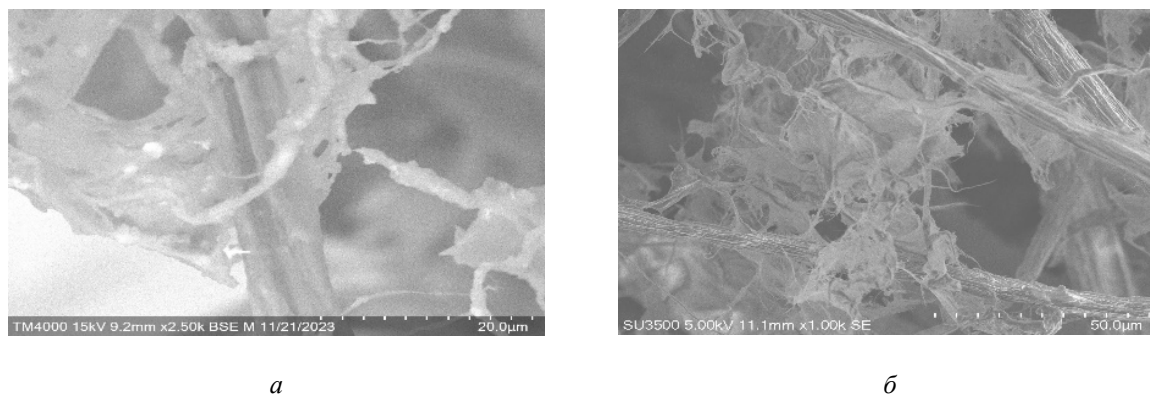


Рис. 1. Структура образцов волокон целлюлозы при 85 °ШР: *а* – беленая сульфатная листовая целлюлоза, *б* – беленая сульфатная целлюлоза из соломы

Таблица 2. Характеристики исходных образцов беленой целлюлозы

| Образцы целлюлозы | Массовая доля в целлюлозе, % | | Внешняя удельная по- верхность, м²/г | Водоудерживающая способность, % |
|-------------------------------|------------------------------|--------|---|------------------------------------|
| | Альфа-целлюлоза | Лигнин | | |
| До размола (15 °ШР) | | | | |
| БСЛЦ | 93.3 | 0.22 | 10.8 | 210 |
| БССЦ | 96.6 | 0.27 | 10.1 | 225 |
| После размола в воде (85 °ШР) | | | | |
| БСЛЦ | 95.2 | 0.20 | 13.9 | 430 |
| БССЦ | 97.5 | 0.22 | 13.4 | 480 |

Поверхности откликов показателя степени полимеризации как функции от температуры и продолжительности гидролиза при разной степени помола и концентрации соляной кислоты (в работе показано на примере БСЛЦ) представлены на рисунке 2.

Для прогнозирования степени полимеризации микрокристаллической целлюлозы, полученной с применением предгидролизного размола на полупромышленной дисковой мельнице, было выведено обобщенное уравнение регрессии, связывающее данный параметр с исследуемыми факторами в процессе гидролиза:

$$Y = 650.09 - 2.36X_1 - 1.56X_2 - 2.63X_3 - 3.23X_4 + 0.01X_1X_3 + 0.01X_1X_4 + 0.01X_2X_4 + 0.02X_3X_4 - 0.02X_4^2 \quad (4)$$

В уравнении используются кодированные значения переменных. Величина коэффициента детерминации $R^2 = 92.4\%$. Оценка значимости основных факторов и их парных взаимодействий наглядно представлена на диаграмме Парето (рис. 3), где длина каждого столбца соответствует отношению величины фактора к его стандартной ошибке. Вертикальная линия обозначает порог статистической значимости ($p = 0.05$). Факторы, превышающие этот порог, признаны статистически значимыми. Согласно рисунку 3, степень помола волокнистой массы является ключевым фактором, влияющим на величину степени полимеризации, а совместные парные взаимодействия позволяют прогнозировать наилучшие параметры для проведения гидролиза.

На наш взгляд, развитие внешней удельной поверхности волокон и снижение скорости водоотдачи положительно в дальнейшем сказываются на повышении адсорбционной способности волокон целлюлозы во время процесса гидролиза, так как происходит более быстрое разрушение межмолекулярных водородных связей внутри клеточной стенки волокна и ее набухание одновременно с химической деградацией. Это объясняется тем, что при размоле волокнистой суспензии в водной среде из растительных полимеров максимально удаляются примеси, которые снижают адсорбционную способность растительных волокон, тем самым увеличивая количество естественных пор в целлюлозе, что в дальнейшем облегчает проникновение кислоты в растительную клетку с последующим равномерным нагревом всего гидролизующего материала.

На основе полученных данных математических моделей был произведен компьютерный расчет наиболее эффективных условий проведения гидролиза. В таблице 3 приведены сравнительные характеристики образцов МКЦ, полученных из волокнистой массы с применением предгидролизного размола (85 °ШР) и без него. Также представлены оптимальные параметры гидролиза для каждого типа образцов, обеспечивающие максимальный выход продукта с сохранением его качественных показателей.

Степень полимеризации МКЦ по эффективным условиям проведения гидролиза соответствует расчетным данным, что говорит об адекватности построенной модели реальному процессу.

Для исследования влияния МКЦ на свойства композиционных материалов ее вводили в состав каучука в качестве наполнителя. Традиционно вулканизируемые резиновые смеси получают смешением суперабсорбирующего полимера с гидрофобным каучуком и другими ингредиентами с последующей вулканизацией. Общими недостатками существующих способов является повышенное содержание композиционного активатора вулканизации – оксида цинка, использование дорогостоящей натрийкарбоксиметилцеллюлозы, относительно не высокие физико-механические характеристики готовой композиции [25]. Исследования резиновых композиций путем частичной замены технического углерода на микрокристаллическую целлюлозу показали, что введение МКЦ в количестве 10–30 мас.ч. в бутадиен-стирольный каучук СКС-30 АРК способствует повышению эластичности и износостойкости композитов, а также повышает степень набухания материалов в агрессивных водных средах, что расширяет области его применения (табл. 4).

Например, введение микрокристаллической целлюлозы в состав резиновой смеси в количестве 30 мас.ч. повышает ее физико-химические характеристики: условную прочность при растяжении – на 100%; относительное удлинение при разрыве – на 50%; удельную работу разрушения – на 230%; равновесную степень набухания: в 23% растворе NaCl – на 49.2%; в воде – на 39.6%.

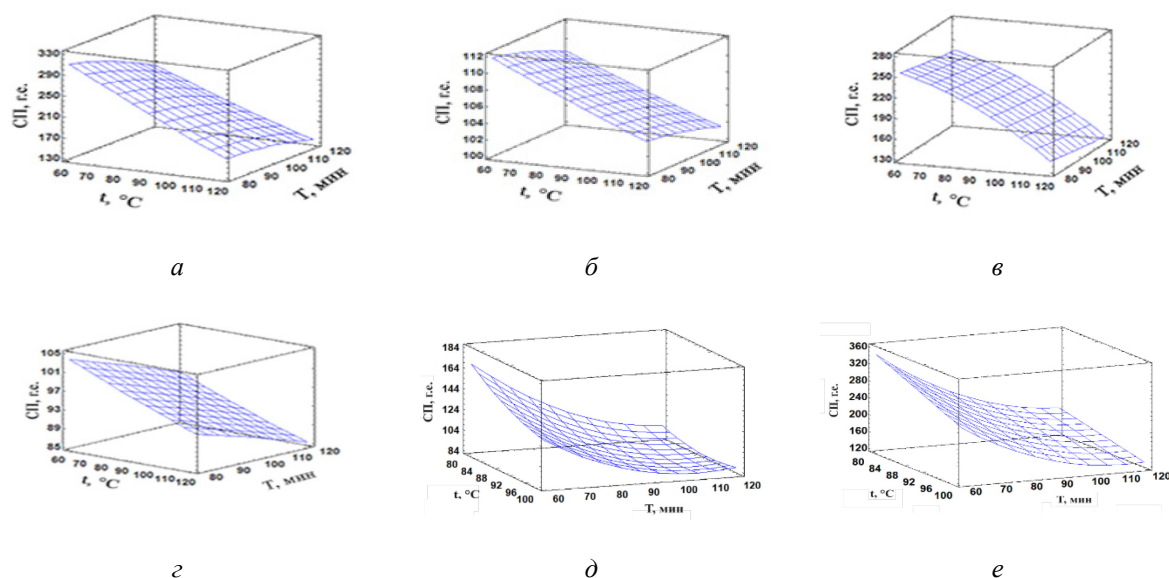


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации от температуры и продолжительности гидролиза при степени помола, °ШР: концентрация кислоты 54.75 г/л а – 15; б – 85; концентрация кислоты 72.92 г/л в – 15; г – 85; концентрация кислоты 91.25 г/л д – 15; е – 85

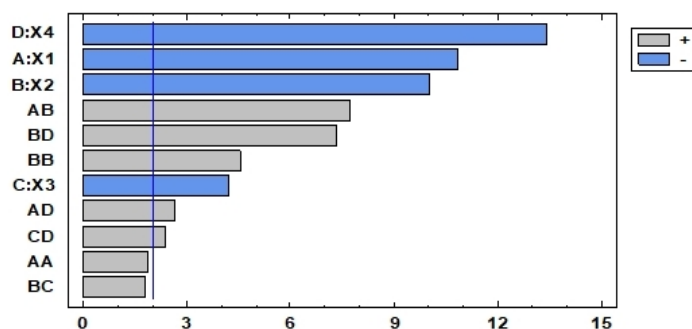


Рис. 3. Диаграмма Парето для выходного параметра Y: X₁ (А) – концентрация кислоты, г/л; X₂ (В) – температура, °С; X₃ (С) – продолжительность гидролиза, мин; X₄ (D) – степень помола, °ШР

Таблица 3. Характеристики образцов МКЦ

| Вид сырья | СП | СК | Насыпная плотность, г/мл | Наиболее эффективные условия проведения гидролиза |
|-------------------------------|-----|------|--------------------------|--|
| До размола (15 °ШР) | | | | |
| БСЛЦ | 210 | 76.7 | 0.308 | Концентрация HCl 72.92 г/л, температура 100 °С, время 60 мин |
| БССЦ | 210 | 63.5 | 0.342 | |
| После размола в воде (85 °ШР) | | | | |
| БСЛЦ | 120 | 77.4 | 0.356 | Концентрация HCl 54.75 г/л, температура 90 °С, время 60 мин |
| БССЦ | 160 | 72.8 | 0.411 | |

Таблица 4. Физико-механические характеристики и степень набухания вулканизатов

| Образец | Условная прочность при растяжении, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % | Удельная работа разрушения, кДж/м ³ | Равновесная степень набухания | |
|---------------|--|--|--|-------------------------------|-----------|
| | | | | в 23% растворе NaCl, % | в воде, % |
| Контрольный | 13.06 | 752.5 | 51.1 | 12.3 | 26.2 |
| 10 мас.ч. МКЦ | 19.88 | 907.5 | 97.34 | 34.0 | 46.1 |
| 20 мас.ч. МКЦ | 22.6 | 1037.5 | 141.41 | 41.3 | 52.6 |
| 30 мас.ч. МКЦ | 26.88 | 1129 | 173.04 | 61.5 | 65.8 |

Примечание: контрольный – образец без введения МКЦ.

Выводы

Полученные результаты подтверждают эффективность применения предгидролизного размола волокнистой массы в водной среде перед процессом гидролиза. Установлено, что с повышением степени помола волокнистой массы по шкале Шоппер-Риглера происходит более интенсивное разрушение структурных связей между молекулами целлюлозы во время химической обработки. В результате химической обработки наименьшее значение степени полимеризации после предгидролизного размола целлюлозы в водной среде получено у образцов целлюлозы из БСЛЦ. Введение микрокристаллической целлюлозы в виде наполнителя в композицию резинового каучука увеличивает длительность эксплуатации вулканизируемой резиновой смеси, повышает способность первичного и повторного ее набухания в различных средах с сохранением физико-механических характеристик на требуемом уровне.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Trache D., Hazwan Hussin M., Caryn Tan Hui Chuin et al. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. Vol. 93A. Pp. 789–804. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056>.
2. Battista O., Smith P. Microcrystalline cellulose // Industrial and Engineering Chemistry. 1962. Vol. 54. Pp. 20–29.
3. Miller J. Nanocellulose: Producers, Products and Applications – A Guide for End Users // TAPPI. 2017. P. 170.
4. Tan W.Y., Gopinath S.C.B., Anbu P., Velusamy P., Gunny A.A.N., Chen Y., Subramaniam S. Generation of microcrystalline cellulose from cotton waste and its properties // BioResources. 2023. Vol. 8(3). Pp. 4884–4896. <https://doi.org/10.15376/biores.18.3.4884-4896>.
5. García Hernández M.A., Marure A.L., Neira Velázquez M.G., Mariano Torres J.A., Galvan A.A. Microcrystalline cellulose isolation – Proposed mechanism: Enhanced coupling // BioResources. 2023. Vol. 18(1). Pp. 1788–1802. <https://doi.org/10.15376/biores.18.1.1788-1802>.
6. Малова А.С., Сунайт В.Н. Использование порошковых целлюлозных материалов в производстве бумаги и картона // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения: материалы II Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП. СПб, 2020. Т. 1. С. 46–51.
7. Cellulose Powder Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2018–2025. Researchstore.biz. US, 2018. 99 p.
8. Нуртдинов Р.М. Разработка биотехнологического комплекса переработки растительного сырья и отходов сельскохозяйственного производства // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №2. С. 143–147.
9. Валеева Р.Т., Понкратов А.С., Мухачев С.Г. Солома как перспективное сырье для биотехнологических производств: монография. Казань, 2016. 144 с.
10. Ardizzone S. Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability // Cellulose. 1999. Vol. 6, no. 1. Pp. 57–69.
11. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 33–41.
12. Vasilyeva D.Yu., Yurtaeva L.V., Marchenko R.A. Investigation of the influence of the pattern of a disc mill set on the process of obtaining powdered pulp // Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol. 2094. 42050. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2094/4/042050>.
13. Yurtayeva L.V., Alashkevich Yu.D., Marchenko R.A. Parameters affecting the mechanical refining process of plant raw materials using a jet-impingement method // BioResources. 2021. Vol. 16, no. 2. Pp. 4212–4220. <https://doi.org/10.15376/biores.16.2.4212-4220>.
14. Слизикова Е.А., Юртаева Л.В. Роль процесса размола при получении микрокристаллической целлюлозы // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием). Красноярск, 2024. С. 188–190.

15. Алашкевич Ю.Д., Юртаева Л.В., Каплёв Е.В., Слизилова Е.А., Пожаркова С.А., Марченко Р.А. Влияние характера размола волокнистой массы на качественные характеристики готовых бумажных изделий // Хвойные бореальной зоны. 2025. Т. 43, №1. С. 107–114. <https://doi.org/10.53374/1993-0135-2025-1-107-114>.
16. ГОСТ 11960-79. Полуфабрикаты волокнистые и сырьё из однолетних растений для целлюлознобумажного производства. Метод определения содержания лигнина. М., 1980. 8 с.
17. ГОСТ 6840-78. Целлолоза. Метод определения альфа-целлолозы. М., 1978.
18. ISO 5267-1:1999/Cor.1:2001. Целлюлоза. Определение способности к обезвоживанию. Часть 1. Метод Шоппер-Риглера. 8 с.
19. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М., 1991. 320 с.
20. Васильева Д.Ю., Зырянов Д.Е., Решетова Н.С., Юртаева Л.В. Влияние ножевого способа размола волокнистой массы на процесс получения готовой продукции // «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. актуальные задачи и перспективные решения»: Матер. II Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП. СПб., 2020. С. 16–20.
21. Пен Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск, 2003. 246 с.
22. Segal L., Creely J.J., Martin A.E., Conrad C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer // Textile Research Journal. 1959. Vol. 29(10). Pp. 786–794.
23. Jaume G. Zellstoff und Papier. 1961. Vol. 11. Pp. 432–438.
24. Винецкая Е.Я. Адсорбционный метод определения внешней удельной поверхности суспензии целлюлозы в процессе размола // Бумажная промышленность. 1958. №4. С. 21–22.
25. Патент №2828592 (РФ). Вулканизируемая резиновая смесь / Ю.Д. Алашкевич, Л.В. Юртаева, Е.В. Каплёв, Е.А. Слизилова, В.Д. Ворончихин. – 14.10.2024.

Поступила в редакцию 21 мая 2025 г.

После переработки 29 октября 2025 г.

Принята к публикации 30 октября 2025 г.

Yurtayeva L.V., Alashkevich Y.D., Tovbis M.S. THE INFLUENCE OF PREHYDROLYSIS GRINDING OF FIBROUS MASS ON THE QUALITATIVE CHARACTERISTICS OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE*

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, ave. Krasnoyarskii rabochii, 31, Krasnoyarsk, 660037, Russia, 2052727@mail.ru

The positive effect of pre-hydrolysis grinding of fibrous mass on the quality parameters of microcrystalline cellulose samples is shown. A comparative study of the properties of MCC from secondary lignocellulosic materials was conducted using wheat straw and bleached sulfate hardwood pulp as examples. The study of MCC samples from unmilled fibrous mass (grinding degree 15 °SR) and obtained with pre-hydrolysis grinding to a grinding degree of 85 °SR showed that the degree of polymerization decreases by 25%, the degree of crystallinity increases by 10±1%, and the bulk density by 25%. The lignin content decreases due to pre-hydrolysis grinding in samples from wheat straw by 40%, and from BSLC by 10%, which can be explained by the different structure of the fibers. When analyzing the quality characteristics of MCC samples obtained from bleached sulfate hardwood pulp and wheat straw, it was found that the use of secondary lignocellulose materials in the production of MCC is an economically and technologically justified solution. The use of alternative raw materials allows for a 1.5-fold reduction in production costs for the production of MCC and helps reduce the environmental impact.

Keywords: agricultural waste, grinding of fibrous materials, microcrystalline cellulose, degree of polymerization.

For citing: Yurtayeva L.V., Alashkevich Y.D., Tovbis M.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 4, pp. 407–415. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250417354>.

References

1. Trache D., Hazwan Hussin M., Caryn Tan Hui Chuin et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 93A, pp. 789–804. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056>.
2. Battista O., Smith P. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1962, vol. 54, pp. 20–29.
3. Miller J. *TAPPI*, 2017, p. 170.
4. Tan W.Y., Gopinath S.C.B., Anbu P., Velusamy P., Gunny A.A.N., Chen Y., Subramaniam S. *BioResources*, 2023, vol. 8(3), pp. 4884–4896. <https://doi.org/10.15376/biores.18.3.4884-4896>.
5. García Hernández M.A., Marure A.L., Neira Velázquez M.G., Mariano Torres J.A., Galvan A.A. *BioResources*, 2023, vol. 18(1), pp. 1788–1802. <https://doi.org/10.15376/biores.18.1.1788-1802>.
6. Malova A.S., Sunayt V.N. *Sovremennaya tsellyulozno-bumazhnaya promyshlennost'. Aktual'nyye zadachi i perspektivnyye resheniya: materialy II Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii molodykh uchonykh i*

* Corresponding author.

- spetsialistov TsBP*. [Modern pulp and paper industry. Current challenges and promising solutions: Proceedings of the II International Scientific and Technical Conference of Young Scientists and Specialists in the Pulp and Paper Industry]. St. Petersburg, 2020, vol. 1, pp. 46–51. (in Russ.).
7. *Cellulose Powder Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2018–2025*. Researchstore.biz. US, 2018, 99 p.
 8. Nurtdinov R.M. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, no. 2, pp. 143–147. (in Russ.).
 9. Valeyeva R.T., Ponkratov A.S., Mukhachev S.G. *Soloma kak perspektivnoye syr'ye dlya biotekhnologicheskikh proizvodstv: monografiya*. [Straw as a promising raw material for biotechnological production: monograph]. Kazan', 2016, 144 p. (in Russ.).
 10. Ardizzzone S. *Cellulose*, 1999, vol. 6, no. 1, pp. 57–69.
 11. Autlov S.A., Bazarnova N.G., Kushnir Ye.Yu. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 33–41. (in Russ.).
 12. Vasilyeva D.Yu., Yurtaeva L.V., Marchenko R.A. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2094, 42050. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2094/4/042050>.
 13. Yurtayeva L.V., Alashkevich Yu.D., Marchenko R.A. *BioResources*, 2021, vol. 16, no. 2, pp. 4212–4220. <https://doi.org/10.15376/biores.16.2.4212-4220>.
 14. Slizikova Ye.A., Yurtayeva L.V. *Molodyye uchenyye v reshenii aktual'nykh problem nauki: sbornik materialov Vse-rossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh (s mezhdunarodnym uchastiyem)*. [Young scientists in solving current problems of science: collection of materials of the All-Russian scientific and practical conference of students, graduate students and young scientists (with international participation)]. Krasnoyarsk, 2024, pp. 188–190. (in Russ.).
 15. Alashkevich Yu.D., Yurtayeva L.V., Kaplov Ye.V., Slizikova Ye.A., Pozharkova S.A., Marchenko R.A. *Khvoynyye boreal'noy zony*, 2025, vol. 43, no. 1, pp. 107–114. <https://doi.org/10.53374/1993-0135-2025-1-107-114>. (in Russ.).
 16. *GOST 11960-79. Polufabrikaty voloknistyye i syr'ye iz odnoletnikh rasteniy dlya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Metod opredeleniya sodержaniya lignina*. [GOST 11960-79. Semi-finished fibrous products and raw materials from annual plants for pulp and paper production. Method for determining lignin content]. Moscow, 1980, 8 p. (in Russ.).
 17. *GOST 6840-78. Tsellyuloza. Metod opredeleniya al'fa-tsellyulozy*. [GOST 6840-78. Cellulose. Method for determination of alpha-cellulose]. Moscow, 1978. (in Russ.).
 18. *ISO 5267-1:1999/Cor.1:2001. Tsellyuloza. Opredeleniye sposobnosti k obezvozhivaniyu. Chast' 1. Metod Shop-per-Riglera*. [ISO 5267-1:1999/Cor.1:2001. Pulps. Determination of drainability. Part 1: Schopper-Riegler method]. 8 p. (in Russ.).
 19. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy: uchebnoye posobiye dlya vuzov*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: a textbook for universities]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
 20. Vasilyeva D.Yu., Zyryanov D.E., Reshetova N.S., Yurtaeva L.V. *Sovremennaya tsellyulozno-bumazhnaya promyshlennost'. aktual'nyye zadachi i perspektivnyye resheniya»: Mater. II Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii molodykh uchonykh i spetsialistov TSBP* ["Modern pulp and paper industry. Current challenges and promising solutions": Proceedings of the II International Scientific and Technical Conference of Young Scientists and Specialists in the Pulp and Paper Industry]. St. Petersburg, 2020, pp. 16–20. (in Russ.).
 21. Pen R.Z. *Planirovaniye eksperimenta v Statgraphics*. [Experimental Design in Statgraphics]. Krasnoyarsk, 2003, 246 p. (in Russ.).
 22. Segal L., Creely J.J., Martin A.E., Conrad C.M. *Textile Research Journal*, 1959, vol. 29(10), pp. 786–794.
 23. Jayme G. *Zellstoff und Papier*, 1961, vol. 11, pp. 432–438.
 24. Vinetskaya Ye.Ya. *Bumazhnaya promyshlennost'*, 1958, no. 4, pp. 21–22. (in Russ.).
 25. Patent 2828592 (RU). 14.10.2024. (in Russ.).

Received May 21, 2025

Revised October 29, 2025

Accepted October 30, 2025

Сведения об авторах

Юртаева Лариса Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры МАПТ, 2052727@mail.ru

Алашкевич Юрий Давыдович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры МАПТ, alashkevichud@mail.sibsau.ru

Товбис Михаил Семенович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии и технологии органических веществ, tovbis@bk.ru

Information about authors

Yurtaeva Larisa Vladimirovna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the MAPT Department, 2052727@mail.ru

Alashkevich Yuri Davydovich – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the MAPT Department, alashkevichud@mail.sibsau.ru

Tovbis Mikhail Semenovich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Organic Chemistry and Technology of Organic Substances Department, tovbis@bk.ru