

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ә. Бүркітбаев атындағы Өнеркәсіптік инженерия институты

ӘОЖ 665.622.43.046.6-52 (043)

Қолжазба құқығында

Қалдыбаева Айжан Дәлелбекқызы

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін дайындалған

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Диссертация атауы

Қарасора арамшөбінен сілтілі органосольвенттік әдісімен алынған техникалық целлюлозаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу

Дайындау бағыты

6М072200 – Полиграфия

Ғылыми жетекші,

хим. ғыл. канд., ассоц. профессор

 Ибраева Ж.Е.

« 20 » 05 2019 ж.

Пікір беруші,

хим. ғыл. канд., доцент

 Джумекеева А.И.

« 24 » 08 2019 ж.

Норма бақылаушы,

лектор

 Толыбаева Ж.Ж.

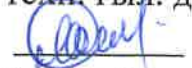
« 30 » 05 2019 ж.

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

Көлік техникасы

кафедра меңгерушісі

техн. ғыл. д-ры, профессор

 С.А. Машеков

« 31 » 05 2019 ж.

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

А. Бүркітбаев атындағы Өнеркәсіптік инженерия институты

«Транспорттық техника» кафедрасы

6М072200 – Полиграфия

БЕКІТЕМІН

Көлік техникасы

кафедра меңгерушісі

техн. ғыл. д-ры., профессор

 С.А. Машеков

« 3 » 11 2017 ж.

**Магистрлік диссертация орындауға
ТАПСЫРМА**

Магистрант Қалдыбаева Айжан Дәлелбекқызы

Тақырыбы: Қарасора арамшөбінен сілтілі органосольвенттік әдісімен алынған техникалық целлюлозаның физико-химиялық қасиеттерін зерттеу

Университет Ректорының 2017 жылғы "30" қазан №1596-м бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2019 жылғы "28" маусым

Магистрлік диссертацияның бастапқы берілістері:

Целлюлоза, ағаш емес өсімдік шикізаты

Магистрлік диссертацияда қарастырылатын мәселелер тізімі

а) стандартты әдістер бойынша қарасора арамшөбінен, қамыстан, күріш қауызынан алынған целлюлозаның физико-химиялық көрсеткіштерін зерттеу

б) өсімдіктекті шикізаттан алынған органосольвентті целлюлозаның қасиеттеріне сілтілік өңдеудің әсерін анықтау

в) целлюлоза талшықтарын ИҚ-спектроскопия мен растрлық электронды микроскопты пайдалана отырып зерттеу

г) зертханалық жағдайда әртүрлі ағаштекті емес шикізаттан алынған, қағаз құйындыларын алу және оптикалық қасиеттерін зерттеу

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс): ____ слайдта диссертация презентациясы

Ұсынылатын негізгі әдебиет:

1 А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер., А.Р. Галимова (Минакова). Ресурсосберегающая переработка недревесного растительного сырья//Лесной вестник, 2007.— № 8. — С. 137-140.

2 Вураско, А.В. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса [Текст] / А.В. Вураско [и др.] // Химия растительного сырья. – 2007. – № 2. – С. 21-25.

3 Цуканов, С.Н. Гидротермобарический способ получения целлюлозы из отходов злаков [Текст] / С.Н. Цуканов, В.В. Будаева // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-1. – С. 236-239

4 Минакова, А.Р. Получение целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья: автореф. дис. ...канд. тех. наук: 05.21.03 [Текст] / А.Р. Минакова – Архангельск, 2008. – 19 с.

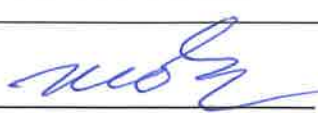
Магистрлік диссертация дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдебиеттік шолу	15 мамыр 2018 жыл	
Тәжірибелік бөлім	15 қаңтар 2019 жыл	
Нәтижелер және оларды талқылау	20 сәуір 2019 жыл	

Аяқталған магистрлік диссертация бөлімдеріне кеңесшілер мен норма бақылаушының қойған қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдебиеттік шолу	хим.ғыл.канд., ассоц. профессор Ибраева Ж.Е.	15.05.18	
Тәжірибелік бөлім	хим.ғыл.канд., ассоц. профессор Ибраева Ж.Е.	15.01.19	
Нәтижелер және оларды талқылау	хим.ғыл.канд., ассоц. профессор Ибраева Ж.Е.	20.04.19	
Норма бақылаушы	лектор, Толыбаева Ж.Ж.	30.05.19	

Ғылыми жетекші

 Ибраева Ж.Е.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы

 Қалдыбаева А.Д.

Күні

« 03 » 11 2017ж.

АНДАТПА

Диссертацияда сілтілі органосольвентті әдіспен Қазақстан Республикасының аумағында өсіріліп жатқан, ағаштекті емес біржылдық өсімдіктекті шикізаттан (қарасора арамшөбі, қамыс, күріш қауызы) алынған целлюлозды материалдың физико-химиялық қасиеттері зерттелді. Стандартты әдістер бойынша қарасора арамшөбінен, қамыстан, күріш қауызынан алынған целлюлозаның физико-химиялық көрсеткіштерін алып, өсімдіктекті шикізаттан алынған органосольвентті целлюлозаның қасиеттерін анықтады. Целлюлоза талшықтары ИҚ-спектроскопия мен растрлық электронды микроскопты пайдалана отырып зерттелді. ТГТ және ДСК әдістерін пайдалана отырып, әртүрлі ағаштекті емес шикізаттан алынған целлюлозаның термиялық қасиеттері анықталды.

Ағаштекті емес өсімдік шикізатынан орносольвенттік әдіспен қайнату экологиялық жағынан қауіпі аз сонымен қатар, бір кезеңде бірегей қасиеттерге ие техникалық целлюлозаны жоғары көлемде құрамында хлорлы қосылыстары бар заттарды пайдаланбай өндіруге мүмкіндік береді.

АННОТАЦИЯ

В данной диссертационной работе исследованы физико-химические свойства целлюлозного материала из различного вида недровесного однолетнего растительного сырья (конопля сорная, камыш, рисовая шелуха), произрастающего на территории Республики Казахстан щелочным органосольвентным способом. Изучены физико-химические показатели целлюлозы, полученной из конопли сорной, камыша, рисовой шелухи по стандартным методикам, и влияния щелочной обработки на свойства органосольвентной целлюлозы из растительного сырья. Исследовали волокна целлюлозы с использованием ИК-спектроскопии и растрового электронного микроскопа, а так же, изучили термические свойства целлюлозы из различного недровесного сырья методами ТГА и ДСК.

Органосольвентный способ варки недровесного растительного сырья, являясь экологически малоопасными, позволяет получать техническую целлюлозу с высоким выходом и уникальными свойствами в одну стадию без применения хлорсодержащих реагентов.

ANNOTATION

In this dissertation, the physicochemical properties of cellulosic material from various types of non-wood annual plant materials (hemp, reed, rice husk) grown in the Republic of Kazakhstan by an alkaline organosolvent method are investigated. Namely, the physico-chemical parameters of cellulose obtained from hemp weed, reed, rice husk by standard methods, and the effect of alkaline treatment on the properties of organic solvent cellulose from vegetable raw materials were investigated. Cellulose fibers were studied using IR spectroscopy and a scanning electron microscope, and the thermal properties of cellulose from various non-wood raw materials were studied using TGA and DSC methods.

Organosolvent method of cooking non-wood plant materials, being environmentally low hazardous, allows to obtain technical pulp with high yield and unique properties in one stage without the use of chlorine-containing reagents.

Қарасора арамшөбінен сілтілі органосольвенттік әдісімен алынған техникалық целлюлозаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Осы диссертацияда келесідей стандарттарға сілтемелер қолданылды:
ГОСТ 4919.2-77 Реактивтер және өте таза заттар. Буферлік ерітінділерді дайындау әдістері.

ГОСТ 7500-85 Қағаз және картон. Талшық құрамын анықтау әдістері.

ГОСТ 30113-94 ISO ақтығын анықтау әдісі.

ГОСТ Р ИСО 11475–2010 *CIE D65/10°* тазартқышы (күндізгі жарық) бойынша ақтықты анықтау әдісі.

ГОСТ Р ИСО 11476–2010 *CIE D65/10°* тазартқышы (жасанды жарық) бойынша ақтықты анықтау әдісі.

ГОСТ 6.38-90 Бірыңғай құжаттама жүйесі. Құжаттарды әкімшілік-ұйымдастыру сызбасы. Құжаттарды рәсімдеуге қойылатын талаптар.

ГОСТ 7.1-84 Ақпараттық, кітапханалық және басылымдық стандарттар жүйесі. Құжаттың библиографиялық сипаттамасы. Жалпы талаптар және жобалау ережелері.

ГОСТ 7.54-88 Ақпараттық, кітапханалық және басылымдық стандарттар жүйесі. Ғылыми-техникалық құжаттардағы заттар мен материалдардың қасиеттері туралы сандық деректерді ұсыну. Жалпы талаптар.

ГОСТ 7.32-2001 Ғылыми-зерттеу жұмыс бойынша есеп беру. Құрылым және дизайн ережелері.

ГОСТ 8.417-81 Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Физикалық мөлшердің бірлігі.

АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ПД	Полимеризациялану деңгейі
ММТ	Молекулярлы-массалық таралу
ИҚ	Инфрақызыл
ДСК	Дифференциалды сканерлеуші калориметрия
ТГТ	Термиялық гравиметриялық талдау
РЭМ	Растрлық электронды микроскоп
SEM	Сканерлеуші электронды микроскоп
ISO	International Organization for Standardization
ҚТФ	Қысқа талшықты фракция (костра)
ҰТФ	Ұзын талшықты фракция (пенька)
А.қ.ш.	Абсолютті құрғақ шикізат
pH	Сутегі индексі
М	Моль
Н	Нормалық
Гц	Герц
Г	Грамм
См	Сантиметр
Мм	Миллиметр
Нм	Нанометр

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	11
1 Әдебиетке шолу	13
1.1 Целлюлозаның құрылымы мен қасиеттері	13
1.2 Целлюлозаны алу көздері	18
1.3 Қарасорадан алынған целлюлозаны пайдалану артықшылықтары	19
1.4 Целлюлозаны алу жолдары	20
1.5 Өсімдік шикізатынан алынған целлюлозаның қасиеттері және алу технологиялары	25
2 Тәжірибелік бөлім	31
2.1 Бастапқы заттарға сипаттама	31
2.1.1 Материалдар	31
2.1.2 Реагенттер	31
2.2 Тепе-тең перуксус қышқылын дайындау және талдау	31
2.2.1 Сутегі асқын тотығының концентрациясын анықтау	31
2.2.2 Сірке қышқылының концентрациясын анықтау	32
2.2.3 Тепе-тең перуксус қышқылын алу (тПУҚ).	32
2.3 Техникалық целлюлозаны алу әдістемесі	33
2.4 Қағаз құймаларын алу	33
2.5 Зерттеу әдістері	36
2.5.1 Оптикалық эмиссиялық спектрометрия (ICP-OES) және плазмамен индуктивті байланысқан масс-спектрометрия (ICP-MS) әдістері	36
2.5.2 Целлюлоза талшығын микроскопиялық зерттеу	37
2.5.3 Инфрақызыл спектроскопия	37
2.5.4 Дифференциалды сканерлеуші калориметрия	38
2.5.5 Термиялық гравиметриялық талдау	38
2.5.6 Қағаздың сорбциялық қасиетін зерттеу	39
2.5.7 Қағаз құймаларының оптикалық қасиеттерін зерттеу	40
2.5.8 Қағаз құймаларының механикалық қасиеттерін зерттеу	40
3 Нәтижелер мен талқылау	42
3.1 Өсімдік шикізатынан алынған органосольвентті целлюлозаның қасиетіне сілтілі өндеудің әсерін зерттеу	42
3.2 Целлюлоза талшықтарының құрылымын микроскопиялық зерттеу	46
3.3 ИК-спектроскопия, ДСК және ТГТ талдауларының нәтижелері	49
3.4 Өсімдік шикізатынан алынған целлюлоза талшығының құрылымдық-морфологиялық сипаттамалары	57
3.5 Қағаздың оптикалық қасиетін зерттеу	61
Қорытынды	66
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	67

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Жұмыс қарасора арамшөбінен сілтілі органосольвенттік әдісімен алынған целлюлозды материалдың физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге арналған. Қарасорадан алынған целлюлозаның қасиетін салыстыру үшін қамыс пен күріш қауызынан алынған целлюлозаның физико-химиялық қасиеттері зерттелді. Ағаштан басқа өсімдік текті шикізат ретінде алынған целлюлоза, лабораториялық жағдайда, қағаз өндірісі үшін талшықты материалға негіз болып пайдаланылды.

Жұмысты орындау барысында келісі физико-химиялық әдістер пайдаланылды: ИК-Фурье спектроскопия, дифференциалды сканерлеуші калориметрия, термиялық гравиметриялық талдау, сканерлеуші электронды микроскопия.

Жұмыстың өзектілігі. Қазіргі таңда жарма дақылдарын өндіру басты сала болып табылатын, ел ішіндегі ауылшаруашылық қалдықтарын қайта өңдеу, өңдеу шаруашылығының өткір мәселесі болып табылады. Алаңдарға қалдырылған ауылшаруашылық культура қалдықтары әлі күнге дейін кең қолданыс таппады, осының барлығы қоршаған ортаға экологиялық зардап келтіруде. Ағаштекті емес шикізаттан целлюлозаны алу технологиясының басты артықшылығы қайта жаңғыртылуы және қымбат емес бағасы. Мысалы, бір гектардан жиналған қарасорадан алынған қағазды, сондай аумақта өсірілген ағаштан өндірілген қағазға қарағанда төрт есе көп алуға болады [1].

Целлюлозаны ағаштекті емес шикізаттан алуды дәстүрлі сілтілік делигнификациялау әдістерімен қатар замануи әдістермен де алуға болады [2-4]. Делигнификацияның замануи әдістері экологиялық жағынан қауіпі аз сонымен қатар, бір кезеңде бірегей қасиеттерге ие техникалық целлюлозаны жоғары көлемде құрамында хлорлы қосылыстары бар заттарды пайдаланбай өндіруге мүмкіндік береді. Алайда, целлюлозалы материалды алуды әзірлеуде технологиялық аспектілердің, оған қоса қасиеттерін зерттеуде жүйелі деректерінің болмауы өндіріске ендіріп қолданылуына кедергі келтіреді.

Бұның барлығы ағаштекті емес шикізат көзінен техникалық целлюлозаны алудың, сонымен қатар жарма және астық тұқымдастарын қайта өңдеу барысында алынған целлюлозалы материалдың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу бойынша, экологиялық қауіпі төмен технология әзірлеу мәселесінің өзекті екендігін көрсетіп отыр.

Жұмыстың мақсаты мен тапсырмалары. Жұмыстың мақсаты сілтілі органосольвенттік әдісімен алынған әртүрлі ағаштекті емес ҚР біржылдық өсімдік текті шикізаттан (қарасора арамшөбі, қамыс, күріш қауызы) алынған целлюлозаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу және алынған целлюлоза үлгілерінің физика-химиялық қасиеттерін және солардың негізінде алынған қағазды салыстыру.

Зерттеу тапсырмалары:

1. Стандартты әдістер бойынша қарасора арамшөбінен, қамыстан, күріш қауызынан алынған целлюлозаның физико-химиялық көрсеткіштерін зерттеу.

2. Өсімдіктекті шикізаттан алынған органосольвентті целлюлозаның қасиеттеріне сілтілік өңдеудің әсерін анықтау.

3. Целлюлоза талшықтарын ИҚ-спектроскопия мен растрлық электронды микроскопты пайдалана отырып зерттеу.

4. ТГТ және ДСК әдістерін пайдалана отырып, әртүрлі ағаштекті емес шикізаттан алынған целлюлозаның термиялық қасиеттерін зерттеу.

5. Зертханалық жағдайда әртүрлі ағаштекті емес шикізаттан алынған, қағаз құйындыларын алу және оптикалық қасиеттерін зерттеу.

Ғылыми жаңашылдығы. Сілтілі органосольвентті әдіспен Қазақстан Республикасының аумағында өсіріліп жатқан, ағаштекті емес біржылдық өсімдіктекті шикізаттан (қарасора арамшөбі, қамыс, күріш қауызы) алынған целлюлозды материалдың физико-химиялық қасиеттері зерттелді;

Ағаштекті емес өсімдік шикізатынан алынған қағаздың талшықты және талшықты емес бөлігінің оптималды құрамы таңдалды.

Практикалық маңыздылығы. Отандық шикізаттан ағаштекті емес целлюлозаны алу технологиясын әзірлеу бойынша зерттеулер және оның физико-химиялық қасиеттерін зерттеу, оны өндіруге қажет кең шикізат базасын, сонымен қатар ағаштекті емес өсімдік материалдарынан әзірленетін қазақстандық қағаз өндірушілері (Kagaz Shahary, SEZ және т.б.) мен шетелдік инвесторлардың қызығушы-лығын ескерсек айтарлықтай маңызды болып табылады. Ағаштекті емес өсімдік шикізатынан орносольвенттік әдіспен қайнату экологиялық жағынан қауіпі аз сонымен қатар, бір кезеңде бірегей қасиеттерге ие техникалық целлюлозаны жоғары көлемде құрамында хлорлы қосылыстары бар заттарды пайдаланбай өндіруге мүмкіндік береді.

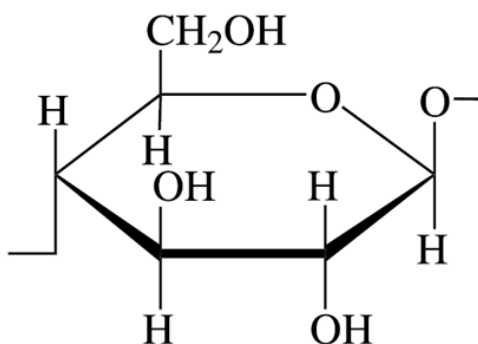
Жұмыстың апробациясы. Диссертациялық жұмыстың негізгі ережелері мен нәтижелері халықаралық «Жаңа материалдар және технологиялар: ұнтақты металлургия, композициялық материалдар, қорғаушы қабаттар, аддитивті технология және робототехника» (Алматы, 2017 ж. қазан) және VI Бүкілресейлік салалық-ғылыми «Целлюлозо-қағазды және ағашты қайта өңдеу өндірісі теникасын және технологиясының даму келешегі» (Екатеринбург, 2018ж. 23-24 март) конференцияларында баяндалды және талқыланды.

Жұмыстың құрылымы және көлемі. Диссертация кіріспеден, үш бөлімнен, қорытындыдан және атаулары көрсетілген пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс машинамен терілген 62 бетке жазылған, 20 сурет пен 10 кестеден тұрады.

1 Әдебиетке шолу

1.1 Целлюлозаның құрылымы мен қасиеттері

Целлюлоза – бір-бірімен ацетальды (гликозидті) байланыспен байланысқан, әртүрлі моносахаридтердің элементарлы бөлшектерінен (қалдықтарынан) құралған, табиғи полимерлердің бір класына жататын полисахаридтердің ішіндегі маңызды өкілі [5]. Целлюлоза макромолекуласы, скелеты алты көміртек атомынан тұратын көміртек молекуласының, D-глюкоза моносахаридының қалдығынан тұрады [6]. Қарапайым құрылым құрамында оттегі бар алты бөлікті гетероциклдан тұрады, ал қарапайым құрылымдар арасындағы гликозидті байланыстың пайда болуына және қарапайым құрылымның бірінші көміртек атомында орналасқан альдегидті топтың пайда болуына көрші құрылымның төртінші көміртек атомындағы гидроксильді топ әсер етеді [7]. 1-суретте целлюлоза макромолекуласының сақинасы көрсетілген.



1 Сурет – Целлюлоза сақинасының құрылымы

Целлюлозаның әртүрлі туындыларын алу мүмкіндігі біріншіден оның функционалды құрамымен анықталады. Осы жағынан целлюлозаны полимерлі полиатомды спирт ретінде қарастыруға болады, өйткені макромолекуланың қарапайым құрылымында үш гидроксильді тобы бар – біріншісі көміртектің алтыншы атомында және екеуі екіншілік екінші және үшінші көміртек атомында. Целлюлоза макромолекуласының қарапайым құрылымы С1 креслосының энергетикалық тиімді конформациясында орналасқан, себебі гидроксильді және гидроксиметильді топтар бір-біріне экваториалды орналасқан (яғни, кеңістікте екінші, үшінші және бесінші көміртек атомдары мен пиранозды циклдың оттегі атомы жақын орналасқан) және сондай орналасуының арқасында әртүрлі химиялық реакцияларда жоғары реакциялық қабілетке ие [8-9]. Гидроксильді топтардың жеке қасиеттері олардың химиялық айналуларының арқасында қарапайым және целлюлозаның күрделі эфирлерінің, тотығу өнімдерінің синтезін қамтамасыз етеді.

Целлюлоза қасиеттерінің маңыздыларының бірі – макромолекула мөлшері, мөлшеріне целлюлозалы материалдың талшықтары мен қабықшаларының механикалық қасиеті, целлюлоза ерітінділерінің және оның өнімдерінің тұтқырлығы сияқты көрсеткіші байланысты. Целлюлозаның полимеризациялану деңгейі (тізбектегі элементарлы сақина саны) белгілі бір түрлік арнайылықты көрсететін көрсеткіш болып табылады. Мақта дәндерінің целлюлоза талшықтары үшін бұл көрсеткіш біріншілік жасуша қабырғасы үшін 2-6 мыңды құраса, екіншілік жасуша қабырғасы үшін 13-14 мыңға дейін, ал тінді өсімдіктер үшін шамамен 9,5 мың, ағаш және жалаңаштұқымды өсімдік целлюлозаларында 8-8,5 мың. Фотосинтез нәтижесінде өсімдік жасуша қабырғасының түзілуі жүреді, алғашында біріншілік, кейіннен екіншілік жасуша қабырғасы пайда болады. Алайда, тізбек ұзындығының ұзаруы біріншілік жасуша қабырғасының түзілуі барысында жүреді [10-12].

Барлығымызға белгілі, көпшілік полимерлер үшін молекулярлы массаның полимеризациялану деңгейі белгілі бір молекулярлы массасы бар фракция құрамын сипаттайтын, молекулярлы-массалық таралумен (ММТ) байланысқан орта көрсеткішті көлем болып табылады. Табиғи целлюлозалы шикізаттан алынған целлюлозаның ММТ қисығында бір (жапырақты ағаш тұқымдастары) немесе екі үш (мақта целлюлозасы, инелі ағаш тұқымдастарының целлюлозасы) максимум болады. Алайда мұндай таралу оны бөліп алудағы қатаң жағдайдағы целлюлоза деструкциясының (полимерлі тізбекті біртіндеп бұзу) нәтижесі болып абылады. Өсімдік тініндегі целлюлозаға полимеризациялану деңгейінің жоғары көрсеткіші (мақта целлюлозасы үшін 14 мың) жағдайындағы, ММТ қисығында бір жіңішке максимумның болуы тән.

Целлюлозалы талшықтардағы целлюлоза макромолекуласы, мысалы, ұзындығы 25-35 мм мақта талшығында немесе ұзындығы 1-3 мм ағаштан бөлініп алынған талшықтарда бір-бірінен изолирленген күйде емес, молекула үстілік құрылымның элементі болып табылатын, агрегатты түзеді [6-8].

Осы полимердің макромолекулаларының мөлшерінің өлшемінен едәуір асатын әртүрлі реттілік дәрежесі бар полимер көлеміндегі облыстар ретінде, молекула үстіндегі құрылымдар туралы түсінік полимерлер физикасының іргелі ұғымдарының қатарына жатады. Целлюлоза күрделі молекула үстілік құрылымға ие, оның қарапайым элементіне 600-1500 макромолекуладан тұратын, диаметрі 3,5 нм дейінгі макромолекула ассоциаты – фибриллалар жатады [13]. Қарапайым фибриллалар өз кезегінде, көлденең қимасы 4-тен 10-20 нм дейінгі ірі микрофибрилла ассоциатын құрады, ол – құрылымы әлдеқайда аз реттелген аудандарда орналасқан, целлюлоза құрылымының матрицасы болып табылады.

Бойлық бағытта аморфты-кристалды полимердің фазалық жағдайы тұрғысынан, целлюлозаның молекулалық тізбектері кристалды және аморфты облыстардың үлкен саны арқылы өтеді. Электронды микроскопия

деректері бойынша, кристаллиттердің ұзындығы 20-85 нм-ден (жасанды целлюлоза талшықтарының әртүрлі типтерінде) 65-220 нм-ге (табиғи целлюлозада) дейін жетеді [6-8]. Алайда, кристаллиттердің пішіні де айтарлықтай ажыратылады: табиғи целлюлозаның кристаллиттері айқын көрінетін анизодиаметрлік пішінге (ұзындығының еніне қатынасы 5:16) ие болса, вискозды талшықтың кристаллиттерінің пішіні сфералық күйге ие [6-12].

Кристаллизирленетін полимер ретінде целлюлозаға полиморфизм құбылысы тән, яғни қарапайым ұяшықтың әртүрлі параметрімен кристаллиттерді түзу қабілеті болып табылады. Қабылданған түсініктерге сәйкес, нативті целлюлоза «целлюлоза І» құрылымдық модификациясына жатады. Целлюлозаның басқа маңызды құрылымдық модификациясына «целлюлоза ІІ» (гидратцеллюлоза) жатады, ол целлюлозаны регенерациялау барысында, табиғи целлюлозаны сілтілі металдар гидроксидтерінің концентрацияланған ерітінділерімен өңдеу кезінде оның туындыларынан (мысалы, күрделі эфирлерден) пайда болады. Сол себепті, бір немесе бірнеше осындай операцияларды қамтитын технологиялық алу процесі болып табылатын жасанды целлюлоза талшықтарын (вискозды, медноаммиакты) гидратцеллюлоза деп те атайды [14].

Целлюлозалық материалдарды қолданудың негізгі салалары үшін (қағаз және тоқыма өнеркәсібі) целлюлозаның сумен өзара әрекеттесу құбылыстары, сорбция және ісіну процестері үлкен маңызға ие. Дәл осы құбылыстармен целлюлозалық материалдардың керемет гигиеналық сипаттамасы байланысты. Шынымен, талшықты материалдар арасында сорбция (салыстырмалы 65 % ауа ылғалдылығында 8-14 %) мен ісіну (60-130 %) шамасы дәл целлюлоза сияқты басқа материал жоқ [15].

Дегенмен, целлюлозаның сорбциялық қасиетін анықтайтын басты факторға ОН-тобының болуы жатады және целлюлозаның физикалық құрылымы да басты рольді атқарады.

1,5 нм-ден аз орауыштар, бірнеше ондаған нанометрдің гидратталған целлюлоза (әсіресе, вискоздық) талшықтарының ісінуінен туындаған тері тесіктері, 1,5-10 нм шамасындағы фибрилла аралық бос орындар (тесіктер), капиллярлы кеуекті жүйе, сондай-ақ, бірнеше микрометр диаметрі бар табиғи целлюлозаның талшықтарындағы арналар мен макропоралар шынайы сорбцияны (адсорбция) ғана емес, сондай-ақ судың капиллярлық жұтылуын тудырады [6-12].

Целлюлоза және оның туындылары негізінде материалдарды қолдану салаларының кеңдігі мен әртүрлілігі олардың қасиеттерін бағыттап өзгерту мүмкіндігімен, соның ішінде ең алдымен функционалдық топтар мен полимерлік тізбек байланыстарының қатысуымен химиялық реакцияларды пайдалану есебіне байланысты. Одан әрі баяндау целлюлозаның кейбір қызықты және маңызды химиялық реакцияларына арналған [16].

Целлюлозаның химиялық қасиеттерін жалпы сипаттай отырып, олар қарапайым сақиналар (деструкция реакциялары) мен гидроксильді топтардың (тотығу, этерификация реакциялары, күрделі эфирлердің синтезі және О-алкилдеу, қарапайым эфирлердің синтезі) арасындағы гликозидті байланыстардың болуымен анықталады деп айтуға болады. Целлюлоза деструкция реакциясының қарапайым мысалына, соңғы өнімі глюкоза болып табылатын, қышқыл гидролиз реакциясын айтуға болады. Дәл осы реакция этил спиртін алудың өнеркәсіптік әдістерінің бірі (құрамында целлюлоза бар қалдықтардың гидролизі, кейіннен гидролизатты спиртті ашытумен) негізінде жатыр. Сонымен бірге гетерогенді ортада өткізген кезде, целлюлоза гидролиз процесінің ерекше ағынын атап өткен жөн, яғни оны ерітіндіге алдын ала ауыстырусыз, жұмсақ жағдайларда (мысалы, 1-2,5 н сулы HCl ерітінділерімен). Бұл жағдайда деструкция реакциясы соңына дейін жүрмейді. Гидролитикалық реакцияның жылдамдығы бойынша күрт ерекшеленетін екі стадиясын атауға болады. Біріншісінде, құрылымның аморфты бөліктерінің гидролизі жүреді, екіншісінде, кристалдардың ұшындағы гликозидті байланыстардың ыдырауы есебінен реакция жүреді [16-21].

Гидролиздің бірінші сатысы аяқталғаннан кейін пайда болатын құрылым фрагменттері, микрокристалды целлюлоза ине тәріздес бөлшектерге айналады, олардың ұзындығы бастапқы целлюлозаның түріне және оның кристалдарының мөлшеріне байланысты. Осылайша, бұл фрагменттердің (былайша айтқанда, гидролизден кейінгі шекті ПД, Level-off-DR) полимеризациялану деңгейі мақта целлюлозасы үшін 200-300 тең, ағаш үшін 120-280 болса, вискозды талшықтардың целлюлозасы үшін 30-50 болып табылады [15-26].

Ақ ұнтақ күйіндегі микрокристалды целлюлозаны керамикалық және фарфор бұйымдарын өндіруде, суэмульсиялық бояуларды тұрақтандыру үшін дәрілік препараттардың таблеткаларын, қалыптау массасына қоспаларды дайындау кезінде толтырғыш ретінде қолданады. Суда микрокристалды целлюлозаны диспергирлеу барысында, алдымен сүт тәріздес жүзбелер пайда болады да, суспензия кремнің консистенциясына ие болады. Бұл пішінде микрокристалды целлюлозаны косметикалық және фармацевтикалық өндірісте, азық-түлік өнімдеріне (балмұздақ, тұздықтар) қоспа түрінде пайдаланады.

Целлюлозаның әртүрлі тотықтырғыштармен (NaClO , KMnO_4 , NO_2 , HIO_4 , H_2O_2) әрекет ету реакциясының нәтижесінде, құрамында карбонильді және карбоксильді топтары бар туындылардың пайда болуына алып келеді. Бұл ретте элементарлы сақиналардың белгілі бір гидроксильді топтарының басым тотығуын қамтамасыз ететін қосылыстардың әсері аса қызығушылық тудырады. Мұндай тотықтырғыштарға йод қышқылы (натрий метапериодаты) HIO_4 жатады, целлюлозаның өзара әрекеттесуі кезінде қарапайым сақинаның екінші гидроксильді топтарының альдегидтерге дейін

тотығуымен қатар қарапайым сақина көміртегінің екінші және үшінші атомдары арасындағы байланыстың үзілуі жүреді [20-23].

Диальдегидцеллюлозаның сілтілі реагенттердің және судың әсеріне жоғары төзімділігі оның практикалық қолдану аймағын шектейді. Диальдегидцеллюлозаны медицинада ферменттерді иммобилизациялау үшін, полимерлі матрица ретінде қолдануға болады. Осы салада монокарбоксилцеллюлозаны қолдану, капиллярлы тамырлардан қан кетуді жылдам тоқтатуды қамтамасыз ететін тиімді гемостатикалық материал болып табылады. Монокарбоксилцеллюлозаның медицинада қолдану үшін маңызды қасиеті оның тірі ағзаның тіндерінде толығымен сіңу қабілеті болып табылады.

Өндірістің әртүрлі салаларында кең қолданылатын, целлюлоза өндірушілерінің маңызды классына оның қарапайым және күрделі эфирлері жатады. Күрделі эфирлерді алу үшін этерификациялаушы реагенттер ретінде күшті қышқылдар, қышқылдардың ангидридтері және хлорангидридтері қолданылады. Целлюлоза эфирлерінің бұйымдарға қайта өңдеу тәсілдері мен практикалық қолдану саласына байланысты маңызды сипаттамаларының бірі олардың ерігіштігі болып табылады. Целлюлоза ксантогенаты ерітінділерін қайта өңдеу жолымен вискозды талшықтар мен пленканы (целлофан), целлюлоза ацетаты ерітінділерін, ацетатты және триацетатты талшықтарды, сонымен қатар кино және фото өнеркәсіпке арналған пленка жасалынады. Құрамында аз мөлшерде жоғары қайнайтын еріткіштер (пластификаторлар) бар целлюлоза эфирлері (ацетаттар, ацетобутираттар және целлюлоза нитраттары, этилцеллюлоза) негізіндегі композицияларды қайта өңдеу эфирцеллюлоза пластмасса (этролдар) алу технологиясында қолданылады. Целлюлозаның суда еритін қарапайым эфирлері (метил-, карбоксиметилцеллюлоза, сондай-ақ метилгидроксиэтил-, метилгидроксипропилцеллюлоза аралас эфирлері) мұнай және газ өндіру өнеркәсібінде су ерітінділерінің тұтқырлығын және бұрғылау ерітінділерінің дисперсиясын реттейтін заттар ретінде, тоқыма өнеркәсібінде, құрылыс индустриясында, медицинада және тамақ өнеркәсібінде жақпа, кремдер, тіс пастасы, балмұздақ, жеміс шырындарын дайындау кезінде бояғыштардың дисперсиялары ретінде, ал шаруашылықта синтетикалық жуғыш заттар ретінде пайдаланылады. Практикалық жағынан целлюлозаның кейбір эфирлерінің, мысалы ацетилфталилцеллюлозаның, еріткіштің қышқылдығына (сілтілігіне) байланысты еруге тәуелділігі қызығушылық тудырады. Бұл қасиет фармацевтикада дәрілік таблеткаларды қаптамалар әзірлеу үшін пайдаланылады. Ацетонда целлюлоза эфирінің жеңіл ерігіштігі қышқыл ортада ерімейтін, бірақ сулы ерітінділерде еритін мөлдір жеткілікті берік пленка алуға мүмкіндік береді. Бұл пленка қышқыл ортада (асқазан сөлінде) тұрақсыз дәрілердің белсенділігін сақтауды және сілтілі орта сақталатын, ішекте жақсы сіңуін қамтамасыз етеді [26].

1.2 Целлюлозаны алу көздері

Ұзақ уақыт бойы химиялық өңдеу үшін пайдаланылатын, кейіннен қағаз алуға қолданылатын, өсімдік шикізатының маңызды түрі – піспеген өсімдік биомассасы болып табылады [27].

Ағаштекті өсімдіктерге қарағанда, ағаш текті емес өсімдіктерде лигнин аз мөлшерде болады, сондықтан олар целлюлозаның арзан көзі болып табылады. Целлюлоза алу көздері ретінде ауыл шаруашылығы дақылдарын, қант қамысын, багассаны қайта өңдеу қалдықтарын пайдалануға болады [28-32]. Қазіргі таңда осы ауыл шаруашылық қалдықтарының барлық көлемі өртеледі немесе малға азық ретінде пайдаланылады. Осы айтылған шикізат көздерінің тез қайта қалпына келуіне байланысты табиғи талшықтарға арзан материал болып табылады. Жанама өнімдерді пайдалану целлюлоза алу үшін аз өңдеу сатысын талап етеді.

Қазіргі уақытта бұл қондырғылардың маңыздылығын арттырмайды және оларды химиялық өңдеуде пайдаланбайды, ал бұл ағаш өңдеуден гөрі оңай жүзеге асырылуы мүмкін. Мұндай шикізатты дайындау тегістеуден, ыстық сумен немесе лаймен өңдеуден, басудан, одан кейін целлюлозаны ағаштан бөлген сияқты ары қарай бірдей етіп бөлуден тұрады. Бұл әдісте ағашты өңдеуге қарағанда реактивтерге деген қажеттілік төмен, сонымен қатар концентрация мен жылудың шығыны аз. Химиялық құрамы бойынша ағаштекті емес талшықты шикізаттың көптеген түрлері сүреппен белгілі бір ұқсастыққа ие. Талшықты өсімдіктердің ішінде маңызды орынға мақта, зығыр, күлгін, агава, капок, сизаль, рами, қарасора және астық сабы ие. Пәкістан, Таиланд және Перу сияқты көптеген елдерде ағаштекті емес өсімдіктер целлюлозаны өндіретін басты шикізат түріне жатады. Қытайда құрамында целлюлозасы бар өнімдердің 87 % сабаннан жасалынады. Сабанды-целлюлозалы өндіріс ағаш аз немесе мүлдем жоқ – Голландия, Италия, Англия, Индия, Азия және т.б. елдерде кең қолданыс тапқан. Әлемде зығыр, қарасора, бамбуктан және қамыстан целлюлоза өндірісінің көлемі айтарлықтай қарқынмен өсіп келе жатқаны белгілі. 1995 жылы целлюлозаның көлемі жалпы целлюлоза өндірісінің 6,8 % -ын құрады, ал 1998 жылы бұл шамамен 11 %, бүгінгі күні ол 15 % [33].

Биомассаны қайта өңдеудің жаңа технологияларын үнемі жетілдіру және іздеу, сондай-ақ жаппай тез жаңартылатын целлюлоза бар шикізатты іздеу жүргізілуде. Лигнинді алудың жеңіл жолы бар, агротехникалық өңделуі оңай, құрамында сапалы целлюлозаның қажет мөлшері бар қамысты және дәнді өсімдіктер белгілі [34]. Ағаш дайындау және одан целлюлоза алу өте көп еңбекті қажет ететін, күрделі және экологиялық мінсіз емес процесс. Бұл жағдайда жаңа шикізат көздерін іздестіру түсінікті болып табылады.

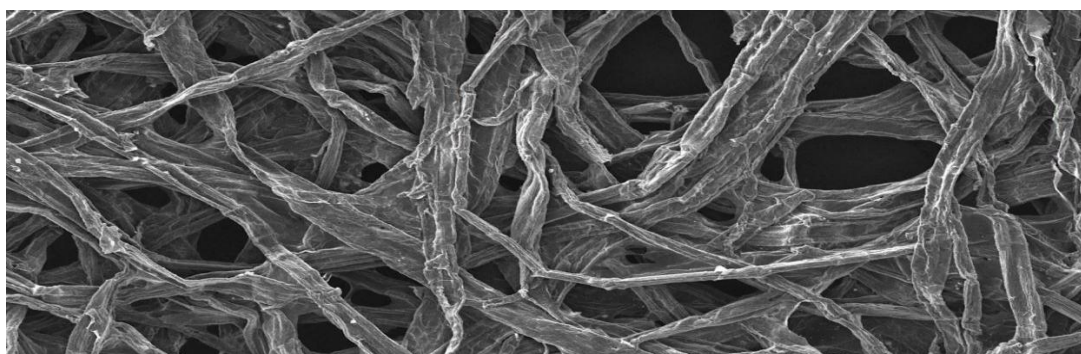
Энергетикалық мақсаттар үшін өсімдіктерді өсірудің үнемі өсіп келе жатқан рентабельділігі көптеген зерттеушілердің назарын аударады. Бұл ретте олар өсірілетін орынға және тұтастай алғанда экожүйеге зиянды әсер

етпей, аз шығынды қажет етіп, ұзақ уақыт бойы биомассаның ең көп шығуын қамтамасыз ететін дақылдарды іздеу қажет. Сонымен қатар, ауылшаруашылық мақсатта қолдануға жарамайды деп шығарылған жерлерді пайдалану мүмкіндігінің болуы жақсы [35].

1.3 Қарасорадан алынған целлюозаны пайдалану артықшылықтары

Технология мен өндірістің дамуына байланысты қағазға деген қажеттілік үнемі артуда. Қазіргі таңда қағаз көптеген салаларда қолданылады. Қарапайым қағаздан хирургиялық қағазға дейін, банкноттарға арналған қауіпсіздік жүйесі бар қағаздар, конденсаторларға арналған қағаздар, автомобильді, бассейнді және темекі сүзгілері, шаңсорғыш сөмкелері, шай пакеттері және басқа да қағаз түрлері адам өмірінің ажырамас бөлігі болып табылады. Қағаз құрылымының негізгі компоненті - целлюлоза.

Целлюлоза – $(C_6H_{10}O_5)_n$ формуласы бар көміртек полимері, суда ерімейтін, қыздырғанда (200 °C дейін) бұзылмайтын ақ қатты зат. Молекуласы сызықты полимерлі құрылымға ие. Целлюлоза негізгі компоненті жасушалық мембраналардан тұратын полисахаридтер тобына кіреді. Целлюлоза бүйір бұтақтары жоқ, ұзындығы 300-ден 10 000 глюкоза қалдықтарынан тұратын ұзын жіп іспеттес [18]. Бұл жіптер көптеген сутекті байланыстармен өзара байланысады да, серпімділікті сақтай отырып, целлюлозаға механикалық беріктік береді. 2-суретте микроскоп астындағы целлюлоза құрылымын көрсетеді.



2 Сурет – Микроскоп астындағы целлюлоза құрылымы

Алайда целлюлозаның бастапқы материалын өндіруге және осы үшін қажетті сүректі әзірлеу арнайы белгілеген ерекше аймақтар мен алаңдарда ғана жүргізуге болады, ал шикізаттың сапасы тиісті сертификатпен расталуы тиіс. Мұндай сүрек аз және қымбат тұрады.

Целлюлоза алу үшін екіншілік шикізат (макулатура, шүберек) және өсімдік қалдықтары (бидай сабаны, қара бидай, арпа, күріш, жүгері сабақтары мен собығы, мақтаны қайта өңдеу қалдықтары, сизал, кенаф, абак,

бамбук, зығыр және қарасора) пайдаланылады. Қарасора сабанынан діңшені бөлмей, 70 % шығымы бар целлюлозаны, баспаға және орауға пайдаланылатын қағазды алуға болады.

Қарасораның ұзын талшығынан алынатын целлюлоза арнайы жоғары сапалы ақ қағазды өндіру үшін шикізат ретінде пайдаланылады. Сондықтан талшықты материалдарға, әсіресе, қарасорадан жасалған ағартылған ұзын талшықты целлюлозаға сұраныс пен қатар оны өндіру көлемі ұлғаяуда.

Соңғы онжылдықта ұзын талшықты целлюлозадан басқа микроцеллюлоза да сұранысқа ие болады, таяу онжылдықта осы технологияны пайдаланатын жаңа целлюлоза комбинаттарын іске қосу экономикалық тұрғыдан орынды. Бір комбинаттың үздіксіз жұмыс істеуі үшін (жылына 20 мың тоннадан кем емес целлюлоза) одан 10 мың гектар сабан және 3 мың гектар қарасора талшығын ала отырып, 7-10 мың гектар егіс алқабының болуы жеткілікті.

Соңғы жылдары тінді дақылдар институтының ғылыми қызметкерлері, Украина аграрлық ғылымдар академиясы құрамында психоактивті заттар жоқ, қоғамға әлеуметтік қауіп төндірмейтін, қарасора сорттарын жасады. Қарасораның бұл жаңа түрлері целлюлоза өндірісіне қажет шикізат ретінде зертханалық және тәжірибелік жағдайларда тексерістен өтті [3]. Сонымен қатар, қарасораны өсіру мен жинау бойынша инновациялық технологиялар әзірленді.

Қарасоралы шикізат ағаштан алынатын целлюлозаға балама бола алады. Қазіргі уақытта өндірісте топырақты қайта қалпына келтіретін өсімдіктерге деген, соның ішінде қарасора да бар, қызығушылықтың артуы байқалып отыр.

1.4 Целлюлозаны алу жолдары

Целлюлозаны ағаштан және бір жылдық өсімдіктерден алудың өндірістік және зертханалық жолдары көп, сонымен қатар олардың саны үнемі артуда. Алу жолдары целлюлозаның лигинге қарағанда химиялық реагенттердің қатысымен оңай бұзылатындығына негізделген. Қайнатудың белгілі түрлері қолданылатын құрылғыға, қайнататын ерітінділердің құрамына, шикізатты химиялық және механикалық өңдеу қатынасына және соңғы өнімнің сапасына байланысты ажыратылады [10].

Ю.Н. Непенин профессоры делигнификация әдісін қолданылатын реагенттердің пайдаланылуына және бірнеше реагенттерді пайдаланған жағдайда, өсімдік шикізатын өңдеудің реттілігіне байланысты классификациялауды ұсынды. Целлюлозаны алудың қышқылдық, сілтілік, бейтарап, тотығу, сатылы және аралас тәсілдерін бөлуге болады [10].

Өндірісте қышқылдық әдіспен целлюлозаны сульфитті қайнатумен алады. Зертханалық зерттеулерде реагент ретінде органикалық және органикалық емес қышқылдар – азот, құмырсқа, тиогликоль, майлы, сірке

суы және т.б. немесе минералды қышқылдармен (HCL) қоспадағы органикалық реагенттер – этиленгликоль, фенол, бутил және амил спирттері және т. б. қолданылады [10]. Қышқылдың әдістің қасиеттерін бағалай отырып артықшылықтарымен қатар кемшіліктерін де атап өтуге болады. Сульфитті әдістің кемшіліктері пісіру процесінің ұзақтығы, қақ пайда болуы, химикаттардың регенерациясының болмауы және қоршаған ортаның ластануы, сондай-ақ шикізат ретінде жоғары шайырлы ағашты және көптеген жапырақты тұқымдарды пайдалану болып табылады.

Өндірісте целлюлозаны сілтілік әдіспен алуда сульфатты әдіс пайдаланылады. Зертханалық жағдайларда сілтінің қатысуымен органикалық негіздер (моноэтанолламин, тетраэтиламмоний және т. б.) немесе спирттер (глицерин, этил, бутил) қолданылады [10].

Предгидролизді сульфатты қайнату химиялық өңдеуге қажет целлюлозаны өндіруге қолданылады. Сульфатты әдіс қазіргі таңда кең тараған әдіс болып табылады. Жыл сайын әдемде 95 % дейін сульфатты целлюлоза өндірілуде. Сульфатты әдіс өсімдік шикізатының кез келген түрінен, соның ішінде жапырақты және қылқан жапырақты ағаш тұқымдарынан целлюлозаны бөлу үшін қолданылады. Бұл тәсілдің кемшілігі қайнату процесінде улы булар мен газдардың (метилмеркаптан, күкіртсутек) пайда болуы болып табылады.

Сульфатты пісіруден кейінгі техникалық целлюлоза құрамында лигнин мен гемицеллюлозаның қоспалары бар. Химиялық өңдеуге арналған целлюлоза гемицеллюлозаны алып тастау үшін (суық немесе ыстық) жақсартуға ұшырайды [11]. Целлюлозаны алудың экологиялық таза және ресурстарды үнемдейтін әдістерін іздестіру белсенді жүргізілуде [12, 13]. Бір жылдық өсімдіктердің оңай қолжетімділігіне және қымбат еместігіне байланысты зерттеушілер де жұмылдырылуда [14-19]. Әкелінетін целлюлозаны ішінара алмастыру және өндірістің энергия шығындарын азайту, целлюлоза көздері ретінде біржылдық өсімдіктерді қолдануға мүмкіндік береді.

Қазіргі уақытта целлюлозаны бөлудің жаңа органосольволизді немесе органосольвентті тәсілдері белгілі [20-24]. Өсімдік шикізатын кешенді өңдеу бойынша зерттеулер жүргізілуде [25, 26].

Шетелдік зерттеушілер тәжірибеде катализатор ретінде бейорганикалық (тұзды, азотты) заттарды қолдана отырып органикалық қышқылдармен (құмыртсқа, сірке) сабандарды қайнатуда [27, 28].

Тұрақтандырғыш қоспаларды, қағаз бен картонның техникалық сорттарын, сонымен қатар мақта өндірісі мен химиялық қайта өңдеуге қажет целлюлозаны дайындау үшін жартылай целлюлозаны зығыр шикізатынан сілтілік әдіспен алу әдістері белгілі [29].

Жоғары қысымды реакторларда, ағаштекті емес шикізаттан талшықты өнімдерді реагенттерді пайдаланбай алу жолдары кең танымалдылыққа ие болуды [30].

Целлюлозаға тимей, лигнинді бұзуға қабілетті, кейбір саңырауқұлақтар (ақ шіру) пайдаланылатын жаңа делигнификация әдістері қолданылуда. Финляндияда, Швецияда, Жапонияда ағашты, сабанды және өндірістік целлюлозаны делигнификациялау үшін осы саңырауқұлақ штаммдарын зерттеу және іріктеу бойынша зерттеулер жүргізіліп жатыр [31]. Саңырауқұлақты алдын-ала өңдеу крафт-антрахининді пісіруге дейін бидай сабанында қолданылған, мұндай өңдеу био-крафт процессі деп аталды [32].

Осы сияқты өсімдік шикізатының әртүрлі түрлерін өңдеу әдістерінің саны күдіксіз артып отырады. Әдістердің арасында, өсімдік текті шикізатты өңдеуде, нейтралды реагенттерді немесе органикалық еріткіштерді пайдаланатын, экологиялық қауіптілігі аз әдістер алдыңғы орынға шығуда.

Талшықты жартылай фабрикаларға, қажетті ақтылықты қамтамасыз ету үшін, әртүрлі реагенттермен ағарту өндірісте кең қолданысқа ие болды [12]. Ағартуды іске асыру барысында целлюлозадан лигнин мен гемицеллюлозаның айтарлықтай бөлігі жойылады. Жоғарыда айтылғандай, целлюлозадан қоспалардан тазартылуы химиялық тазалау үшін өте маңызды. Бұл жағдайда, целлюлозадан қалған гемицеллюлозаның негізгі массасын жою үшін жақсартуға ұшыратады.

Бірқатар жағдайларда жартылай целлюлозалар және жоғары шығымы бар басқа да жартылай фабрикаларға, олардан гемицеллюлоз және лигниннің елеулі мөлшерін алып тастамай неғұрлым жоғары ақтық беру талап етіледі. Кез келген ағартқыш реагентті пайдалану кезінде көміртекті емес компоненттермен реакцияларды жылдамдататын және көмірсутектермен реакцияларды баяулататын оңтайлы шарттарды сақтау қажет. Целлюлозаны ақтауға оптималды әсер ететін негізгі факторларға жатады: бастапқы ағартылмаған целлюлозаның сапасы, өңдеу ұзақтығы, ағартатын реагенттің түрі мен концентрациясы, температура және масса концентрациясы, орта рН, массаның реагентпен араласу түрі мен жуу әдісі, су сапасы [12]. Техникалық целлюлозаны ағарту барысында бірнеше реагенттерді пайдалана отырып, бірнеше сатылы өңдеуге ұшыратады – хлормен, молекулярлы қышқылмен, сутегінің асқын тотығымен, озонмен, гипохлориттермен және т.б. Ағарту сатыларының арасында әдетте жуу немесе сілтілендіру жүрсе, ағарту сатыларынан кейін қышқылдандыру жүреді. Ағарту сатыларының саны мен реагенттің түрі, ағарту тәртібі көптеген факторлармен анықталады: алынатын целлюлозаның химиялық құрамы мен ақтыққа қойылатын талаптар, бастапқы өнімнің құрамы мен қасиеттері, технико-экономикалық талаптар және экологиялық талаптар. Ағарту үшін ең кең өндірістік қолдану хлор және оның түрлі туындылары алды. Алайда соңғы жылдары Қоршаған ортаны қорғауға қойылатын талаптарды қатаңдату дәстүрлі хлорлы құрамды реагенттерді ағарту кезінде пайдаланудың төмендеуіне және осы мақсатта молекулалық оттекті, озонды, сутегі асқын тотығын және басқа да реагенттерді пайдаланудың жылдам өсуіне алып келеді [12].

Қайнатудың әртүрлі әдістерімен алынған целлюлоза ағартуға қабілеттілігімен ерекшеленеді. Атап айтқанда, сульфитпен салыстырғанда сульфатты целлюлозаның анағұрлым қиын ағартылуы жақсы белгілі. Қажетті актыққа жету үшін сульфатты целлюлоза күрделі көп сатылы ағартуды қажет етеді. Тәжірибеде жартылай сульфатты целлюлозаны қолдану кеңінен таралған. Ағартудың көптеген сызбаларында бірінші саты хлорлау болып табылады, онда целлюлозаны бояғыш заттардың негізгі көзі болып табылатын қалдық лигнинен хлорлау арқылы жойылады. Сульфитті целлюлозаны хлорлау кезінде хлорланған лигнин жақсы ериді және сумен шаю кезінде де жойылады, ал сульфатты целлюлозадан хлорланған лигнинді еріту үшін сұйылтылған сілтілі ерітінділер қолданылады және температураны арттыру қажет.

Целлюлозаны жақсарту жиі келесі схема бойынша жүргізіледі: хлорлау, сілтімен өңдеу, ағарту, қышқылдау, сонымен бірге негізгі кезеңдер бірнеше сатының комбинациясын қамтуы мүмкін. Ішінара деструктивті целлюлозамен бірге гемицеллюлозды алып тастау негізінен сілтілі өңдеу кезінде жүзеге асырылады [33].

Техникалық ағартылмаған целлюлоза әр түрлі ұзындықтағы макромолекулалардан тұрады, яғни молекулалық біртектілігі жойылған, оны әрқайсысына белгілі бір тар шектерде полимерлеу дәрежесі бар макромолекулалар кіретін, фракциялау арқылы бірнеше фракцияларға бөле отырып анықтайды. Целлюлозаның негізгі массасын (86-88 %) α -целлюлоза құрайды. Бұл 17,5 % күйдіргіш натрий ерітіндісінде ерімейтін ең ұзын талшықты фракция. Қалған екі β - және γ -целлюлозалы фракциялар төмен молекулярлы және сілтімен қыздырғанда ериді, соның нәтижесінде целлюлозаның молекулярлы біртектілігі тегістеледі. Целлюлозаның осындай фракционерлену принципі химиялық өңдеуге қолданылатын, техникалық целлюлозаны жақсарту процессіне негіз болып табылады.

Құрамында 86-88 % α -целлюлозасы бар ақталған өндірістік целлюлоза химиялық қайта өңдеу үшін жарамсыздау болса, қағаз өндірісі үшін сәтті қолданылады. Вискозды және штапельді талшықтарды өндіруге арналған целлюлоза құрамында α -целлюлоза 92 %-дан кем болмауы керек, ал корд пен ацетатты жібек үшін 95,5-96,7 % - дан кем болмауы тиіс. α -целлюлозаның мұндай жоғары құрамы целлюлозаның төмен молекулалық фракцияларының (полимерлеу дәрежесі 250-ден кем) еруі есебінен, целлюлозаны жақсарту процесінде және олармен бірге гемицеллюлоза (2,7-6 %), лигнин (0,6-1,3 %), шайыр мен майлардың (0,6-1,0 %) елеулі мөлшері есебінен қол жеткізіледі. Целлюлозаны алудағы талшықты жоғарту мөлшері 28-30 % құраса, оның 22 % жақсартуға жұмсалады.

Тәжірибе жүзінде жақсартудың екі әдісі қолданылады – суық және ыстық. Суық жақсарту целлюлозаны 9-12 % күйдіргіш натрий ерітіндісімен 18-20 °C температурада 30-60 мин бойы өңдейді және массаның концентрациясы 15 % құрайды, ал ыстық – 0,5-2 % күйдіргіш натрий

ерітіндісімен 2-3 сағат бойы және массаның концентрациясы 8-10 %. Көпатылы ағартуды біріктіретін ыстық әдіс кең қолданылады. Жақсарту белгілі бір ағарту сатылары арасында орындалады [34].

Целлюлозамен берік байланысқан пентозандар ыстық жақсартуда қиындықпен жойылады. Ыстық жақсарту кезінде ерітілген гемицеллюлозалар сілтілі қайнатулар сияқты, органикалық қышқылдардың күрделі қоспасын түзе отырып, ыдырауға оңай ұшырайды [35].

Қазіргі уақытта сутегі пероксиді, озон, органикалық гидропероксидтер және оттегі сияқты белсенді оттықтар пайдаланылатын ағарту әдістері кеңінен қолданылады. Бірақ бұл реагенттер, құрамында хлоры бар реагенттерге қарағанда лигниннің тотығуы аз селективтілікке ие, сондай-ақ ағарту процесінде целлюлозаның деструктивті әсеріне әкеледі [36]. Оттекті-сілтілі ағартқыш немесе целлюлозаны оттекті-сілтілі жақсарту хлорды пайдалануды және хлордың уытты қосылыстарының пайда болуын айтарлықтай азайтуға, ағарту сатыларының санын азайтуға және басқа да бірқатар артықшылықтарды береді. Алайда, оттекті ағарту кезінде, оттеппен сілтілі қайнату кезінде де полисахаридтердің редуцирлеуші соңғы топтары альдонды қышқылдарға дейін тотығады.

Ағартушы реагент ретінде сутек пероксиді үлкен маңызыдылыққа ие [37-40]. Сілтілі ортадағы сутегі пероксиді құрамында лигнинді целлюлозасы бар целлюлозаны ақтығы 80-83 % көрсеткішке дейін ағарту үшін целлюлозды-қағаз өнеркәсібінде кеңінен қолданылады. Сутегі пероксидінің ағартқыш әсері оны боялған лигниннің түрлі карбонил құрамды құрылымдарымен өзара әсер ету қабілетіне байланысты деп есептейді. Сілтілі ортада сутегі пероксидінің ыдырау өнімдері лигнинді құрылымдардың тотығуын туындатады, ол гидрофильді (карбоксильді) топтардың енгізілуіне, кейбір буынаралық байланыстардың үзілуіне және сайып келгенде лигниннің еруіне әкеледі деп санайды. Сутегі пероксиді хромофорлы құрылымдарды жойса, оттегі керісінше оларды түзеді. Осының нәтижесінде, сутегінің асқын тотығымен ағарту талшықты жартылай дайын өнімдер үшін пайдаланады, алайда бұл кезде лигнин жойылмайды, тек қана түссіздендіріледі. Сутегі пероксидімен делигнификациялаудың артықшылығы төмен инвестициялық шығындар және соған сәйкес жоғары ағартушы әсер.

Сутегі пероксиді жұмсақ ағартушы реагенттер қатарына жатады және қолдану жеңілдігі, сонымен қатар процессті әрлеудің айтарлықтай жеңіл аппаратуралық қамтамасыздандырылуы, катализаторларды енгізу жылдамдығы мен оларды енгізу процессін бақылау мүмкіндігі, зиянды ағындарды минимизациялау сияқты бірқатар артықшылықтарға ие. Сутегі пероксиді целлюлозаны ағарту кезінде көпсатылы ағарту сызбасы бойынша басқа да реагенттермен үйлесе отырып қолданылады, оған қоса бір сатылы ағарту процессінде 60-70 % ақшылдылықты қамтамасыз ете отырып өзі жалғыз да қолданыла алады. Сутегі пероксидімен ағарту жоғары шығатын

талшықты жартылай фабрикаттар үшін немесе целлюлозаны сәндеу сатысында қолданылады [36].

Ағарту әсері иондардың электролитті диссоциациясына негізделген (1) формулаға сәйкес:



Белсенді ақтаушы реагент HO_2^- гидропероксильді ионы деп есептейді. Осы теңдікке сәйкес ерітіндінің сілтілігі артқан сайын гидропероксильді иондардың саны да артады [41]. Алайда жоғары жылдамдықта және жоғары сілтілікте сутегі пероксидінің ыдырауы да тездетіледі (2) формулаға сәйкес:



нәтижесінде пероксидтің ағарту әсері төмендейді. рН 9-дан төмен болғанда гидропероксильді иондар мүлде болмайды да, ағарту тоқтатылады. Сутегі пероксидімен ағарту кезінде натрий гидроксиді, натрий силикаты және магний сульфаты қосылады [42].

Пероксид көп мөлшерде шығуы бар жартылай целлюлозаны ағарту үшін және қарапайым целлюлозаны толыққанды ағарту үшін қолданылады. Осындай ағарту арқылы жоғары ақтыққа және өнімнің шығуы аздаған мөлшерге төмендегенде, түстің тұрақтылығына қол жеткізіледі [43, 44].

Сутегі пероксиді қатты тотықтырғыштар қатарына жатқандықтан, целлюлозаның делигнификациясы лигнинді тотықтыру нәтижесінде жүзеге асады. Авторлардың [45] айтуы бойынша, сутегі пероксидімен ақтау целлюлоза талшықтарының ішіне нашар диффундирлеуіне байланысты, тек беттік процесс.

1.5 Өсімдік шикізатынан алынған целлюлозаның қасиеттері және алу технологиялары

Соңғы жылдары целлюлозаны алуда баламалы шикізат көздерін іздестіру қарқынды жүргізілуде. Ағашты химиялық өңдеудің барлық түрлерінің ішінде, қазіргі таңда өндірістік целлюлозаны қайнату арқылы алу басты әдіс болып тұр. Қылқан жапырақты және жапырақты ағаш тұқымдары ресурстарының өсіп келе жатқан тапшылығы целлюлоза-қағаз өнеркәсібінің шикізат базасын кеңейту проблемасын тудырады. Бұл мәселені шикізат көзі ретінде біржылдық өсімдіктерді пайдалана отырып шешуге болады.

Өндірістік целлюлозаны алуда қосымша шикізат көзі ретінде біржылдық өсімдіктерді [46], мысалы жармалық дақылдардың [42] биомассасын пайдалануға болады.

[47] жартылай өткізбейтін кері немесе тікелей осмосты мембраналардың көмегімен, сілтілі қайнату сұйықтығын өңдеу нәтижесінде,

қайнату процесін жүргізуге энергия шығынын төмендету және экологиялық жүктемені азайту есебінен, процестің экономикалық және экологиялық көрсеткіштерін жақсартуға мүмкіндік беретін, целлюлоза алу технологиясын әзірлеу бойынша зерттеулердің нәтижелері ұсынылған. Алайда физико-химиялық көрсеткіштер бойынша алынған целлюлоза жоғары сапа нормаларына сәйкес келмейді.

Так, ее белизна составляет всего 42-52 % при стандартных показателях белизны не менее 85-88 %. [48] сипатталған кендірден целлюлозаны өндіру технологиясы қолданылатын шикізаты импортты, ал сілтілі қайнату процессі қатты жағдайларда жүзеге асырыла отырып, жоғары сапалы өнім алынатын, мақтадан алынған целлюлозаның физико-химиялық көрсеткіштерімен салыстырмалы жақсартылған, жоғары сапалы целлюлозаны алуға мүмкіндік береді. Бұл процессте құрамында целлюлозасы бар шикізат сілтілі ерітіндіге батырылады, шайылады, ағартылады, шайылады, сығылады және кептіріледі, шаюдың алдында білігінде кезектесіп жасалған айдаушы және тежеуші иірменді саптамалары бар, екі шнекті аппаратта қосымша термомеханохимиялық өңдеу қосылады.

[49] патентте катализатор ретінде антрахинонды қоса отырып, концентрациясы 18 % артық емес натрий гидрототығында сілтілі қайнату сұйықтығын пайдалана отырып өндірістік қарасорадан целлюлозаны алу технологиясы сипатталады. Алынған целлюлозаны оттегімен және/немесе озонмен ағартады, қайнату сұйықтығын жартылай өткізгіш кері немесе тік осмос мембраналарының көмегімен өңдейді, регенерацияланған сілтілі қайнату сұйықтығын қайнату қазандығына қайнату сатысына қайтарады, бұл кезде қайнату температурасын 125-145 °C аралығында ұстайды.

[50] ұсынылған әдісті химиялық өңдеуде, мақта өндірісінде, қағаз өнеркәсібінде және т.б. құрамында целлюлозасы бар шөптекті өсімдіктерден целлюлоза өндіру үшін пайдалануға болады. Құрамында целлюлозасы бар шөптекті өсімдік шикізатын сілтілі ерітіндіге батып қояды, жуады, ағартады, жуады, сығады және кептіреді. Осындай тәсілмен алынған целлюлоза жоғары емес пайдалану сипаттамаларына ие, лигнин мен ағашталған бөлігінің көп болуымен ажыратылады.

[51] әрі қарайғы сульфатты қайнатумен өтетін, гидролиздеуші $\text{Na}_2\text{SC} > 3$ реагентінің сулы ерітіндісімен алдын ала өсімдік шикізатын гидролиздеу жолы арқылы, химиялық өңдеуге арналған целлюлозаны алу жолдары сипатталады. Осы әдіспен алынған целлюлоза жоғары емес делигнификация дәрежесіне және α -целлюлозаның аз мөлшеріне ие.

Дамып келе жатқан отандық целлюлозды-қағазды өндірістің заманауи талаптарына соңғы өнімі жоғары сапалы болатын, ҚР территориясында өсетін, шикізат негізінде арнайы технологияларды әзірлеу болып табылады.

Кендір қарасораның талшығы болып табылады, ал қарасораны көп жағдайда талшықты алу үшін өңдейді. Қазіргі уақытта Оңтүстік Қазақстан облысында «Қағаз Шахары» компаниясында целлюлозаны өндіру үшін

техникалық қарасораны культивирлеу бойынша жұмыстар жүргізілуде. Өсуге бастау алған қарасора тез өседі, өзінің көлеңкесінде арамшөптерді қалдыра отырып, оларды білдіртпейді. Қарасора сабағының биікті бес метрге дейін жетеді. Қарасора мақта және зығыр сияқты агротехникаға талап қоймайды және ұқыпты күтімді қажет етпейді. Қарасораның жасыл массасын жинағанда зығырдан 10 есе асып түседі. Қайта егіс уақыты бір жылды құрайды және өзінен кейін топырақты жақсы күйде қалдырады [52].

Бастапқы отандық өнімді – қарасораның түрі ретінде, кендірді пайдалану, целлюлоза өндірісінде шикізат көзін кеңейтіп қана қоймайды, сонымен қатар тиімді және өзін өзі ақтайды. Отандық және дүниежүзілік нарықта жасанды және синтетикалық талшықтардың өндірісінің дамуына қарамастан, жыл өткен сайын кендірге деген сұраныс артып келеді.

[53] жұмыста целлюлозаны алуда шикізат көзі ретінде ұзындығы 5-40 мм кендір пайдаланылады. Кендірді май заттарынан, балшық қалдықтарынан, жерден тазарту, өнертабыс авторлары құрамында кальцийленген сода және беттік-белсенді зат бар ерітіндіде содамен қайнату арқылы жүзеге асырды. Содан кейін, талшықты қосымша 60-90 минут уақыт аралығында, 100-120 °C температурада, 10-15 г/л күкірт қышқылы бар ерітіндіде өңдеді. Құрамында ББЗ (синтанол) бар, натрий сульфидін қосу арқылы сілтілі ерітіндіде қайнату 100-120 минутты қамтыды, кейіннен екі сатылы жұмсақ сумен шаю жүргізілді: 100-120 °C ыстық сумен 15-20 минут және екіншісі 50-60 °C жылы сумен 15-20 минут. Ағартуды сутегі асқын тотығының сілтілі ерітіндісінде 95-105°C 270-360 минут аралықта жүргізілді. Осы сатыдан кейін 90-95 °C ыстық сумен 15-20 минут және 45-55 °C сумен тағы 15-20 минут шайылды, 10-25 °C 25-35 минут 3,0-3,5 г/л сірке қышқылында қышқылдандырылды, кейін жұмсақ жылы 45-55 °C сумен 15-20 минут аралығында шайылып, 6-8 % ылғалдылықта 40-60 °C температурада 70-120 % дейін артық ылғалды жою арқылы кептірілді. Алынған целлюлоза әртүрлі мақсатта қолдануға жарамды целлюлозаның қасиеттерімен сипатталатын, жоғары сапаға және физико-химиялық көрсеткіштерге ие болды. 1-3 мысалдар бойынша α -целлюлозаның массалық үлесі 98 %-дан кем емес; күлдің массалық үлесі 0,1-0,07 %; ақытығы 90 %-дан кем емес; динамикалық тұтқырлығы 102-950 мПа·с; дымқылданғыштығы 150 г кем емес.

Целлюлоза өндірісіндегі технологиялық және экологиялық мәселелер шикізат базасын кеңейтетін, жаңа техникалық шешімдерді қажет етеді. Жаңа тиімді материалдарды алуда, ағаштекті емес өсімдік шикізатынан органосольвентті-тотықтырушы әдіспен делигнификациялау алдыңғы қатарлы бағыттардың бірі болып табылады.

[54] патентте шикізатты кептіру, оны ұнтақтау және алынған бөлшектерді классификациялау, алынған целлюлозаны қайнатылған сұйықтықтан бөліп алу, қайнату қазандығында концентрациясы 18 %-дан кем

емес, натрий гидрототығын қосып, сілтілі қайнату сұйықтығын пайдалана отырып, техникалық қарасорадан целлюлозаны алу әдісі сипатталған.

Целлюлоза материалын алудың екі сатылы тәсілі, оған сәйкес қайнату процесі жоғары температурада ұсақталған өсімдік шикізатын сілтілі өңдеу жолымен жүргізіледі [55]. Екінші кезеңді қайнату органикалық фосфонатты тұрақтандырғыштың қатысымен перуксус қышқылының, сірке қышқылының және сутегі пероксидінің қоспасымен жүргізіледі. Құрамында целлюлозасы бар шикізат ретінде күріш сабанын (SiO_2 мөлшері 11,5 %), сұлы сабанын (SiO_2 мөлшері 4,5 %) және күріш дәндерінің жеміс қаптары (SiO_2 мөлшері 15,0 %) қолданылады.

Жарма және дәнді дақылдардың қалдықтары целлюлозаны, парфюмерлік және медициналық мақсаттағы өнімдерді (кремний диоксиді, пигменттер, бояғыштар) алу үшін құнды шикізат болып табылады. Бұл шикізаттың негізгі артықшылықтары – оның жыл сайынғы молайтылуы, қайнатудың кез келген тәсілдерімен қайта өңдеу мүмкіндігі, төмен құны.

Шикізаттың айрықша ерекшеліктеріне – гемицеллюлозаның көп мөлшері (пентозандар); күлділігі (кремний қышқылының тұздары); талшықтардың фракциялық құрамының біртекті еместігі (талшықты емес сипатты жасушалардың болуы); талшықтардың жұқа қалыңдығы; кей жағдайда бояғыштар мен пигменттердің көп мөлшері (мысалы, қарақұмықтың сабаны және кебегі) [10].

Осындай ерекшеліктердің болуы техникалық целлюлозаны алуда қиындықтар туғызады. Әдетте, ағаштекті емес өсімдік шикізатынан жартылай дайын талшықтарды алу мақсатында оны дәстүрлі сілтілік әдістермен өңдейді [56,57].

Алайда, кремний диоксиді сияқты өсімдік шикізатының минералды компоненттері қайнату кезінде сұйықтыққа аз ерігіш силикаттар күйінде өтеді.

Буландыру агрегаттарының түтіктеріндегі және басқа да жылытқыш жабдықтардың беттерінде силикатты қақтың пайда болуы олардың жылу берілісін төмендетеді және қондырғылардың өнімділігін азайтады. Осының салдарынан сілтілерді булау, каустизациялау және әк шламын күйдіру кезінде қиындықтар туындайды. Одан бөлек, сілтіде силикаттың болуы каустизация дәрежесінің төмендеуіне алып келеді. Сондықтан бір жылдық өсімдіктердің қайнатуынан сульфатты және натронды сілтілерді регенерациялау кезінде басты проблемалардың бірі – сілтілерді қатайту [58-62]. Бірақ қара сілтілерден кремний диоксидін алып тастағанда оның жылу шығару қабілеті төмендейді, бұл өртеу кезіндегі қиындықтарға әкеледі.

Осылайша, ағаштекті емес өсімдік шикізатын дәстүрлі әдістермен қайта өңдеу кезінде негізгі мәселелер мыналар болып табылады: үйінді салмағы аз және соның салдарынан пісіру қазанының толтырылу деңгейінің төмендігі; гемицеллюлоздың бұзылуы есебінен талшықты өнімнің төмен шығуы; талшықты жартылай фабрикатты қайта өңдеуді және сілтілерді

регенерациялауды қиындататын, ейорганикалық сипаттағы компоненттердің жоғары құрамының болуы.

Сондай-ақ, ағаштекті емес шикізаттан бөлінген кремний диоксиды – өзінің сипаттамасы бойынша парфюмерияда, фармацевтика және бояу шығару өндірісінде қолданылатын құнды өнім болып табылады [63].

Пероксикарбон қышқылдарын пайдалану арқылы пісірудің ең зерттелген және сынақтан өткізілген нұсқасы МИЛОКС тәсілі болып табылады [64], оның негізгі артықшылығы оның экологиялылығы болып табылады, яғни біржылдық өсімдіктерде кремний құрамының жоғары болуымен байланысты химикаттардың регенерациясы кезінде қоршаған ортаға зиянды әсердің іс жүзінде толық болмауы. Бұл МИЛОКС тәсілі қышқыл ортада жүзеге асырылады, соның нәтижесінде кремний сілтіге өтпестен целлюлозада қалады және сілтілі ағарту кезінде одан шығарылады.

МИЛОКС әдісі арқылы целлюлоза өндіруде шикізат ретінде целлюлозалы талшықты алуда қолайлы химиялық құрамы және жоғары өнімділігі бойынша, *Festuca arimdinacea* және *Phalaris arundinacea* астық тұқымдастары пайдаланылады. Басты компоненттерінің құрамы: целлюлоза 34-39 %, арабиноглококсилан 24 %, лигнин 19-23 %, кремний (SiO_2) 3 %, басқа да заттар 1-20 %.

МИЛОКС әдісімен қайнату кезінде басты реагент – құмырсқа қышқылы. Біржылдық өсімдіктерді қайнатуда екі сатының болуы белгіленген: I сатыда H_2O_2 -мен, II сатыда құмырсқа қышқылымен және H_2O_2 -мен. Сатылардың орналасу реті қайнату нәтижесіне әсер етпейді. Шикізат 10-15 % ылғалдылықта вакуум астында 83 % концентрациялы техникалық құмырсқа қышқылымен 30 минут аралығында сіңіріледі. Кейін 100-120 °C температурада 45-180 минут аралықта 5 гидромодулде қайнату процессі өтеді. Қайнағаннан кейін қайнау сұйықтығы алынады, массасы талшыққа бөлінеді. Екінші сатыда балғын құмырсқа қышқылына тура сол концентрациядағы H_2O_2 (шикізат массасына байланысты 0-5 %) қосылады да, 4 гидромодулде 80 °C қайнатылады, 80 °C көтеру 90 минут жүреді, соңғы температурада 60 минут тұрады.

Кейін масса 83 % құмырсқа қышқылымен және сумен шайылады. Целлюлоза массасына байланысты 2,0-2,5 % H_2O_2 шығынымен сілтілі (pH 10,5) гидропероксидті ағарту жүргенде, целлюлозаның Каппа саны қайнатудан кейін 11,0-13,5 жеткенде, ақтық 80-85 % дейін жүзеге асады. I сатыда қайнату ұзақтығын созу және II сатыда H_2O_2 шығынын арттыру соңғы ақтыққа көп әсер етпейді. Біржылдық өсімдіктерден қиын ағартылатын целлюлозаны ағартуда сызбаға гидропероксидті ағартудан бөлек, оттекті және озонды сатыларды (мысалы, фосфор қышқылы) қосу арқылы жоғары ақтыққа қол жеткізу мүмкіндігі бар. Қайнату кезінде целлюлозаның массасына байланысты 1,5 % H_2O_2 шығыны келесі гидропероксидті ағартуға қатысты лигнинді белсендіру үшін жеткілікті. Алайда, МИЛОКС әдісі

арқылы қайың целлюлозасын ақтауға кеткен H_2O_2 шығыны, біржылдық өсімдіктерді ақтауға кеткен шығыннан аз [64].

Делигнификация процесі үшін лигнинге қатысты органикалық реагенттің реакциялық қабілеті маңызды. Лигнинді алып тастау-күрделі процестің нәтижесі: еріткіш молекуласының полимерге бастапқы диффузиясы, содан кейін макромолекулалар арасында сольватты қабат түзумен молекулааралық сутегі байланыстарының үзілуі және органикалық еріткіште полимердің ісінуі. Реагенттің сұйық фазадағы процестерге әсер етуі химиялық процестерді басқарудың өте аз ғана әдістерінің бірі ретінде пайдаланылады, оның ерекшелігі химиялық жүйедегі еріткіш бір мезгілде орта және химиялық агент болып табылады. Целлюлозаны қайнату өсімдік материалының делигнификациясын қамтамасыз ету керек. Бұл процесске көптеген морфологиялық, физико-химиялық және химиялық факторлар әсер етеді.

Делигнификацияға әкелетін химиялық реакциялардың ерекшелігі-бұл жоғары молекулалық қосылыстардың гетерогенді реакциялары, онда полимер құрылымында реакциялық орталықтардың қол жетімділігі үлкен рөл атқарады. Реагент лигниннің жойылуына әкеліп соғатын барлық процесстердің кешеніне әсер етуге қабілетті. Органикалық композициялардың көмегімен қайнау ортасының құрамы мен қасиеттерін өзгерте отырып, клеткалық қабырғаның полимерлік компоненттерінің ісіну дәрежесіне және релаксациялық сипаттамаларына, делигнификация өнімдерінің ерігіштігіне, массоперенос процестеріне және химиялық реакциялардың ағымына әсер етуге болады. Реагент табиғатының ісінуге және полимердің еруіне әсер етуін болжау қиын. Бұл әсіресе жеке еріткіштерде нашар немесе мүлде ерімейтін, жоғары еритін заттарға қатысты қабілеті бар реагенттер қоспасының маңызды артықшылығы болып табылады [64].

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Бастапқы заттарға сипаттама

2.1.1 Материалдар

Бастапқы материал ретінде пайдаланылды:

а) *арамшөпті түрдегі қарасора*, Қазақстан Республикасы аумағында, Жамбыл облысынла, Шу қаласында өсірілген. Қарасора сабағының ұзындығы 60 см, диаметрі – 0,8 см, массасы – 45г.

б) *күріш кебегі*, күріш өндірісінің қалдығы (қызылорда облысы). Кебек ұзындығы – 0,9 см, жалпақтығы – 0,2 см, массасы – 20г.

с) *қамыс* – Алматы облысы территориясында өсірілетін өнім. Сабак ұзындығы – 120 см, диаметрі – 1,2 см, массасы – 20г.

2.1.2 Реагенттер

Тәжірибелік зерттеулерді жүргізу үшін келесі реагенттер пайдаланылды:

а) *натрий гидроксиді (NaOH)* – «ТОО Лабофарма» фирмасының коммерциялық үлгісі қолданылды (Қазақстан).

б) *сутегінің асқын тотығы (H₂O₂)* – 37 % концентрациялы «ТОО Лабофарма» фирмасының коммерциялық үлгісі қолданылды (Қазақстан).

в) *сірке қышқылы (CH₃COOH)* – 70 % концентрациялы «ДХЗ-производство» фирмасының коммерциялық үлгісі қолданылды (Ресей).

2.2 Тепе-тең перуксус қышқылын дайындау және талдау

Қажет концентрациядағы перуксус қышқылын (ПУК) алу үшін композициясының құрамына кіретін барлық реагенттердің мөлшерін есептеу керек. Сол себепті бастапқы компоненттердің талдауы жүргізіледі.

2.2.1 Сутегі асқын тотығының концентрациясын анықтау

Сулы ерітіндідегі H₂O₂ концентрациясын калий перманганатымен титрлеу әдісімен жүргізіледі, егжей-тегжейлі [65] сипатталған. Зерттелетін сутегі асқын тотығынан 1 мл алынып 100 мл өлшегіш колбаға енгізіліп, дистилденген сумен керек мөлшерге дейін жеткізіледі. Алынған ерітіндіден пипеткамен титрлеуге арналған колбаға 10 мл аныады, 2N H₂SO₄ ерітіндісінен 1 мл және дистилденегн судан 30 мл құйылады. Алынған қоспаны калий перманганатының 0,1N ерітіндісімен тұрақты қызғылт бояу пайда болғанша титрлейді. Сутегі пероксидының (CH₂O₂, %) концентрациясы келесі формула бойынша есептеледі:

$$C_{H_2O_2} = \frac{V_{KMnO_4} N_{KMnO_4} mЭ \cdot 100 \cdot 1000}{V_{ПР}} \quad (3)$$

мұндағы V_{KMnO_4} – үлгіні титрлеуге жұмсалған, $KMnO_4$ ерітіндісінің көлемі, мл;

N_{KMnO_4} – калий перманганатының нормалылығы (0,1 N);

$mЭ$ – сутегі пероксидінің миллиэквиваленті (0,017 мг/моль);

$V_{ПР}$ – титрлеуге алынған үлгінің көлемі (10 мл).

2.2.2 Сірке қышқылының концентрациясын анықтау

Мұзды сірке қышқылының сулы ерітіндісінде сірке қышқылының концентрациясын айқындау натрий гидроксиді ерітіндісімен тікелей титрлеу арқылы жүргізіледі. Зерттелетін сірке қышқылынан 1 мл алынып 100 мл өлшегіш колбаға енгізіліп, дистилденген сумен керек мөлшерге дейін жеткізіледі. Алынған ерітіндіден 10 мл аликвота алынып, титрлеуші колбаға ауыстырылады, үстінен 10 мл дистилденген су және 3-5 тамшы фенолфталеин тамызылады. Алынған қоспаны натрий гидроксидінің 0,1N ерітіндісімен тұрақты қызғылт бояу пайда болғанша титрлейді. Сірке қышқылының концентрациясы (C_{CH_3COOH} , %) төмендегі формула бойынша есептелінеді:

$$C_{CH_3COOH} = \frac{V_{NaOH} N_{NaOH} mЭ \cdot 100 \cdot 1000}{V_{ПР}}, \quad (4)$$

мұндағы V_{NaOH} – үлгіні титрлеуге жұмсалған, NaOH ерітіндісінің көлемі, мл;

N_{NaOH} – натрий гидроксидінің нормалылығы (0,1 N);

$mЭ$ – Сірке қышқылының миллиэквиваленттілігі (0,06005 мг/моль);

$V_{ПР}$ – титрлеуге алынған үлгінің көлемі (10 мл).

2.2.3 Тепе-тең перуксус қышқылын алу (тПУҚ).

тПУҚ-н сірке қышқылын (96,0 %-дан кем емес) және сутегінің асқын тотығын (33,0-35,6 %) 20 ± 5 °C температурада араластыру арқылы алады. Сірке қышқылы мен сутегі асқын тотығы тұрақты 1,5:1 қатынасымен сақталады.

Сірке қышқылының қажет көлемі цилиндрмен өлшеніп 500 мл колбаға ауыстырылады. Осы колбаға көлемі пипеткамен өлшеніп алынған сірке қышқылының қажет мөлшері қосылады. Араластырып болғаннан кейін, дайын қоспаға бюретканың көмегімен сутегі асқын тотығының қажет мөлшері тамшылап қосылады. Тамызу аяқталғаннан кейін қоспа араластырылып 24 сағатқа бөлше температурасына қалдырылады. Дайын тПУҚ тоңазытқышта сақталады.

2.3 Техникалық целлюлозаны алу әдістемесі

Ағаштекті емес өсімдік шикізатынан сатылы сілтілі органосольвентті қайнатумен целлюлоза алудың ең қолайлы әдісі [66] әдебиетте сипатталған, бейімделген нұсқа осы жұмыста қолданылған.

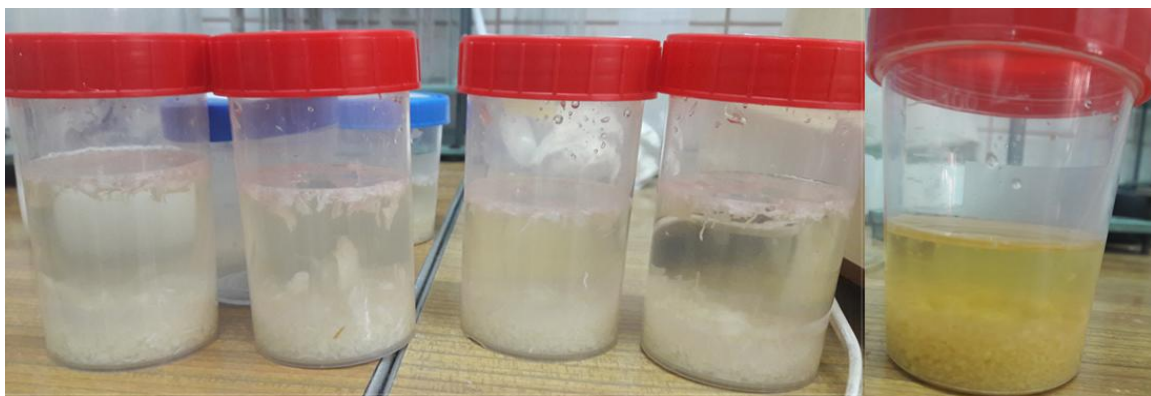
Ағаштекті емес өсімдік шикізатынан техникалық целлюлозаны алу екі сатыда жүргізілді: бірінші саты – сілтілі өңдеу, екіншісі – органосольвентті қайнату. Екі саты да зертханалық LR-2.ST реакторлы жүйесінде жүргізілді.

Бірінші сатыда NaOH сулы ерітіндісімен шикізатты өңдеу келесі жағдайларда жүзеге асады: гидромодуль 1:10; NaOH концентрациясы 0,2-1н.; сілтінің шығымы 9,6-48,0 %; өңдеу температурасы 90 °С; температураның көтерілу ұзақтығы – 15 мин; сілтілі өңдеудің ұзақтығы 60-240 мин. Алынған талшықты материал дистилденген сумен бейтарап ортаға дейін жуылады, ауада кептіріледі және талдалады.

Екінші саты (органосольвентті қайнату): талшықты материалды тепе-тең перуксус қышқылымен (тПУҚ) келесі жағдайда өңдеу: сұйық модуль 1:10; өңдеу температурасы – 90 °С; температураны көтеру ұзақтығы – 20 мин; өңдеу ұзақтығы – 90 мин; а.с.с. шамасынан 0,8 г-нан 1г тПУҚ айналдырудағы қаунату композициясының шығымы. Қайнату композициясының құрамы: тПУҚ, а.с.с. массасынан 0,01 % мөлшеріндегі пероксидті байланыстардың ыдырау тұрақтандырғышы. Қайнату аяқталғаннан кейін алынған техникалық целлюлозаны бейтарап реакция пайда болғанша дистилденген сумен жуады.

2.4 Қағаз құймаларын алу

Тұрақты массаға дейін кептірілген целлюлоза үлгілері 0,20л сумен 24 сағат аралықта периодты араластыру арқылы ұнтақталады. 3-суретте суда ұнтақталған целлюлозаның жалпы көрінісі бейнеленген.



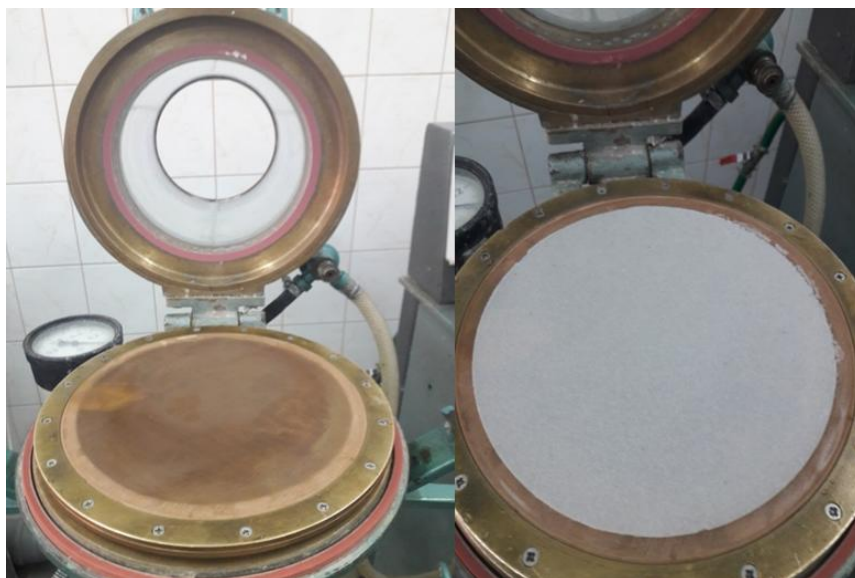
3 Сурет – Суда ұнтақталған целлюлоза

Біртекті массаны алу үшін целлюлозаға 0,75л су қосылып, блендермен 30с ұнтақтақталды (4 Сурет). Қағаз құймаларын қалыптастыру үшін целлюлозалы массаға әртүрлі қатынаста (1-3 мл) BASF желімі қосылады.



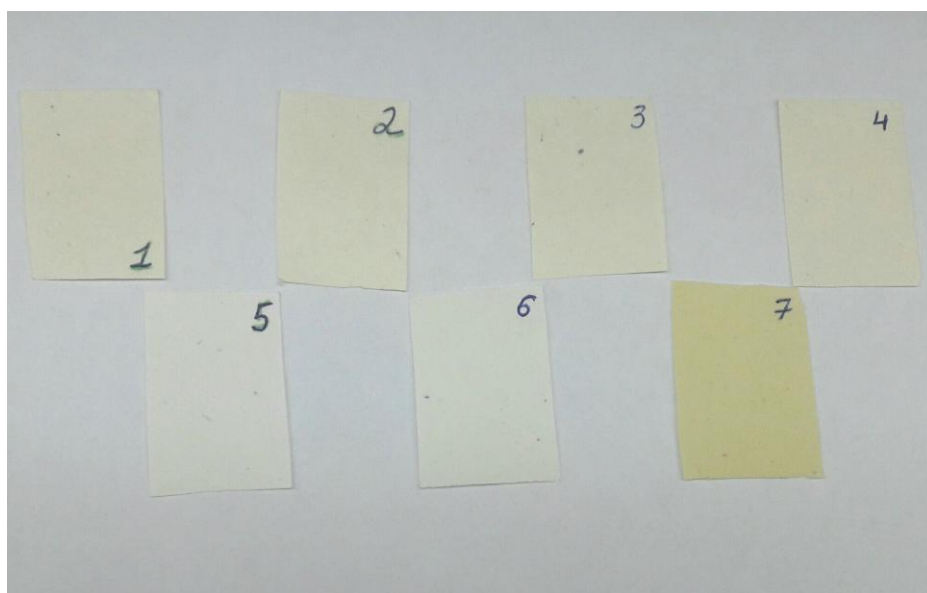
4 Сурет – Целлюлозадан алынған қағазды масса

Кептіру процессі қағазды заттарды кептіру құрылғысында 80 °С температурада 5 мин жүргізілді. 5-суретте кептіргіш құрылғының жалпы көрінісі көрсетілген.



5 Сурет – Қағазға арналған кептіргіш құрылғы

Алынған қағаз тұрақты массаға дейін бөлме температурасында пресстеп кептірілді. 6-суретте алынған қағаз үлгіледі көрсетілен.



1 – құрамында желім жоқ қарасора целлюлозасынан алынған қағаз; 2 – құрамында «BASF» маркалы желімнің 1 мл бар қарасора целлюлозасынан алынған қағаз; 3 – құрамында «BASF» маркалы желімнің 2 мл бар қарасора целлюлозасынан алынған қағаз; 4- құрамында «BASF» маркалы желімнің 3 мл бар қарасора целлюлозасынан алынған қағаз; 5 – құрамында желім жоқ сұлы сабанының целлюлозасынан алынған қағаз; 6 – құрамында «BASF» маркалы желімнің 1 мл бар сұлы сабанының целлюлозасынан алынған қағаз; 7 - құрамында желім жоқ күріш кебегінің целлюлозасынан алынған қағаз.

6 Сурет – Әртүрлі ағаштекті емес шикізат целлюлозаларынан алынған қағаз үлгілері

2.5 Зерттеу әдістері

Зерттеулер Satbayev University инженерлік профиль зертханасында, Полимерлі материалдар мен технологиялар институтында (Алматы қ.), Орал мемлекеттік орман техникалық университетінің целлюлоза-қағаз өндірісі технологиясы және полимерлерді қайта өңдеу кафедрасының оқу-зерттеу зертханасында (РФ) жүргізілді

2.5.1 Оптикалық эмиссиялық спектрометрия (ICP-OES) және плазмамен индуктивті байланысқан масс-спектрометрия (ICP-MS) әдістері

Талшықтарды сипаттау үшін Lorentzen & Wettre (Швеция) фирмасының Fiber Tester анализаторы пайдаланылды. Целлюлоза шикізаты және үлгілері оптикалық эмиссиялық спектрометрия (ICP-OES) және плазмамен индуктивті байланысқан масс-спектрометрия (ICP-MS) әдістерімен сипатталды.

Екі сараптама үшін өсімдік материалының үлгілері ETHOS 1 Advanced Microwave Digestion System, Milestone (Италия) аппаратында микротолқынды бұзу әдісімен дайындалды. Өсімдік материалы (шамамен 0,50 г) мен ерітіндісі (7 мл HNO_3 (65 %) және 1 мл (30 %)) бар кюветалар герметикалық жабылып, микротолқынды пештің айналмалы роторына орналастырылды. Температуралық бағдарламада жүйе температурасы 200 °C дейін көтеріліп, сол температурада 10 мин бойы тұрады.

Ағаштекті емес өсімдік шикізатынан алынған целлюлозды материалдар үшін үлгілер келесі түрде әзірленді: үлгі (0,50 г) ілмесіне 3 мл HNO_3 (65 %) және 9 мл H_2O_2 (30 %) қосылады. Кюветалар герметикалық жабылып, микротолқынды пештің айналмалы роторына орналастырылады. Температуралық бағдарлама: алғашқы 5 мин температура 90 °C дейін көтеріледі, кейін 10 мин 140 °C дейін көтеріледі, одан кейін 5 мин уақытта 180 °C дейін температура көтеріліп, 10 мин 180 °C температураны сақтап тұрады. Бірінші және екінші сериядағы микротолқынды бұзу аяқталғаннан кейін үлгілер филтрленеді, ерімейтін тұнба алынады, көлемі 50 мл өлшегіш колбада сұйылтылады.

ICP-OES-әдісімен макро- және микрокомпонеттердің концентрациясы анықталады. 2 % (об./об.) HNO_3 -тың стандартты ерітінділерінің сериясы әзірленді. Есептеу үшін стандартты калибраторлық ерітінділер пайдаланылды. ICPOES-әдісімен сандық бағалау үшін қолданылатын эмиссионды сызықтардың толқын ұзындығы: Al – 394,4; 396,1 нм; Fe – 238,2; 259,9 нм.

ICP-MS-әдісімен үлгілердегі элементтердің іздік және ультраіздік саны анықталды. 1 % (об./об.) HNO_3 -тың стандартты ерітінділерінің сериясы әзірленді. Есептеу үшін стандартты калибраторлық ерітінділер

пайдаланылды. ICP-MS-әдісімен элементтерді сандық бағалау үшін қолданылған изотоптар: Cr 52; Rb 85; Cd 112, 114.

2.5.2 Целлюлоза талшығын микроскопиялық зерттеу

Целлюлоза талшығын микроскопиялық зерттеу үшін растрлық электронды микроскоп (РЭМ) қолданылды. РЭМ құрылғысы (SEM) – кеңістіктік рұқсаты жоғары (0,4 нанометрге дейін) объектінің үстіңгі бетінің морфологиясын алуға арналған, сондай-ақ беткі қабаттардың кейбір басқа қасиеттері, құрылымы және құрамы туралы ақпарат беретін электронды микроскоптар классына жататын құрал. Зерттелетін объектімен электрондық шоғырдың өзара әрекеттесу принципіне негізделген.

Үлгілерді талдау үшін төмен вакуумды растрлық электронды микроскоп пен «Jeol JSM-6490 LA» энергия дисперсті рентгенді микроталдау жасайтын жүйемен кешенді қолданылды.

2.5.3 Инфрақызыл спектроскопия

Инфрақызыл спектроскопия (ИК-Фурье спектроскопия), толқын ұзындығының 10-6-дан 10-3 м аралығы диапазонындағы, инфрақызыл аудандағы электромагнитті таралудың шағылысу және жұтылу спектрін зерттейтін, молекулярлы оптикалық спектроскопияның бөлімі. Толқын ұзындығы сәулесінің жұтылу қарқындылығы координатасында инфрақызыл спектр максимумдар мен минимумдардың үлкен саны бар күрделі қисық түрінде бейнеленеді [80].

Инфрақызыл спектроскопия әртүрлі органикалық және бейорганикалық байланыстардың құрылымдық ерекшелігін зерттеуде қолданылатын, әмбебап физико-химиялық әдіс болып табылады. Әдіс инфрақызыл диапазондағы электромагниттік сәулеленудің сыналатын объектісінің атомдар топтарының жұтылу құбылысына негізделген [67,68]. Жұтылу инфрақызыл жарық кванттарының әсерінен молекулалық тербелістердің козуына байланысты.

Қатты денелердің бетіндегі спектрларды тіркеу үшін толық ішкі шағылысудың бұзылған әдісі қолданылады. Ол зерттелетін беттермен оптикалық байланыста болатын толық ішкі шағылысу призмасынан шығатын электромагниттік сәулелену энергиясы затының беттік қабатының жұтуына негізделген.

Инфрақызыл спектроскопия әдісінің оң ерекшелігі әртүрлі заттардың атом топтарының тербелістерінің бір түрін сіңіру жолақтары инфрақызыл спектрдің белгілі бір диапазонында орналасқаны болып табылады (мысалы, ОН, 3050-2850 см^{-1} топтары мен органикалық заттардың -CH, -CH₂, -CH₃ топтарының валентті тербеліс диапазоны 3720-3550 см^{-1}) [69]. Осы диапазон шегінде атом тобының сіңіру жолағының максимумының нақты жағдайы

заттың табиғатын көрсетеді (осылайша, 3710 см^{-1} максимумы –ОН топтардың болуын көрсетсе, 3030 см^{-1} максимумы =С-Н ароматикалық құрылым топтарының болуын көрсетеді).

ИК-Фурье спектрлері Agilent (АҚШ) фирмасының «Carry 660» спектрофотометрінде алынды.

2.5.4 Дифференциалды сканерлеуші калориметрия

Дифференциалды сканерлейтін калориметрия (ДСК) белгілі бір жылдамдықпен, бірдей температуралық жағдайларда, қыздыру немесе салқындату кезінде температураға байланысты зерттелетін үлгі мен стандарт арасындағы температураның нөлдік айырмашылығын анықтау үшін қажетті энергия тіркелетін әдіс болып табылады [70].

ДСК әдісі әдеттегі изотермиялық және адиабатикалық әдістердегі сияқты жылудың жалпы мөлшерін емес, жылу қуатын анықтауға мүмкіндік береді, бұл ретте өлшеу тұрақты жылдамдықпен жүйені үздіксіз қыздыру кезінде жүргізіледі және шаманың температурасына тәуелділікті анықтайды [70]. Бұл функцияның интегралында реакция энтальпиясы бар, ал энтальпияның ΔH әр түрлілігі бекітілмеген және ішінара қатырылған үлгілердегі шайырдың қатаю дәрежесінің сипаттамасы ретінде қолданылады.

Дифференциалды сканерлеуші құрылғының көмегімен балқу және жану температурасы анықталады. Құрылғы екі тигельден тұрады (сонымен қатар таба деп те атайды). Бірінші тигельге зерттелетін полимерлі үлгі салынады. Ал екінші тигель салыстыруға арналған және ол бос күйінде қалады. Әрі қарай қыздыру процесі жүреді. Екі тигель қыздырғышқа қойылады. Барлық процесс компьютермен бекітіліп отырады. Қыздыру функциясын басқанда, талдау іске қосылады. Компьютер екі қыздырғышты да қосып, белгілі бір жылдамдықпен, әдетте шамамен минутына 100°C , тигельдарды қыздыруға бұйрық береді [71]. Компьютер барлық эксперимент барысында қыздыру жылдамдығының бірдей болуын бақылайды.

Дифференциалды-сканерлеуші калориметрия Setaram (Франция) фирмасының аргон атмосферасында қыздыру $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ жылдамдықпен жүретін, температура диапазоны $40\text{--}400^\circ\text{C}$ болатын, «dSc131_{ev0}» құрылғысында жүзеге асты.

2.5.5 Термиялық гравиметриялық талдау

Термогравиметриялық әдіс белгілі бір уақыт аралығында, температураны сызықты жоғарлату кезіндегі, сонымен қатар оны кептіру және бұзу жүретін үлгі массасын бақылауға негізделген. Осы процесстер бірнеше сатыда жүреді. Мысалы, кептіру кезінде бірінші бос, кейіннен тығыз байланысқан кристаллизацияланған ылғал жойылады [70]. Әрі қарайғы қыздыру кезінде заттың пиролиз процесі жүреді, бұл процесс те көп сатылы

болуы мүмкін. Көрсетілген процесстердің әрқайсысы заттың тұрақты бір температураға жеткен кезінде өтеді және массаның жоғаруымен қатар өтеді. Сол себепті, үлгі массасының қызыдыру температурасына тәуелділігін көрсететін графикте кейбір температураларда заттың белгілі бір термиялық айналуы кезіндегі кезеңге сәйкес массаның өзгеруі тіркеледі.

Динамикалық термогравиметриялық өлзгерістер аргон атмосферасында температура интервалы 30-700 °C болатын Setaram (Франция) фирмасының ДТА-ТГА LabSys_{evo} анализаторының көмегімен жүзеге асты. Қыздыру жылдамдығы 10 °C/мин.

2.5.6 Қағаздың сорбциялық қасиетін зерттеу

Қағаз құрылымына сұйықтықтың ену қабілетін зерттеу «Emtec PDA.C 02 Module PEA» аппаратында орындалды.

«Emtec PDA.C 02 Module PEA» құрылғысы алғашқы миллисекунд ішінде (беттік кеуектілік) және сұйықтықтың беткі қабатпен (гидрофобтылық және беттік желімдеу) жанасуынан кейінгі уақыт аралығында сынақ сұйықтығы мен үлгі беті арасындағы өзара әрекеттесуді өлшеуге мүмкіндік береді. Құрылғыда сәйкес тест сұйықтықтарын пайдалану қажет мәліметті береді. Құрылғы үлгі сапасының салыстырмалы параметрлерін автоматты түрде есептейді.

Emtec PEA өлшеу құрылғысының техникалық сипаттамалары:

- жиілікті өлшеу (1 МГц және 2 МГц);
 - өлшеу нәтижелері (уақыт қарқындылығы-график, автоматты түрде есептелген мәндер);
 - сыналатын сұйықтықтар (су, тұтқырлығы аз және орта мөлшердегі органикалық және бейорганикалық сұйықтықтар);
 - ДК арналған бағдарламалық қамтамасыздандыру (барлық таралған операциялық жүйелер);
 - деректер құрылымы (ASCII файлы);
 - жұмыс кернеулері (110 В 60 Гц / 220 В 50 Гц);
 - шамамен 15кг салмақ.
- PEA камерасы арқылы келесі параметрлер өлшенді:
- t_{max} – қағаз құрылымына сұйықтықтың ену қарқындылығы максимумға жеткен уақыт;
 - t_{95} – ену қарқындылығы 95 % дейін түскен уақыт;
 - V – ылғалдану фазасы;
 - Variance – қисықтың орташа мәнінен бір қисық мәнінің графиктен ауытқуы.

2.5.7 Қағаз құймаларының оптикалық қасиеттерін зерттеу

Қағаздың ақтығы ISO, CIE D65/10° и CIE C/2° стандарты бойынша Konica Minolta фирмасының «CM-2500» модельді портативті спектрофотометрінің көмегімен жүзеге асты.

ISO (MEMST 30113-94) бойынша ақтықты анықтау әдісі 457 нм толқынның тиімді ұзындығы кезінде спектрдің көк аймағында 100 % - ға қабылданатын абсолюттік шашыратқыштың шағылысу коэффициентіне қатысты үлгілердің жарық өткізбейтін табанының беттік диффузды шағылысу коэффициентін өлшеуге негізделген. Спектрдің көк аймағындағы диффузиялық шағылысуы немесе ақтығы – құралдағы тиімді толқын ұзындығы 457 нм болатын ішкі диффузиялық шағылысуы.

CIE D65 / 10° жарық беруші бойынша ақтықты анықтау әдісі (күндізгі жарық MEMST P ИСО 11475-2010) қағаз бен қатырма қағаз бетінің энергетикалық жарықтылық коэффициентін толқынның 457 нм тиімді ұзындығы (ИСО бойынша ақтық немесе жарықтық) кезінде, спектрдің көк аймағында, диффузды шағылысу коэффициентін өлшеуге қарағанда, спектрдің толық көрінетін аймағында (CIE бойынша ақтық) өлшеуге негізделген.

CIE C/2° жарық беруші (жасанды жарық беру MEMST P ИСО 11476-2010) бойынша ақтықты анықтау әдісі CIE D65/100 бойынша ақтықты анықтау әдісіне ұқсас. Бөлмедегі күндізгі жарыққа сәйкес, ультракүлгін жарықты қамтитын болғандықтан, оңтайлы жарық беруші ретінде C таңдалды.

2.5.8 Қағаз құймаларының механикалық қасиеттерін зерттеу

Созылу кезінде қағаз құймаларының жырмалану және беріктікке қарсы тұруын зерттеу «Texture analyser. XT plus» құрылғысында зерттелді. Бұл құрылғы созылу және қысу сияқты Юнг модулі, сонымен қатар материал беріктігінің шегі сияқты механикалық сипаттамаларды анықтауға мүмкіндік береді.

Буландыру агрегаттарының түтіктеріндегі және басқа да жылытқыш жабдықтардың беттерінде силикатты қақтың пайда болуы олардың жылу берілісін төмендетеді және қондырғылардың өнімділігін азайтады. Осының салдарынан сілтілерді булау, каустизациялау және әк шламын күйдіру кезінде қиындықтар туындайды. Одан бөлек, сілтіде силикаттың болуы каустизация дәрежесінің төмендеуіне алып келеді. Сондықтан бір жылдық өсімдіктердің қайнатуынан сульфатты және натронды сілтілерді регенерациялау кезінде басты проблемалардың бірі – сілтілерді қатайту. Бірақ қара сілтілерден кремний диоксидін алып тастағанда оның жылу шығару қабілеті төмендейді, бұл өртеу кезіндегі қиындықтарға әкеледі.

Stable Micro Systems, Англия компаниясының сынау машиналары қатты заттардың, тұтқыр сұйықтықтардың, ұнтақтардың және түйіршіктелген материалдардың реологиялық қасиеттерін зерттеуге арналған іргелі, эмпирикалық және имитациялық тесттерді жүргізуге мүмкіндік береді және азық-түлік, бұрғылау, фармацевтика, косметикалық, тоқыма және басқа да өнеркәсіп салалары өнімдерінің қаттылығын, икемділігін, тұтқырлығын, ағымдылығын, консистенциясын, адгезиясын және басқа да параметрлерін бағалауға мүмкіндік береді. 7-суретте «Texture analyser. XTplus» құрылғысы көрсетілген.

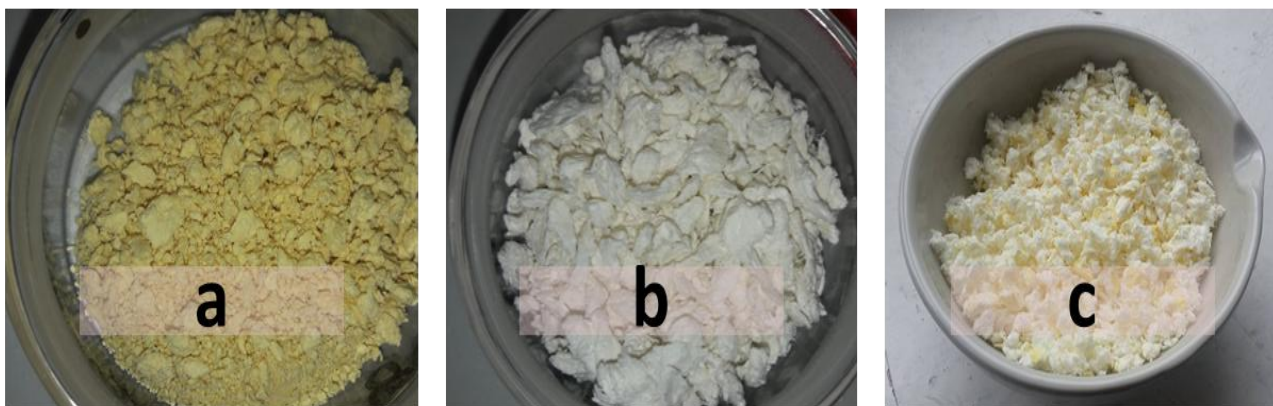


7 Сурет – «Texture analyser. XTplus» құрылғысы

3 Нәтижелер мен талқылау

[19-25] әдебиет көздерінен бір жылдық өсімдіктерде целлюлоза мөлшері 20-80 % аралығында болатыны белгілі. 2.3 бөлімде жазылған әдістеме бойынша целлюлозалы масса үш түрлі шикізат көзінен алынды. Зертханалық жағдайда қарасорадан целлюлозаның шығуы 53 % болса, қамыстан – 51 % және күріш кебегінен – 48 % құрады.

8-суретте әртүрлі ағаштекті емес шикізат көздерінен алынған целлюлозды материал үлгілері көрсетілген.



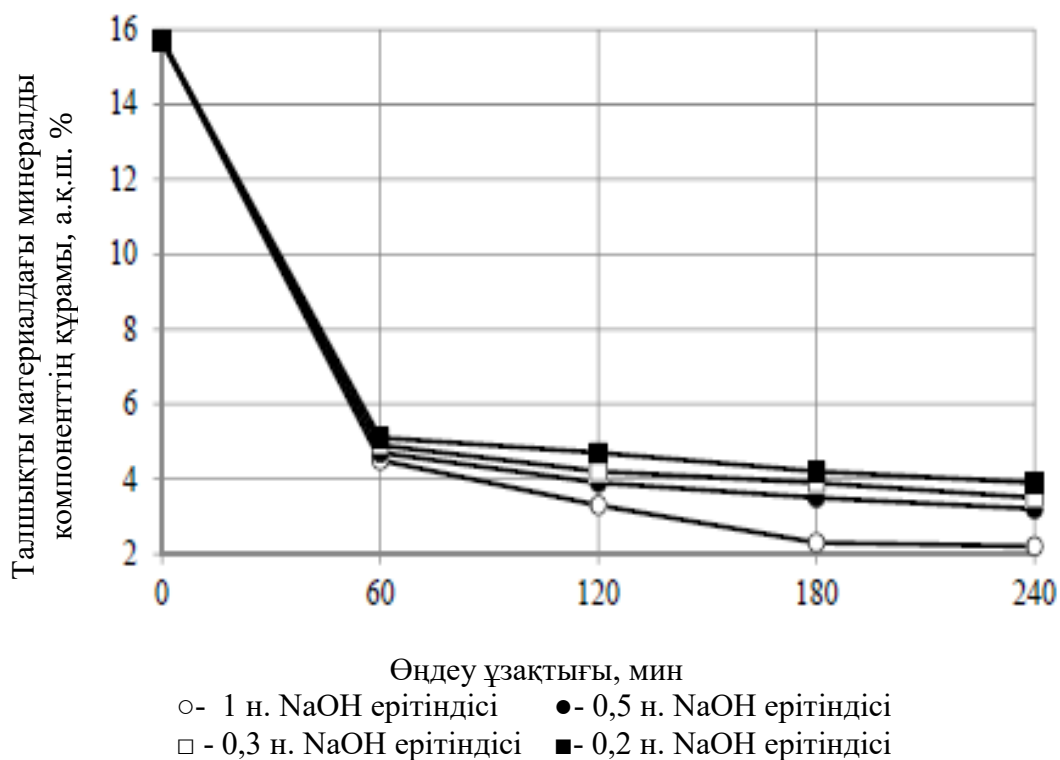
a – күріш кебегінен; b – қамыстан; c – қарасорадан

8 Сурет – Ағаштекті емес шикізат көздерінен алынған целлюлозды материал үлгілері

Қарасорадан, сұлы сабанынан және күріш кебегінен алынған целлюлоза үлгілерінің түстік әртүрлілігі целлюлозалы массаны сутегінің асқын тотығын қолдана отырып, әртүрлі ағарту деңгейімен байланысты болуы мүмкін. Айта кету керек, сутегінің асқын тотығы «жұмсақ» ағартқышқа жатады және оны қолдану қоршаған ортаға зиянсыз және экономикалық жағынан тиімді.

3.1 Өсімдік шикізатынан алынған органосольвентті целлюлозаның қасиетіне сілтілі өндеудің әсерін зерттеу

Бір факторлы эксперименттерде қарасора арамшөбін сілтілі өндеу зерттеу нәтижелері 9-11-суреттерде көрсетілген.

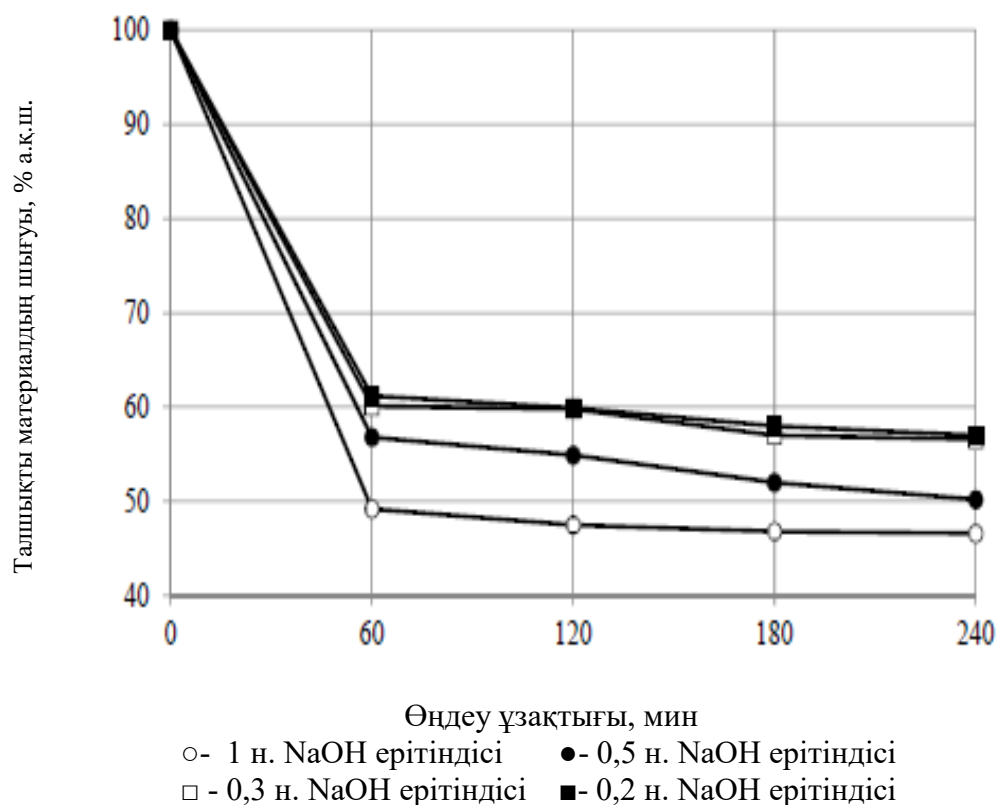


9 Сурет - Талшықты материалдағы минералды компоненттің сілті концентрациясының өндеу уақытына тәуелділігі

9-суретте көріп тұрғанымыздай, сілтілі ерітіндінің концентрациясы артқан сайын өсімдік шикізатының құрамындағы минералды компоненттер тиімді жойылады. Минералды компоненттерді өндеудің бірінші сағатында а.қ.ш. құрамындағы минералды компоненттер сілті концентрациясына байланысты 67,3 %-дан 71,3 %-ға дейін жойылады. 0,2...0,5 н. концентрация үшін әрі қарайғы өндеу бірдей қарқындылықпен өтіп, минералды компоненттің а.қ.ш.-нан тағы да 6,0-9,5 % жоюға мүмкіндік береді. Сілтінің максималды концентрациясында процесс әлдеқайда тиімді өтеді де а.қ.ш.-нан тағы да 14,5 % жойылады.

Осылайша, сілтінің 1н. концентрациясын пайдаланғанда талшықты материалдан минералды компоненттің 86 % жойылса, қалған жағдайда бастапқыдан 73,5...79,6 % жойылады.

10-суретте сілті концентрациясы мен өндеу ұзақтығына байланысты талшықты материалдың шығу тәуелділігі көрсетілген.



10 Сурет – Сілті концентрациясы мен өңдеу ұзақтығына байланысты талшықты материалдың шығу тәуелділігі

10-суретте көріп тұрғанымыздай, өңдеудің бірінші сағатында, сілтінің 1н. концентрациясында а.қ.ш.-дан шығу 50 % жоғары көрсетті. Сілтінің 0,5н. ерітіндісімен өндегенде бастапқыдан шығу 56,8 % құрайды; сілтінің 0,2 және 0,3н. ерітіндісімен өндегенде бастапқы материалдан талшықты материалдың шығуы іс жүзінде бірдей және 56...57% құрайды. 1н. сілтіні пайдаланғандағы шығудың төмендеуі минералды компоненттер мен лигниннің жойылуымен қатар, процесс іріктегіштігінің төмендігі есебінен қарасораның көміртекті бөлігінің жойылуына байланысты.

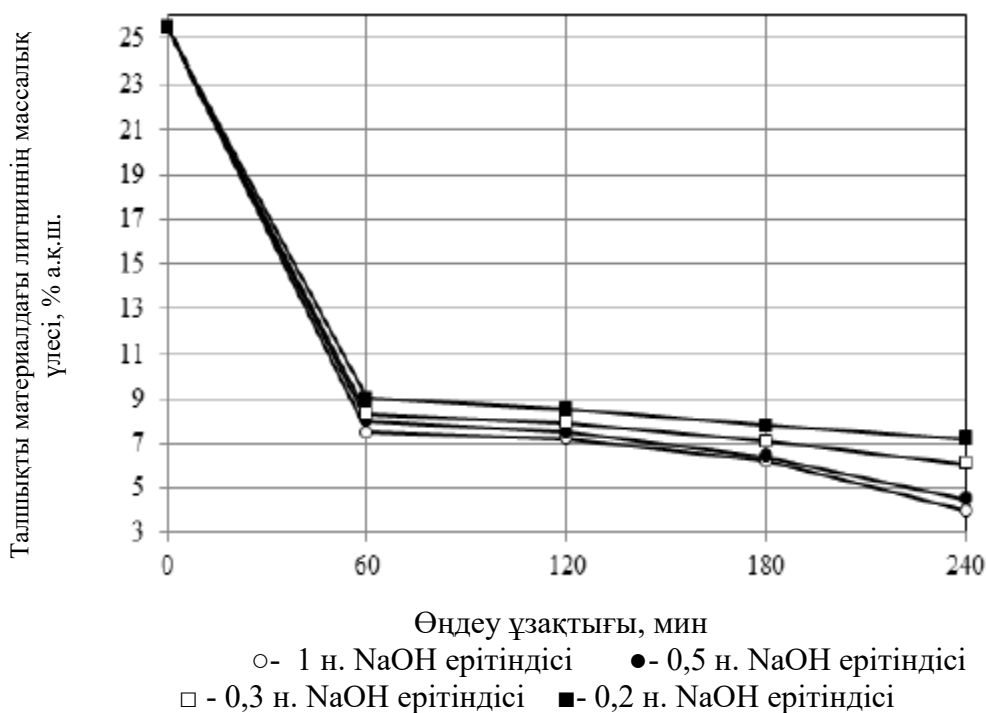
Сілтілі өңдеу кезіндегі лигниннің жойылуы ұласпалы процесс болып табылады. 11-суретте талшықты өнімдегі қалдық лигнин құрамының сілтінің концентрациясына және өңдеу ұзақтығына тәуелділігі көрсетілген.

11-суреттен лигниннің басты бөлігі (а.қ.ш.-ғы бастапқы лигнин құрамынан 64,7...70,6 % дейін) өңдеудің бірінші сағатында жойылатындығын көруге болады. Өңдеудің әрі қарайғы 180 мин сілті концентрациясына байланысты, а.қ.ш.-ғы бастапқы лигнин құрамынан 71,8-84,3 % дейін жоюға мүмкіндік береді.

Берілген деректерден келесідей қорытынды жасауға болады: сілтінің 1н. концентрациясында өңдеу ұзақтығы 240 мин созылғанда көміртек бөлігінің ыдырауы байқалады, әрі қарай сілті концентрациясының артуы

байқалады, алайда сілті концентрациясы артқанымен өңдеу ұзақтығы орынсыз болады.

Өңдеу кезінде сілті концентрациясы 0,2...0,3 н. болып, процесс ұзақтығы 240 мин болғанның өзінде күлділігі және қалдық лигнин мөлшері сияқты қойылған талаптарға сай материал алынбайды. Қарасора арамшөбінің сілтілі өңделуін алдын ала зерттеу зерттеудің келесі диапазонын орнатуға мүмкіндік береді: сілті концентрациясы 0,5-1 н. (гидромодуль 1:10), өңдеу ұзақтығы 60-240 мин.



11 Сурет – Сілті концентрациясы мен өңдеу ұзақтығына байланысты талшықты материалдағы лигниннің болу тәуелділігі

Сілтілі өңдеуді және оны ары қарайғы қайнатуды оптимизациялауды тіркей отырып өсімдік шикізатының а.к.ш.-нан техникалық целлюлоза келесідей алынды: қарасора арамшөбінен 53 %, күріш сабанынан – 51 %, күріш кебегінен – 48 %.

Стандартты әдістеме бойынша физико-химиялық қасиеттері зерттелді (1 Кесте).

1 Кесте – Өртүрлі өсімдік шикізатынан алынған техникалық целлюлозаның физико-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Техникалық целлюлоза түрі		
	Күріш сабаны	Күріш кебегі	Қарасора арамшөбі
Лигниннің болуы, % а.қ.ш.	2,5	2,5	1,6
Күлділігі, % а.қ.ш.	0,05	0,05	0,2
Адсорбциялау қабілеті, мг/г	72,3	20,9	42,0
Йод бойынша сорбциялау қабілеті, %	86,4	41,5	45,0
17,5 % NaOH ерітіндісінде ісінуі, %	500	550	550
Су ұстауы, %	220	220	250
Талшықтың орташа ұзындығы, мм	0,8	1,4	10
Біржақты дымқылдау кезіндегі сіңіру, г/м ²	127	-	-

Берілген деректерден күріш сабанынан алынған техникалық целлюлоза сорбциялық және адсорбциялық қасиеттері бойынша қарасорадан және күріш кебегінен алынған целлюлозадан 1,5...3,0 есе асатындығын байқасақ, қарасорадан алынған целлюлоза талшықтарының орташа ұзындығы басқа целлюлоза түріне қарағанда 10 есе асып тұр, бұл оның ұсақ кеуекті қағаз өндірісінде қолданылауына мүмкіндік береді. Басқа көрсеткіштер бойынша үлгілер бір-бірінен ерекшеленбейді.

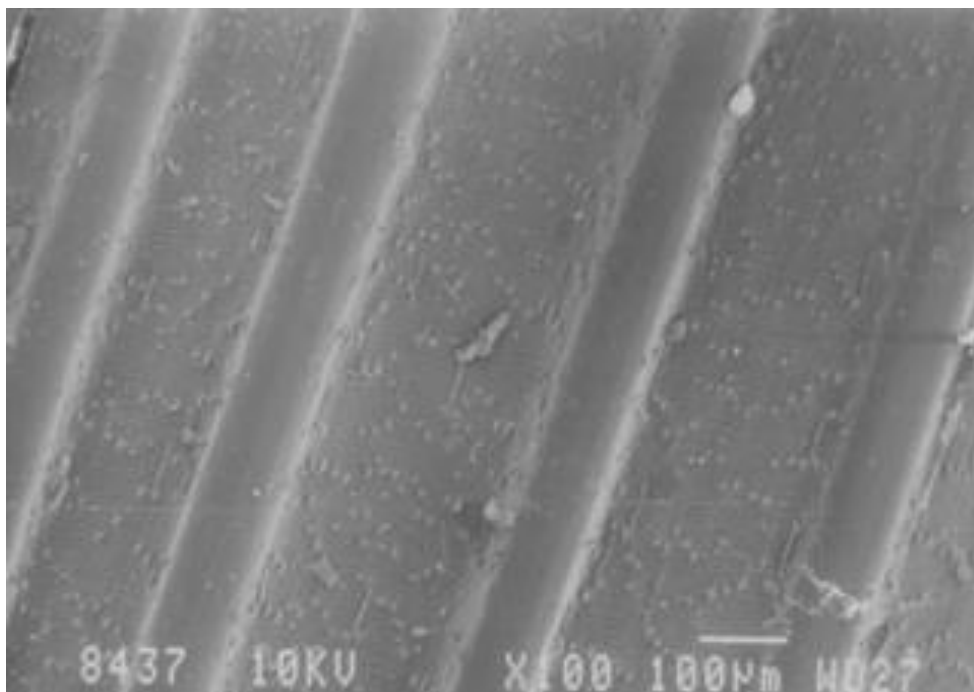
3.2 Целлюлоза талшықтарының құрылымын микроскопиялық зерттеу

Ағаштекті емес өсімдік шикізатының бір ерекшелігі гидрофобты қасиеттерге ие және қорғаныштық қызмет атқаратын, қарасора арамшөбінің сыртқы (12 Сурет) және ішкі (13 Сурет) қабатында майлы балауызды қабаттың болуы. Гидрофобты қабаттың болуы химиялық агенттердің лигнинді-көміртек матрицасының ішіне енуіне бөгет болады және басқа да компоненттердің алынуына кедергі болады. Майлы балауызды фракциядан арылу үшін ацетон, этилды эфир, этанол, бензол және т.б. органикалық еріткіштер пайдаланылады. Қарасора арамшөбінің а.қ.ш.-нан майла балауызды фракцияның шығуы 4,5 % құрайды.

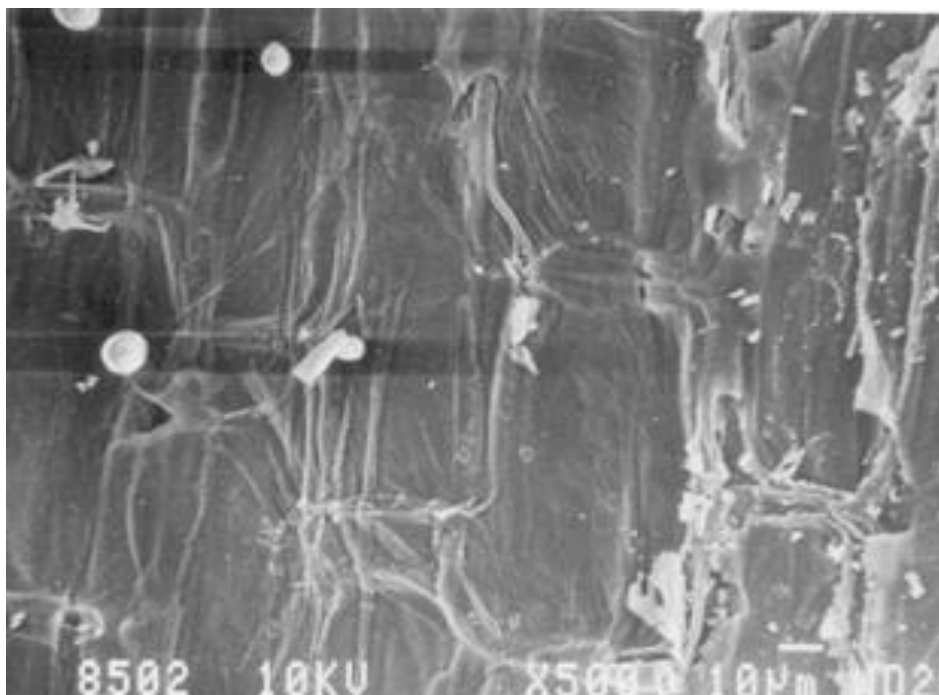
Майлы балауызды фракция алынғаннан кейін а.қ.ш.-тан 12 % құрайтын, құрамына пектин, крахмал, бояғыштар сияқты суда еритін фракцияны алу мақсатты болады.

Майлы балауызды және суда ерітін фракцияларды алу барлық күлді қалдықты сандық түрде алу арқылы өтетіндіктен, қалған минералды компоненттерді тиімді бөліп алуға мүмкіндік жасайды.

Минералды компоненттері алынған талшықты шикізат 14-суретте микрофотография түрінде көрсетілген.



12 Сурет – Қарасора арамшөбінің сыртқы беті (×100 ұлғайтылған)



13 Сурет – Қарасора арамшөбінің ішкі беті (×500 ұлғайтылған)

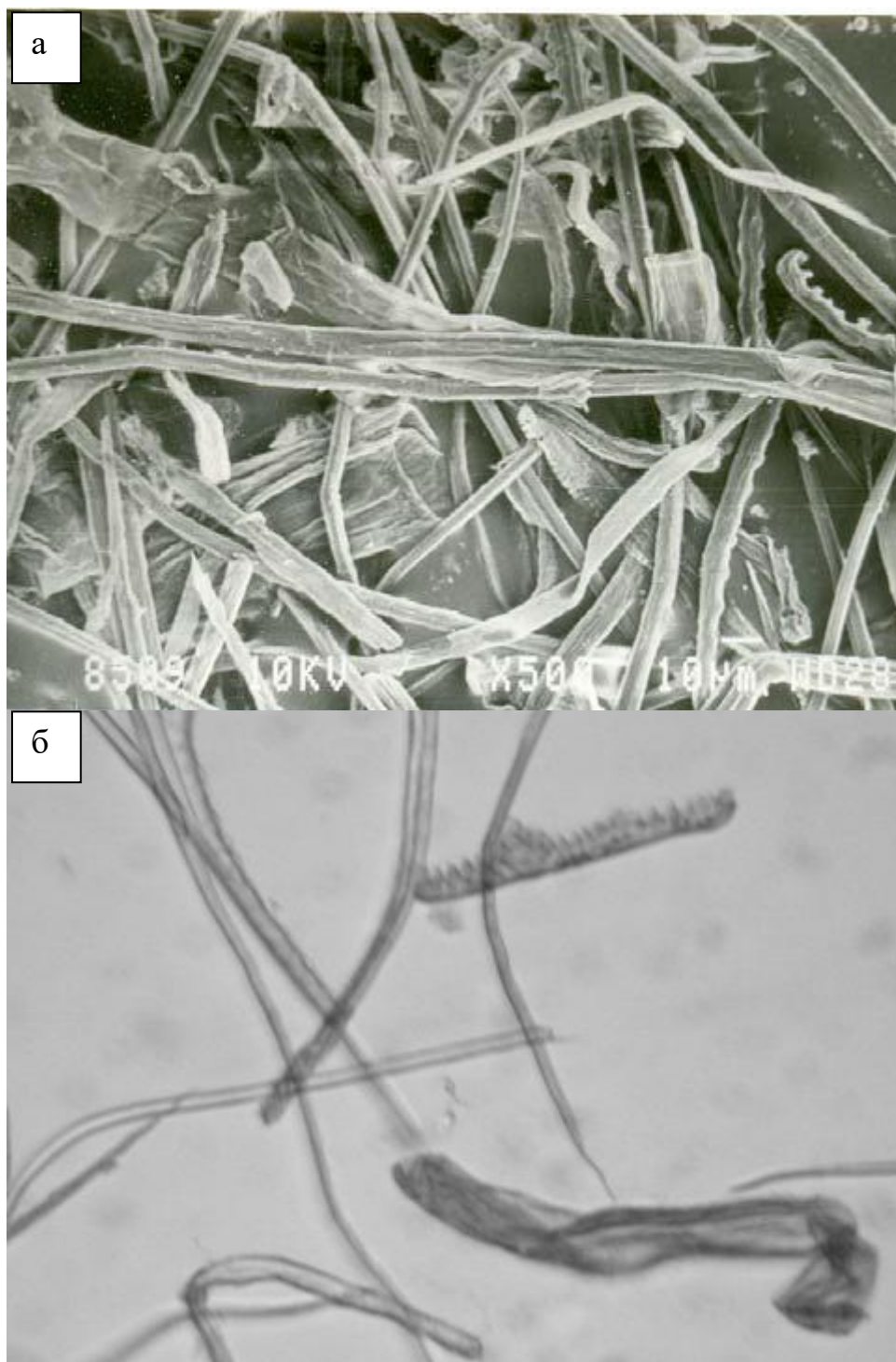


14 Сурет – Қарасора армшөбінің талшықты материалының сілтілі өңдеуден кейінгі микрофотографиясы (×500 ұлғайтылған)

Сілтілі өңдеу, минералды компоненттерді бөлуден басқа, талшықтардың ісінуіне, тығыз оралған өсімдік шикізатының талшықтарының арасындағы күрделі орта пластинканың ішінара қопсуына әкеледі, ол 14-суретте бейнеленген.

Біздің ойымызша, бұл қайнату агенттерінің жақсы енуінің алғышарты болып табылады және соның салдарынан неғұрлым тиімді делигнификация жүреді.

Қайнатудан кейінгі техникалық целлюлоза үлгілерінің микрофотографиясы (15 Сурет) целлюлозаның талшықты жартылай фабrikаты прозенхимиялық және эпидермалдық сипаттағы жекелеген аз бүлінетін талшықтардың кешенін білдіреді, ал сосудтардың болуы ісінуге жоғары қабілетін түсіндіреді.



15 Сурет – Қайнатудан кейінгі целлюлоза талшығының микрофотографиясы
ұлғайту $\times 500$ (а); $\times 100$ (б)

3.3 ИК–спектроскопия, ДСК және ТГТ талдауларының нәтижелері

ИК-спектроскопия ішкі және молекула аралық әсер ету жүйесі мен табиғаты арқылы анықталатын, молекулалық байланыстардың қасиеттері

мен құрылуының фундаменталды сипаттамаларын орнату үшін бірегей құрал болып табылады. Әдіс химиялық затпен жұту процесі арқылы инфрақызыл жарықтың микроскопиялық өзара әрекеттесуіне негізделеді және нәтижесінде спектр деп аталатын жолақтар жиынын шығарады.

Қазіргі таңда жақын ИК-Фурье спектроскопия мен жеке кішкентай шаршылардың регрессиясын үйлестіре отырып биомассаның компонентті құрылымын анықтауға болады. Химиялық құрамды анықтау бойынша қолданылатын дәстүрлі химиялық әдістер ұзақ және қиын болып келеді. Жақын ИК-спектроскопия әдісі шикізаттың компоненттік құрамын анықтайтын химиялық әдістерді алмастыруға мүмкіндік береді және салыстырмалы түрде арзан, тез және нақты әдіс болып табылады [73].

ИК-спектроскопия әдісі арқылы күріш сабаны, қамыс, қарасора арамшөбі, күріш кебегі сияқты ағаштекті емес шикізаттан алынған целлюлоза талшықтарының құрылымдық ерекшеліктері зерттелді.

Бастапқы шикізат ретінде пайдаланылған, техникалық қарасораның түрі болып табылатын қарасора арамшөбінде индиялық (гашишті) қарасораға қарағанда наркотикалық заттар жоқ және екі құрамдастан тұрады: техникалық қарасора сабағынан алынатын талшық, яғни ұзын талшықты фракция (ҰТФ, кендір), және төмен сортты қысқа талшық, яғни қысқа талшықты фракция (ҚТФ, діңше).

2-кестеде ағаштекті және өсімдіктекті талшықтардың физикалық және химиялық сипаттамаларына салыстырмалы деректер көрсетілген, сонымен қатар кестеден Оңтүстік Африкада баспа қағаздарын шығаруға қолданылатын, негізгі шикізат көзі болып табылатын эвкалипт сүрегіне химиялық құрамы бойынша техникалық қарасора жақын екендігін байқауға болады.

2 Кесте – Әртүрлі талшықтардың физикалық және химиялық сипаттамалары [74]

Параметр	Қарағай	Эвкалипт	Сабан	Қарасора
Талшық ұзындығы, мм	4,0	0,7-1,4	1,2-1,5	0,7-55
Целлюлоза, %	42	46	33-40	45-72
Гемицеллюлоза, %	25	27	24-28	7,7-17,8
Лигнин, %	28	26	10-17	2-20
Кремний, %	0,03-0,1	0,03-0,1	3	1,5-3,5
Күлділік, %	1	1	4-7	-

Целлюлозаны алу үшін жаңқаны дайындауға кететін энергетикалық операцияны қажет етпейтін қарасора арамшөбінің ҚТФ пайдаланылды, ал ҰТФ сабақ мөлшерімен байланысты арнайы шикізат дайындығын қажет

етеді. Зертханалық жағдайда қарасораның ҚТФ-нан целлюлозаның шығуы 53 % құрады. 16-суретте ҚТФ-дан бөлініп алынған целлюлозаның ИК-Фурье спектрлері көрсетілген.

Алынған целлюлозаның ИК-спектрі целлюлозаға тән барлық пиктардың бар екендігін көрсетті [75].

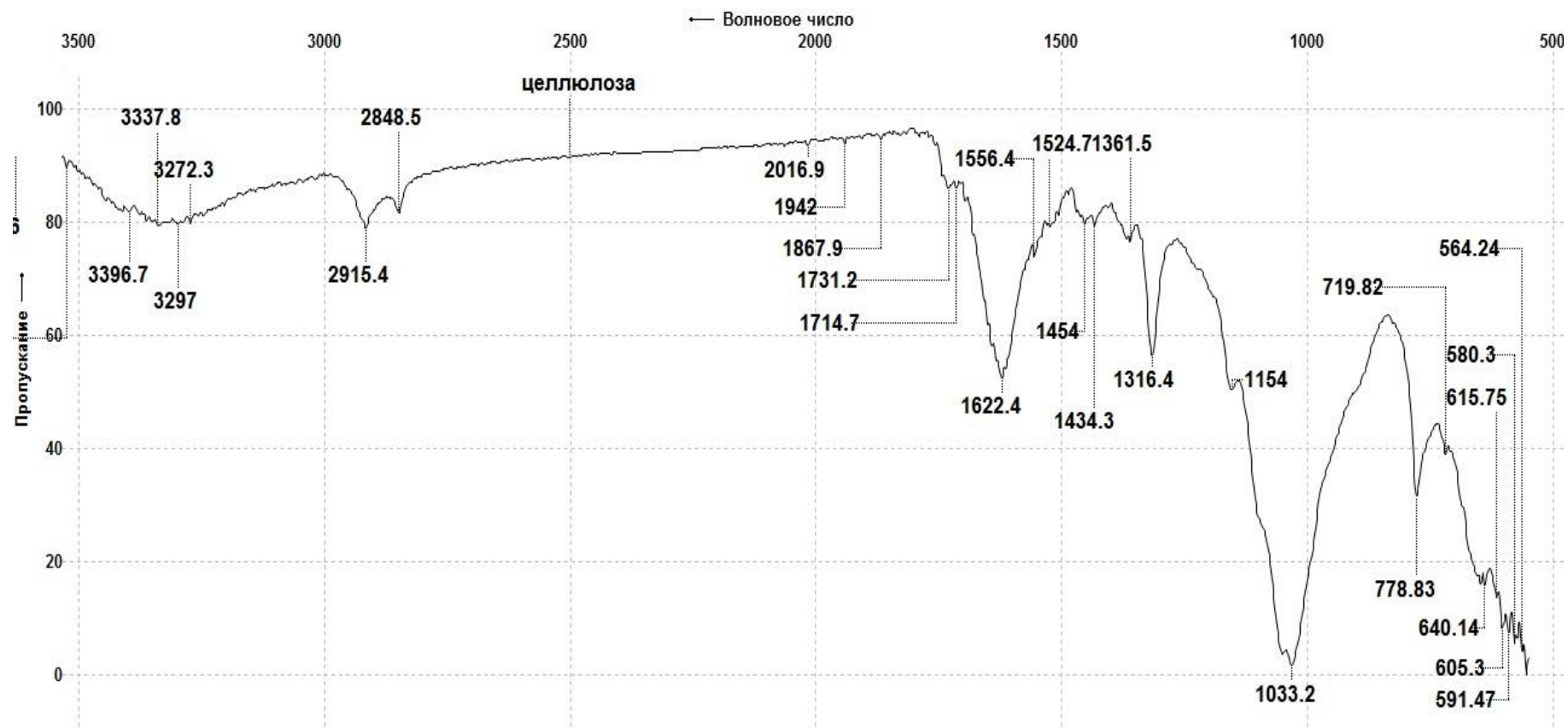
Спектр келесі жиіліктермен сипатталады: молекулаішілік және молекула аралық Н-байланыстарға қатысатын ОН-топтардың валентті ауытқуы (ВА) $3337,8\text{ см}^{-1}$; СН және CH_2 топтарындағы ВА $2915,4\text{ см}^{-1}$; байланысқан судың болуымен шарттасқан Н–О–Н байланыстарының деформациялық ауытқулары (ДА) $1622,4\text{ см}^{-1}$; CH_2 топтарының ДА 1454 см^{-1} , $1361,5\text{ см}^{-1}$; CH_2OH -тағы О–Н топтарының ДА $1316,4\text{ см}^{-1}$; С–О байланыстарының ВА 1154 см^{-1} , $1033,2\text{ см}^{-1}$, $778,83\text{ см}^{-1}$.

$3400\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ және $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ анық емес сызықтары сутектік байланысқа және СН, CH_2 топтарына кіретін гидроксильді топтардың валентті ауытқуларымен байланысты. Алынған целлюлозаның спектрінде, қалдық лигнин сияқты ароматикалық байланыстарға тән, 1600 см^{-1} ауданында ауытқулар байқалмайды. 1731 см^{-1} ауданында гемицеллюлозаға тән карбонильді топтардың болуын көрсететін ауытқулар байқалады.

Целлюлозаның ИК-спектрі көп жағдайда әрбір глюкопиразды сақина құрамында болатын 3 гидроксильді топтың жұтылуымен анықталады. Гликозидті сақинаның кислородты атомдары мен кислородты көпірлері арасындағы өзара сутектік байланыстардың пайда болуынан, бір-бірімен полимердің реттелмеген аудандарымен байланысқан, тұрақты кристалды молекула үстілік құрылымдар бар. Целлюлоза молекуласының мұндай көптүрлі конфигурациясы ИК-спектрдегі жұтылу сызығының кеңеюіне әкеліп соғады.

17-суретте қамыстан, күріш сабанынан және күріш кебегінен алынған целлюлозаның ИК-Фурье спектрлері көрсетілген. $3100\text{ -- }3600\text{ см}^{-1}$ диапазонындағы кең сызықтар адсорбирленген ылғалдың бар екендігін дәлелдейді. 1160 см^{-1} жұтылу сызығындағы пиктар –С–О–Н топтарымен байланысты ауытқуларға сәйкес келеді. $1100\text{ -- }960\text{ см}^{-1}$ жұтылу сызықтары пиранозды циклдың –С–О–С– ауытқуларына сәйкес келеді. В және с спектрлерінде 1720 см^{-1} жұтылу сызығында гемицеллюлозада бар, ацетатты топтардың альдегидті және кетонды топтарына сәйкес пиктар бар. $1645\text{ -- }1650\text{ см}^{-1}$ ауданындағы пиктар лигнинде бар, ароматикалық топтардың ауытқуларына жатуы мүмкін.

Күріш сабанынан, қамыстан, күріш кебегінен және қарасорадан (ҚТФ) алынған целлюлозаны ИК-Фурье спектроскопия арқылы салыстыру нәтижесінде, барлық үлгілерде целлюлозаға тән функционалды топтардың ($3570\text{--}3125\text{ см}^{-1}$, $2940\text{--}2860\text{ см}^{-1}$, 1650 см^{-1} , 1430 см^{-1} , 1370 см^{-1} , 1340 см^{-1} , 1160 см^{-1} , 1110 см^{-1} , 1060 см^{-1}) болуы анықталды.



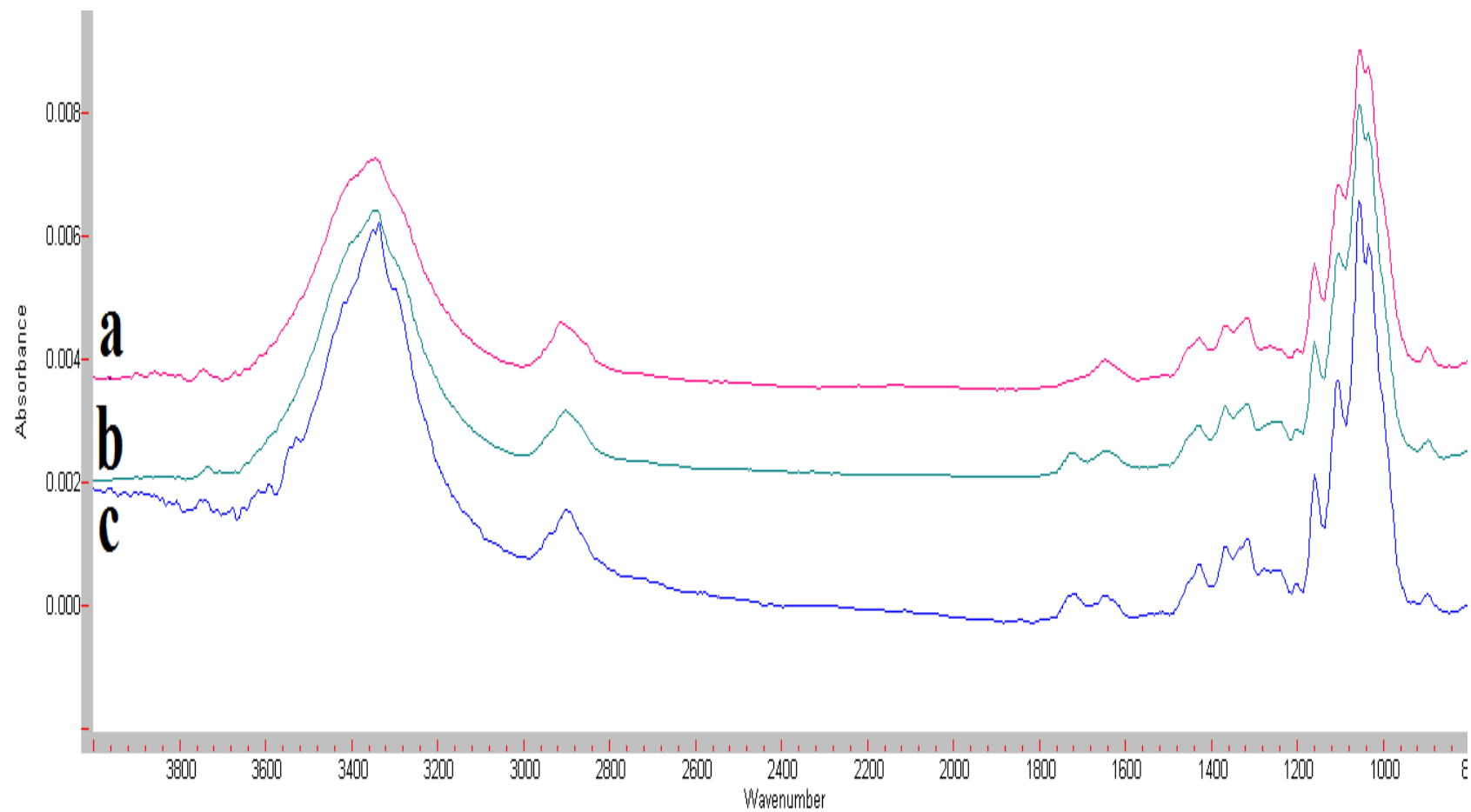
16 Сурет – Қарасора арамшөбінен алынған целлюлозаның ИК-Фурье спектры (ҚТФ).

Ағаштекті емес шикізаттан алынған целлюлозды материалдың термиялық қасиеттері зерттелді. ДСК-да 70 °С, 77 °С және 80 °С температурада байқалатын алғашқы эндотермиялық пиктар қарасора, қамыс және күріш қауызынан ылғалдың булануына жатқызуға болады. 339 °С, 342 °С және 335 °С сәйкес келетін екінші эндотермиялық пиктар қарасора, қамыс және күріш қауызынан алынған целлюлозаның кристалды құрылымын балқытуға жатады.

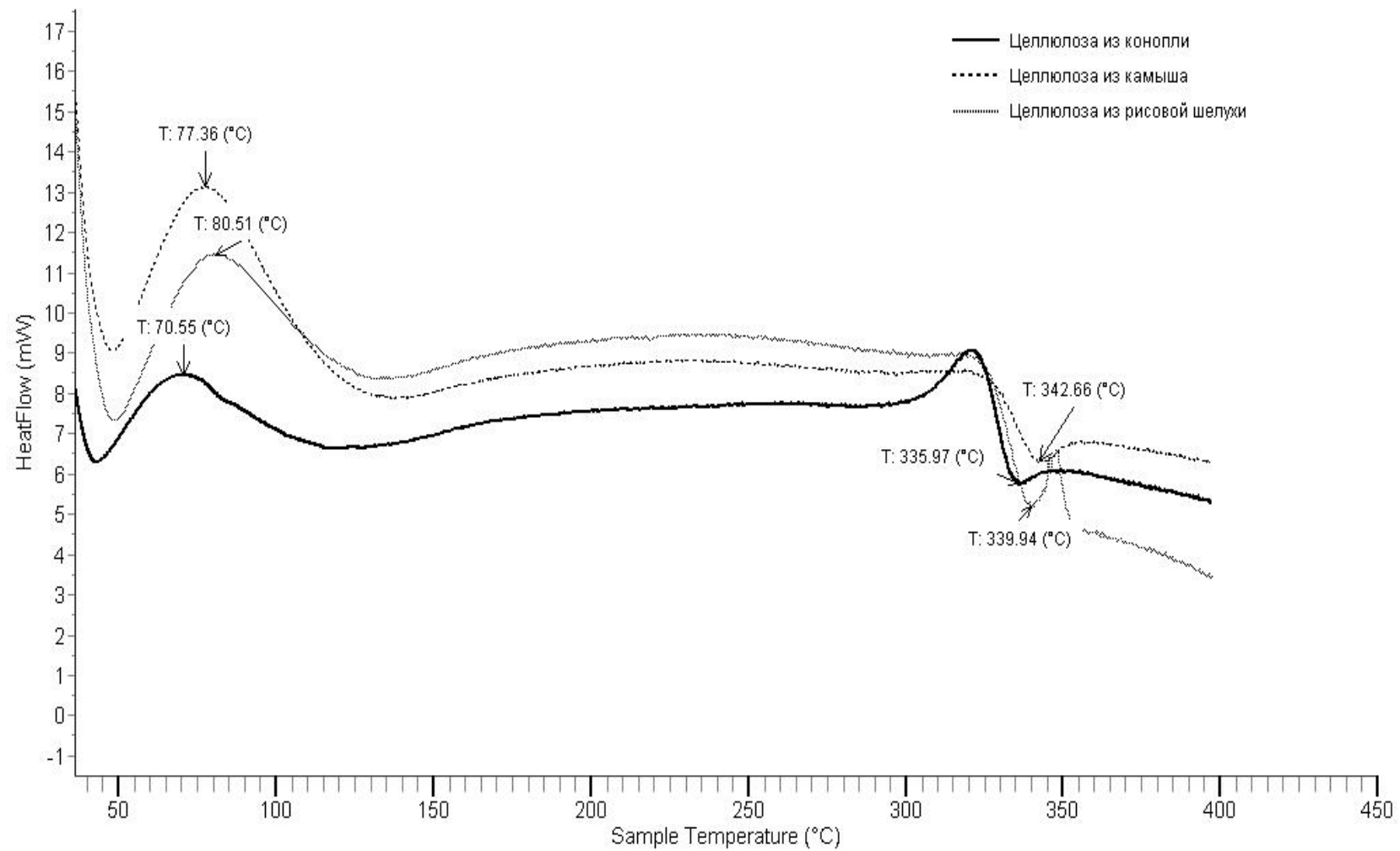
Алынған целлюлозалардың ДСК нәтижелері 18-суретте көрсетілген.

ТГТ нәтижелері барлық целлюлоза үш түрінің термиялық қасиеттері ұқсас екендігін көрсетті. Барлық жағдайда массаның аздаған жоғалуы 100 °С шамасында анықталды. Бұл шикізатты соңғы жуу сатысынан кейінгі қалдық ылғалдың жойылуымен түсіндіріледі. Целлюлозаның термиялық ыдырауының басталуы 330 °С шамасында бақыланады. Барлық жағдайда 700 °С-та қатты қалдықтар 5-8 мас. %-ға жақын.

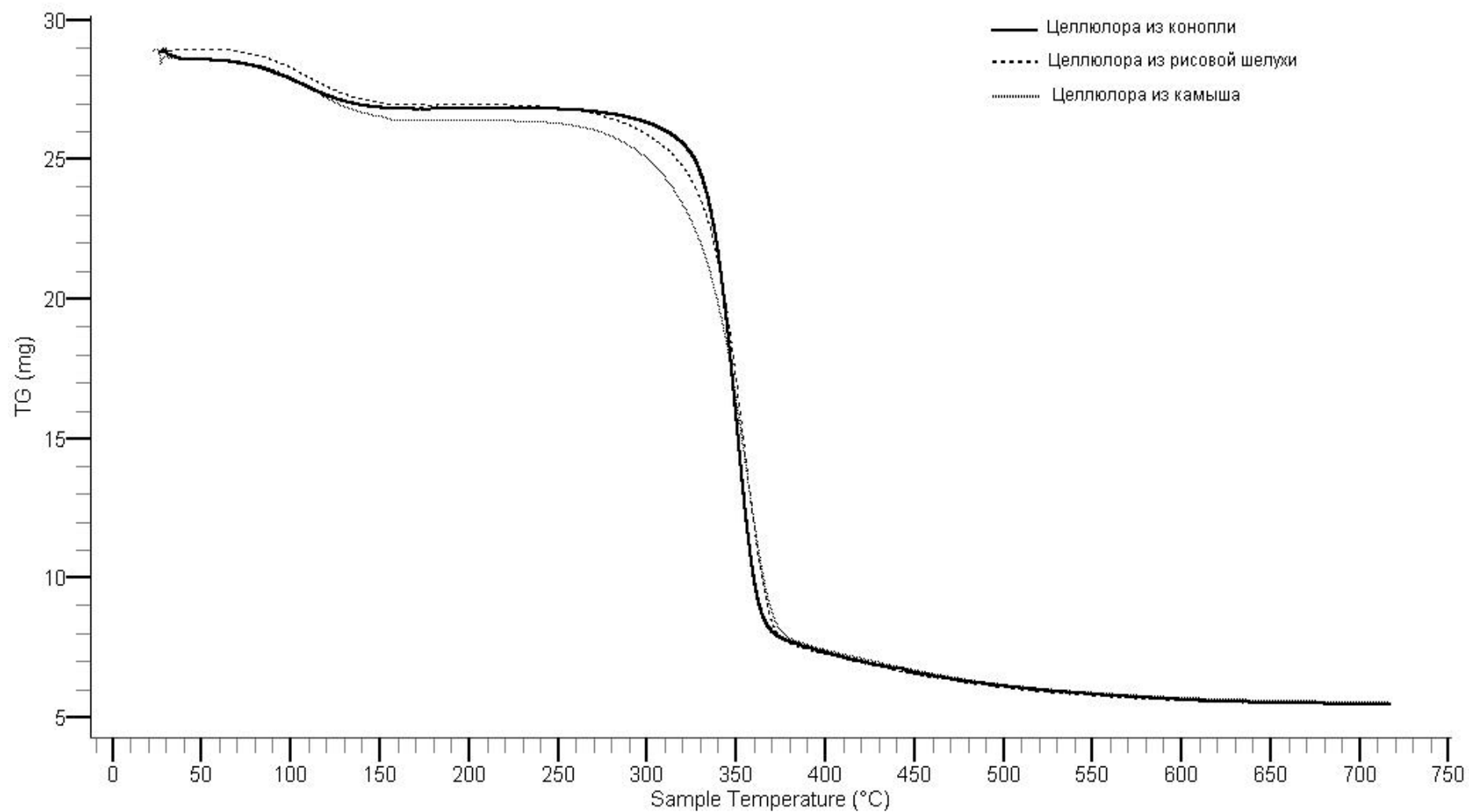
19-суретте қарасорадан, күріш қауызынан және қамыстан бөлініп алынған целлюлозалардың термограммасы көрсетілген.



17 Сурет – Қамыстан (а), күріш қауызынан (b), күріш сабанынан (с) алынған целлюлозаның ИК-Фурье спектры



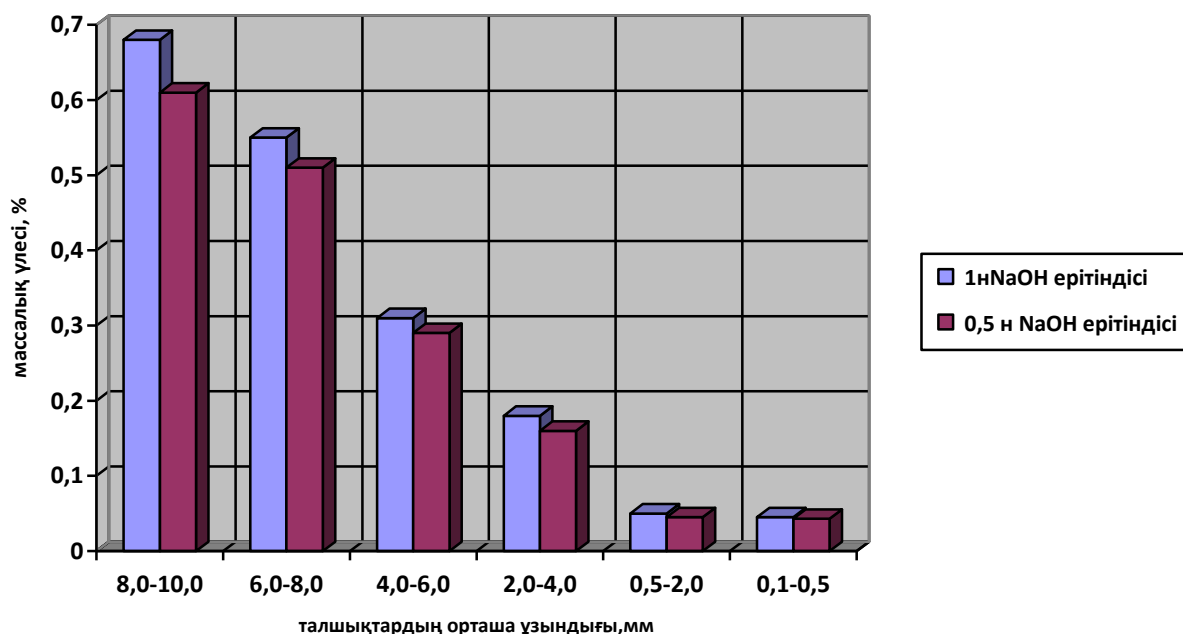
18 Сурет – Целлюлозаның алынған үлгілерінің дифференциалды сканерлеуші калориметриясы



19 Сурет – Целлюлоза термограммасы

3.4 Өсімдік шикізатынан алынған целлюлоза талшығының құрылымдық-морфологиялық сипаттамалары

Сілтілік өңдеу диапазонында алынған үлгілер үшін (0,5...1,0н.) талшықтардың құрылымдық-морфологиялық сипаттамалары анықталды. Сілтінің әртүрлі концентрациясында, қарасорадан алынған техникалық целлюлозаның фракциялық құрамы 20-суретте көрсетілген.



20 Сурет – Әртүрлі сілтілік өңдеу жағдайында қарасора арамшөбінен алынған техникалық целлюлоза үлгілерінің фракциялық құрамы

20-суретте көріп тұрғанымыздай екі үлгі де талшықтардың полидисперсті таралуымен сипатталады, бұған қоса таралудың максимумы ұзын талшықтар ауданына ығысқан, ал фракциялық құрамы бойынша таралудың біркелкі заңдылығы байқалады. Екі үлгіде де 8-10 мм мөлшердегі талшықтар 60-70 % құрайды. Талшықтар ұзындығының өзгеруі өлшеудің қателігі шегінде болады және берілген диапазонда (0,5...1,0 Н.) сілтілі өңдеу шарттарымен байланысты емес. Талшықтардың орташа ұзындығына негізделіп отырып, қарасора целлюлозасын ұзын талшықты жартылай фабрикаларға жатқызуға болады, соның арқасында оның целлюлозалы-қағазды және тоқыма өнеркәсібінде қолданылуына үлкен мүмкіндіктер туады.

3-кестеде сілтілі өңдеудің зерттелетін диапазонында алынған, техникалық целлюлоза талшықтарының сипаттамалары көрсетілген. Берілген нәтижелер бойынша техникалық целлюлозаның құрамында лигниннің бірдей

(қателік шегінде) мөлшері болғанда және сілтінің әртүрлі концентрациясындағы сілтілі өңдеуде орташа ұзындықтағы және жалпақтықтағы ұқсас көрсеткіштерге ие. Алынған деректерге сәйкес қарасора талшығының ұзындығы $9\pm 0,01$ мм құрайды, сонымен қатар бұл ұзындық мақта талшығының ұзындығымен салыстырмалы болып табылады.

3 Кесте – Қарасора арамшөбінен әртүрлі жағдайда сілтілі өңделіп, әрі қарайғы қайнатылып алынған техникалық целлюлоза талшығының сипаттамалары

Сипаттама	Қарасора арамшөбінен алынған техникалық целлюлоза	
Сілтілі өңдеу кезіндегі NaOH концентрациясы, н.	0,5	1,0
Өлшенген талшықтар саны	7473	6989
Талшықтың орташа ұзындығы, мм	$9,8\pm 0,01$	$10,2\pm 0,01$
Орташа жалпақтық, мкм	$15,1\pm 0,1$	$16,0\pm 0,1$
Орташа форма факторы, %	84,7	83,3
Талшықтардың орташа қаттылығы, мкг/м	101,8	102,2
Сынудың орташа бұрышы, град	55,6	57,3
Сынудың орташа индексы	2,8	3,1
Сегменттің орташа ұзындығы, мм	0,56	0,55

Техникалық целлюлоза талшығы түзу емес, қисық болғандықтан, осы сынудың деңгейі форманың орташа факторымен (талшықтың нақты ұзындығының проекциясын бөлу) бағаланады [76]. Деформацияға ұшырамаған түзу талшықтар жоғары фактор формасымен сипатталады, алайда ағарту және оттекті-сілтілі өңдеу сияқты технологиялық операциялар нәтижесінде форма факторы 83...84 дейін төмендейді [76]. Сатылы өңдеу жағдайында қарасорадан алынған техникалық целлюлоза талшығының орташа форма факторы көрсеткіштері бойынша ағартылған сульфатты целлюлозаға жақын.

Сынудың орташа бұрышы (сынудың барлық өлшенген орта шамасы) 60° аспайды және 2-ші классқа сәйкес келеді. Талшықтың қаттылығы 1г.-ғы талшық ұзындығы және саны сияқты деректер негізінде есептеледі. Басқа да бірдей жағдайларда қаттылықтың төмендеуі қағазды беттің беріктігінің артуына әкеледі [76]. Зерттелген талшықтарда мискантустан [77] алынған гидротопты целлюлозамен және бидай сабанынан [78] алынған пероксидті целлюлозамен салыстырғанда қаттылық деңгейі төмен.

Осылайша, қарасора арамшөбін 0,5...1,0 н. концентрация диапазонында сілтілі өңдеп, ары қарайғы органосольвентті қайнату нәтижесінде құрылымдық-морфологиялық сипаттамалары бойынша ұқсас техникалық целлюлозаның талшықтары алынады.

Қағаз құймаларының беріктік және физикалық сипаттамалары 4-кестеде көрсетілген. Ұсынылған нәтижелерден ажырау ұзындығы, созылудағы беріктік шегі сияқты көрсеткіштер бойынша, қарасорадан алынған целлюлоза қағаз өндірісі үшін қолданылатын, сульфатты жапырақты целлюлозасымен бірдей екендігін көруге болады.

Ажырауға абсолютті қарсыласу көрсеткіші бойынша қарасорадан алынған целлюлоза сульфатты жапырақты целлюлозамен бірдей екендігін байқасақ, басылуға қарсыласу көрсеткіші бойынша сульфатты жапырақты целлюлозадан асып түсетіндігін байқауға болады. Техникалық целлюлоза негізінде, сорбенттерді алу үшін колористикалық тестілеу әдісінде тасығышқа қойылатын басты талаптарға ақтық, су сорғыштығының рН және техникалық целлюлозада болатын металлдардың болуы жатады. Көрсетілген деректерден қарасора арамшөбінен алынған техникалық целлюлоза қажет ақтыққа және судың сорғыштығына қажет рН сай екендігін көреміз.

4 Кесте – Техникалық целлюлозадан алынған қағаз құймаларының 60°ШР ұнтақтау дәрежесіндегі беріктілік және физикалық сипаттамалары

Көрсеткіштер	Техникалық целлюлоза	
	Қарасора арамшөбінен	Сульфатты жапырақты
1 м ² аудандағы қағаз массасы, г	75,7	75,0
Тығыздық, г/см ³	0,98	0,92
Ажырау ұзындығы, м	8900	9000
Ажырауға абсолютті қарсыласу, мН	176	180
Созылудағы беріктік шегі, кгс/см ²	68	70
Басылуға салыстырмалы қарсыласу, кПа	160	110
Су сорындысын суық экстрагирлеу рН	6,7	5,5...7
Ақтық, %	89,8	90

Өсімдіктер өсу процессінде топырақтан су және минералды заттардан бөлек, оксид және тұз күйіндегі металлдарды сіңіруге қабілетті. Дәндә дақылдар вегетативті кезеңде биомассада осындай заттардың едәуір мөлшерін жинай алады [79]. Бастапқы заттағы және техникалық целлюлозадағы металлдар құрамының сандық деректері 5,6-кестеде көрсетілген.

5 Кесте – ICP-OES әдісі арқылы үлгілерді сандық талдау нәтижелері

Элемент	Үлгі		ICP-OES әдісі арқылы элементтерді анықтау шегі
	Қарасора арамшөбі	Қарасора арамшөбінен алынған целлюлоза	
Al	206.1±0.9	233.1±0.9	0.0549
Ba	27.9±0.1	19.0±0.1	0.0018
Ca	6645.4±57.2	1052.3±5.0	0.0527
Mg	1637.7±10.6	123.6±0.6	0.1935
Mn	389±3.0	8.6±0.02	0.0034
Na	1257±7.0	89.3±0.6	0.7935
K	5272.1±53.3	55.5±0.5	0.0235
Fe	235.7±1.2	361.9±1.2	0.0230
Ni	2.9	2.1	0.0120
Cu	8.5±0.1	3.6	0.0250
Zn	146.4±0.4	9.1	0.0075
Sr	43.0±0.3	9.7	0.0010
Ti	6.8±0.1	6.8±0.3	0.0105
Li	469. ±2.7	118.0±1.4	1.0024

6 Кесте – ICP-MS әдісі арқылы үлгілерді сандық талдау нәтижелері

Элемент	Үлгі		ICP-MS әдісі арқылы элементтерді анықтау шегі
	Қарасора арамшөбі	Қарасора арамшөбінен алынған целлюлоза	
	Үлгідегі элемент концентрациясы және стандартты ауытқу, мг/кг		
Pb	961.7±15.4	1421.4±39.6	3.6838
Cr	605.3±11.3	499.3±9.8	1.0020
Co	343.5±4.6	29.2±0.8	0.2688
Cd	37.8±1.4	16.2±0.6	0.1768
Mo	243.3±4.8	31.6±1.1	0.7191
Rb	3301.4±82.19	281.1±3.7	0.6626

Ағаштекті емес шикізаттан техникалық целлюлозаны алу кезінде кейбір жағдайларда дайын өнімдегі элементтер құрамының азаюы немесе

оның жинақталу немесе «шоғырлану» әсері есебінен артуы байқалады. Алюминий, темір және қорғасын сияқты элементтер сілтілі өңдеу және қайнату процесінде тиісінше 1,1; 1,5 және 1,5 рет жиналады. Темір, алюминий және қорғасын сияқты элементтердің жиналуын, қарасора арамшөбінің анатомиялық элементтерінің жасушалық қабырғаларында жату тереңдігімен түсіндіруге болады, олар делигнификация кезінде жойылмайды.

Қалған барлық көрсетілген элементтер делигнификация нәтижесінде өсімдік шикізатынан жойылады, олардың құрамы төмендейді немесе анықтаудың кемшілігі аумағында қала отырып өзгермейді.

Қарасора арамшөбін өңдеу кезінде бастапқы шикізаттағы металлдар саны келесі ретте төмендейді: Ni – 0,5; Ti – 1,0; Cr – 1,2; Ba – 1,5; Cd – 2,3; Cu – 2,4; Li – 3,9; Sr – 4,4; Ca – 6,3; Mo – 7,7; Rb – 11,7; Co – 11,8; Mg – 13,3; Na – 14,1; Zn – 16,0; Mn – 45,2; K – 95,0.

Алынған деректер техникалық целлюлоза құрамында металлдардың болуын көрсетеді. Осы целлюлозаны колористикалық сорбент ретінде пайдаланған кезде бояғыш реагенттерді иммобилизациялауға олардың әсерін болдырмау үшін, ондағы металдардың қосылыстарының мөлшері мен түрін ескеру қажет.

Осылайша, сілтілі өңдеуді (қарасора арамшөбін сілтілі өңдеу ұзақтығы – 240 мин; сілті концентрациясы – 0,69 н.) оптимизациялауды және әрі қарайғы қайнатуды ескере отырып, құрамында а.қ.ш.-дан 2,5 % лигнині бар, а.қ.ш.-дан күлділігі 0,05 % құрайтын, а.қ.ш.-дан 48,8 % шығымы бар техникалық целлюлоза алынды. Қарасора арамшөбін 0,5...1,0 н. концентрация диапазонында сілтілі өңдеп, әрі қарай органосольвентті қайнату арқылы техникалық целлюлоза талшығына құрылымдық-морфологиялық сипаттамалары бойынша ұқсас талшықтар алынғаны бекітілді.

Қарасора арамшөбінен алынған техникалық целлюлоза қанағаттанарлық беріктілікке, қажетті ақтыққа және су сору рН сияқты сипаттамаларға ие екендігі көрсетілді. Қарасора арамшөбінде және одан алынған техникалық целлюлозада вегетативті кезеңде, биомасса жинақтаған металлдардың құрамы бар екендігі көрсетілді.

Сатылы сілтілі органосольвентті делигнификация көп жағдайда техникалық целлюлозада металл концентрациясының төмендеуіне әкеліп соғады. Бұған өңдеу нәтижесінде сәйкесінше 1,1; 1,5 және 1,5 рет жиналатын алюминий, темір және қорғасын жатпайды.

3.5 Қағаздың оптикалық қасиетін зерттеу

[9-13] әдеби мәліметтерден ең жақсы жағдайда түс жарықтығының (L) мәні 100 % - ға, ал түс дөңгелегі бойынша түс диапазондары а және b индекстері нөлге тең болуы екені белгілі. Түсті кеңістіктегі мәндер бойынша зерттелетін үлгілердің L мәні 90-95 аралығындағы интервалмен сипатталады

-1 және 1 арасында а индексі түсінің диапазоны. В индексі түсінің диапазоны 5-тен 28-ге дейінгі аралықта жатыр. Бұл барлық зерттелетін үлгілердің түсі сары кеңістікке жақын екендігімен түсіндіріледі. 7-кестеде түсті кеңістіктегі L, а және b орналасу мәндері көрсетілген.

7 Кесте – Қағаз құймаларының түрлі үлгілерінің түсті кеңістіктегі L, а және b мәндері

Қағаз түрлері	L (%)	a	b
Құрамында желімі жоқ қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз	93,75	-0,13	11,03
1 мл желім бар қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз	93,71	0,32	11,47
2 мл желім бар қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз	93,86	-0,20	11,74
3 мл желім бар қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз	93,20	0,37	12,18
Құрамында желімі жоқ қамыс целлюлозасынан жасалған қағаз	94,22	0,71	5,97
1 мл желім бар қамыс целлюлозасынан жасалған қағаз	94,21	0,44	5,21
Құрамында желімі жоқ күріш кебегінің целлюлозасынан жасалған қағаз	90,66	0,20	28,06

Мак-Адам жүйесіндегі ΔE -нің түс айырмашылығы көрсеткіштері бойынша, құрылымдағы желімнің құрамымен ерекшеленетін, целлюлозаның бір түрі арасындағы айырмашылықтар есептелген. (4), (5), (6) формулалар бойынша қарасорадан алынған және желімнің әртүрлі мөлшері бар қағаздар арасындағы түстің айырмашылықтары көрсетілген.

$$\Delta E_{\text{бум. №1-бум. №2}} = \sqrt{(93,75 - 93,71)^2 + ((-0,13) - 0,32)^2 + (11,03 - 11,47)^2} = 0,63 \quad (4)$$

мұндағы №1 қағаз – құрамында желімі жоқ қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз;

№2 қағаз – 1 мл желім бар қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз.

$$\Delta E_{\text{бум. №1-бум. №3}} = \sqrt{(93,75 - 93,71)^2 + ((-0,13) - (-0,20))^2 + (11,03 - 11,74)^2} = 1 \quad (5)$$

мұндағы №1 қағаз – құрамында желімі жоқ қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз;

№3 қағаз – 2 мл желім бар қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз.

$$\Delta E_{\text{бум. №1–бум. №4}} = \sqrt{(93,75 - 93,20)^2 + ((-0,13) - 0,37)^2 + (11,03 - 12,18)^2} = 1,7 \quad (6)$$

мұндағы №1 қағаз – құрамында желімі жоқ қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз;

№4 қағаз – 3 мл желім бар қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз.

(7) формулада қамыстың құрамында желімі бар және жоқ қағаздардың түс айырмашылықтары көрсетілген.

$$\Delta E_{\text{бум. №5–бум. №6}} = \sqrt{(94,22 - 94,21)^2 + ((-0,71) - 0,44)^2 + (5,97 - 5,21)^2} = 1,4 \quad (7)$$

мұндағы №5 қағаз – құрамында желімі жоқ қамыс целлюлозасынан жасалған қағаз;

№6 қағаз – 1 мл желім бар қамыс целлюлозасынан жасалған қағаз.

Барлық жағдайда түстік ерекшеліктер айтарлықтай емес. Бұл шикізаттың бір түрінен алынған үлгілердің түсі бірдей болуымен түсіндіріледі.

(8), (9), (10) формулалар бойынша Мак-Адам жүйесіндегі әртүрлі өсімдік текті шикізат көздерінен алынған қағаз үлгілері арасындағы түстік ерекшеліктер ΔE көрсетілген.

$$\Delta E_{\text{бум. №1–бум. №5}} = \sqrt{(93,75 - 94,22)^2 + ((-0,13) - 0,71)^2 + (11,03 - 5,97)^2} = 3,32 \quad (8)$$

мұндағы №1 қағаз – құрамында желімі жоқ қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз;

№5 қағаз – құрамында желімі жоқ қамыс целлюлозасынан жасалған қағаз.

$$\Delta E_{\text{бум. №1–бум. №7}} = \sqrt{(93,75 - 90,66)^2 + ((-0,13) - 0,20)^2 + (11,03 - 28,06)^2} = 17 \quad (9)$$

мұндағы №1 қағаз – құрамында желімі жоқ қарасора целлюлозасынан жасалған қағаз;

№7 қағаз – құрамында желімі жоқ күріш кебегі целлюлозасынан жасалған қағаз.

$$\Delta E_{\text{бум. №5–бум. №7}} = \sqrt{(94,22 - 90,66)^2 + (0,71 - 0,20)^2 + (5,97 - 28,06)^2} = 22 \quad (10)$$

мұндағы №5 қағаз – құрамында желімі жоқ қамыс целлюлозасынан жасалған қағаз;

№7 қағаз – құрамында желімі жоқ күріш кебегі целлюлозасынан жасалған қағаз.

Мак-Адам жүйесіндегі түстік ерекшеліктерді ΔE зерттеу нәтижесі бойынша, әртүрлі ағаштекті емес шикізаттан (қарасора арамшөбі, қамыс және күріш кебегі) алынған қағаз құймаларының үлгілері түстері бойынша айтарлықтай өзгешелікке ие екендігін айтуға болады.

Қағаз құймаларының ақтығы ISO (MEMСТ 30113-94), *CIE* D65/10° (MEMСТ Р ИСО 11475–2010) және *CIE* C/2° (MEMСТ Р ИСО 11476–2010) стандарттары бойынша зерттелді. ISO (MEMСТ 30113-94) бойынша ақтықты өлшеу нәтижелері 8-кестеде көрсетілген.

8 Кесте – ISO (MEMСТ 30113-94) бойынша қағаз құймалары үлгілерінің ақтығы бойынша деректер

Мәндер	Үлгі №1	Үлгі №2	Үлгі №3	Үлгі №4	Үлгі №5	Үлгі №6	Үлгі №7
<i>CIE</i> ақ индексі	0,9981	0,9579	0,9638	0,9513	1,0544	1,0677	0,624
<i>CIE</i> ақ индексі	0,977	0,963	0,964	0,962	1,045	1,067	0,646
<i>CIE</i> ақ индексі	0,986	0,958	0,981	0,955	1,051	1,066	0,630
Орташа мән	0,987	0,961	0,970	0,956	1,050	1,067	0,633
ДШК	0,011	0,005	0,010	0,005	0,005	0,001	0,011
Корреляция коэффициенті	1,098	0,496	1,024	0,556	0,450	0,071	1,773

CIE D65/10° (күндізгі жарық MEMСТ Р ИСО 11475–2010) бойынша ақтықты өлшеу нәтижелері 9-кестеде көрсетілген.

9 Кесте – CIE D65/10° (күндізгі жарық МЕМСТ Р ИСО 11475–2010) бойынша қағаз құймалары үлгілерінің ақтығы бойынша деректер

Мәндер	Үлгі №1	Үлгі №2	Үлгі №3	Үлгі №4	Үлгі №5	Үлгі №6	Үлгі №7
CIE Lab	103,95	103,09	103,18	103,62	102,92	103,45	99,16
CIE Lab	103,31	102,8	103,06	103,21	103,18	103,51	99,27
CIE Lab	103,36	103,11	103,33	103,53	102,56	103,66	98,65
Орташа мән	103,54	103	103,19	103,45	102,89	103,54	99,03
ДШК	0,356	0,173	0,136	0,215	0,311	0,108	0,331
Корреляция коэффициенті	0,344	0,168	0,131	0,208	0,303	0,104	0,334

CIE C/2° жарық беруші (жасанды жарық МЕМСТ Р ИСО 11476–2010) бойынша ақтықты өлшеу нәтижелері 10-кестеде көрсетілген.

10 Кесте – Данные по белизне образцов бумажных отливок по CIE C/2° осветитель (искусственное освещение ГОСТ Р ИСО 11476–2010)

Мәндер	Үлгі №1	Үлгі №2	Үлгі №3	Үлгі №4	Үлгі №5	Үлгі №6	Үлгі №7
CIE Lab	81,42	78,8	75,34	75,37	106,44	109,55	-20,11
CIE Lab	80,59	76,51	78,28	75,55	104,32	109,45	-21,16
CIE Lab	80,67	76,71	79,11	74,56	106,42	106,88	-18,36
Орташа мән	80,893	77,34	77,577	75,16	105,727	108,627	-19,880
ДШК	0,457	1,268	1,981	0,527	1,218	1,513	1,415
Корреляция коэффициенті	0,566	1,640	2,554	0,702	1,152	1,393	7

ISO және CIE D65/10° стандарттары бойынша қағаз құймалардың ақтығын өлшеу. Көк аймақта диффузиялық шағылысу коэффициенті (ДШК) мен корреляциясы ұқсас мәнге ие. CIE C/2° бойынша ақтықты анықтау стандарты бойынша күріш қабығынан жасалған қағаз құймалардағы корреляция коэффициенті қарасора арамшөбінен және қамыстан жасалған үлгілермен салыстырғанда ақтығы бойынша айтарлықтай төмен көрсеткіштерге ие.

ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеу нәтижелері бойынша келесідей қорытындылар жасауға болады:

1. Стандартты әдістемелер бойынша әр түрлі ағаштекті емес шикізаттан алынған целлюлоза үлгілерінің физико-химиялық қасиеттерін зерттеу сорбциялық және адсорбциялық қабілеті бойынша күріш сабанынан жасалған техникалық целлюлоза қарасора мен күріш кебегінен жасалған целлюлозадан 1,5...3,0 есе асып түсетінін көрсетті, ал қарасора талшықтарының орташа ұзындығы целлюлоза қалған түрлерінен 10 есе асып түседі. Қалған көрсеткіштер бойынша үлгілер іс жүзінде ерекшеленбейді.

2. Қарасора арамшөбінен алынған техникалық целлюлоза үлгілерінің микрофотографиясы, целлюлозаның талшықты жартылай фабрикаты ұзындығы кемінде 9 мм прозенхимиялық және эпидермалдық сипаттағы аз бүлінетін талшықтардың кешені болып табылатындығын көрсетті, бұл оны ұсақ кеуекті жылтыр қағаз өндіру үшін, сондай-ақ қағаздың дизайнерлік түрлерін өндіру үшін пайдалану перспективаларын ашады.

3. ИК-спектроскопия арқылы күріш сабанынан, қамыстан, күріш кебегінен және қарасора арамшөбінен алынған үлгілерде целлюлоза сипатына сай функционалды топтардың ($3570\text{--}3125\text{ см}^{-1}$, $2940\text{--}2860\text{ см}^{-1}$, 1650 см^{-1} , 1430 см^{-1} , 1370 см^{-1} , 1340 см^{-1} , 1160 см^{-1} , 1110 см^{-1} , 1060 см^{-1}) бар екендігін көрдік.

4. ТГТ нәтижелері целлюлозаның барлық үш түрі термиялық қасиеттері бойынша ұқсас екендігін көрсетті. Барлық жағдайда массаның аздаған мөлшерінің жоғалуы 100°C шамасында болатындығы анықталды. Бұл соңғы сатыда шикізатты жуудан кейінгі қалдық ылғалдың жойылуымен түсіндіріледі. Целлюлозаның термиялық ыдырауының басы шамамен 330°C бақыланады.

5. Қарасора целлюлозасының қағаз құймаларының физико-механикалық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде ажырауға абсолютті қарсыласу көрсеткіші бойынша қарасорадан алынған целлюлоза сульфатты жапырақты целлюлозамен бірдей екендігін байқасақ, басылуға қарсыласу көрсеткіші бойынша сульфатты жапырақты целлюлозадан асып түсетіндігін байқадық.

6. ICP-OES және ICP-MS әдістері арқылы үлгілерді сандық талдау нәтижесінде қарасора арамшөбі және олан алынған техникалық целлюлозада вегетативті кезеңде, биомасса жинақтаған металлдардың құрамы бар екендігін көрсетті. Сатылы сілтілі органосольвентті делигнификация көп жағдайда техникалық целлюлозада металл концентрациясының төмендеуіне әкеліп соғады. Бұған өңдеу нәтижесінде сәйкесінше 1,1; 1,5 және 1,5 рет жиналатын алюминий, темір және қорғасын жатпайды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Cellulose science and technology [Text] / Wertz, Jean-Luc [et al.] – Lausanna: EPFL press, 2010. – 364 p.
- 2 Косточко А.В. Получение и исследование свойств целлюлоз из травянистых растений [Текст] / А.В. Косточко [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – № 9. – С. 267-275.
- 3 Технология бумаги [Текст] / С.Н. Иванов – М., 2006. – 696 с.
- 4 Fedenko J. Biomass production and composition of perennial grasses grow for bioenergy in a subtropical climate across Florida, USA [Text] / J.R. Fedenko [et al.] // Bioenergy research. – 2013. – № 6. – P. 1082-1093.
- 5 Волокносодержащее сырье солома, содержание целлюлозы, химический состав растительного сырья [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://straw-house.ru/voloknosoderzhashee-syre-soloma-s>.
- 6 Возобновляемый источник целлюлозы. Лесная промышленность [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.lesonline.ru/news/?cat_id=1&id=178432.
- 7 Статьи журнала ЛесПромИнформ №6 (80) за 2011 г. Рубрика Биоэнергетика [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/2409>.
- 8 Справочник работника лесного хозяйства. [Текст] / Под ред. И.Д. Юркевича, В.П. Романовского, Д.С. Голода – 4-е изд-е, доп. и перераб. – М., 1986. – 623 с.
9. Chaud L.C.S. Evaluation of oat hull hemicellulosic hydrolysate fermentability employing *Pichia stipitis* [Text] / L.C.S. Chaud [et al.] // Brazilian archives of biology and technology. – 2012. – Vol. 55. – № 5. – P. 771-777.
- 10 Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. М., 1994. Т. 3. С. 466.
- 11 Кузнецов Б.Н. Новые подходы в переработке твердого органического сырья [Текст] / Б.Н. Кузнецов [и др.] – Красноярск, 1991. – 371 с.
- 12 Кузнецов Б.Н. Переработка древесины в целлюлозу без использования серосодержащих реагентов [Текст] / Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов // Наука-Производству. – 2003. – № 1(57). – С.16-17.
- 13 Способ получения целлюлозосодержащего материала [Текст]: пат. 2257437 Рос. Федерация: МПК D 21 C 3/02 / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер – № 2004128853/12; заявл. 29.09.2004; опубл. 27.07.2005, Бюл. № 21. – 6 с.
- 14 Шпаков Ф.В. Беленая натронная целлюлоза из однолетних растений [Текст] / Ф.В. Шпаков [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2010. – № 3. – С. 46-50.
- 15 Нугманов О.К. Целлюлоза. Начало нашей эры [Текст] / О.К. Нугманов, Н.А. Лебедев // Химический журнал. – 2009. – № 12. – С. 30-33.

16 Анохин А.П. Бессернистые методы выделения целлюлозы из стеблей хлопчатника и возможности ее использования: автореф. дис. ...канд. хим. наук: 05.21.03 [Текст] / А.П. Анохин – Ташкент, 1984. – 25 с.

17 Кочева Л.С. Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых: автореф. дис. ...д-р хим. наук: 05.21.03 [Текст] / Л.С. Кочева. – Сыктывкар, 2008. – 43 с.

18 Прусов А.Н. Делигнификация короткого льняного волокна [Текст] / А.Н. Прусов [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – Т. 52, № 11. – С. 143-147.

19 Pourali O. Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials [Text] / O. Pourali, F. Asghari, H. Yoshida // Food Chemistry. – 2009. – № 115. – P. 1-7.

20 Cordeiro N. The organosolv fractionation of cork components [Text] / N. Cordeiro [et al.] // Holzforschung. – 2002. – № 56. – P. 135-142.

21. Brosse N. Pretreatment of Miscanthus x giganteus Using the Ethanol Organosolv Process for Ethanol Production [Text] / N. Brosse, P. Sannigrahi, A. Ragauskas // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – № 48. – P. 8328-8334.

22 Минакова А.Р. Получение целлюлозы окислительно-органосольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья: автореф. дис. ...канд. тех. наук: 05.21.03 [Текст] / А.Р. Минакова – Архангельск, 2008. – 19 с.

23 Sun X.F. Isolation and characterization of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw [Text] / X.F. Sun, R.C. Sun, J. Tomkinson // Carbohydr. Polym. – 2004. – № 55. – P. 379-391.

24 Галимова А.Р. Получение целлюлозы окислительно-органосольвентным способом при комплексной переработке однолетних растений [Текст] / А.Р. Галимова, А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер // Новые достижения в химии И химической технологии растительного сырья: материалы III Всерос. конф. – Барнаул, 2007. – Кн. 1. – С. 20-24.

25 Бабкин В.А. Научные основы технологии комплексной переработки биомассы лиственницы [Текст] / В.А. Бабкин [и др.] // Химия растительного сырья. – 2007. – № 3. – С. 9-21.

26 Вураско А.В. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса [Текст] / А.В. Вураско [и др.] // Химия растительного сырья. – 2007. – № 2. – С. 21-25.

27 Пен Р.З. Делигнификация растительного сырья пероксидом водорода: экологический аспект [Текст] / Р.З. Пен, А.В. Бывшев, А.А. Полютов // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2008. – Вып. 4. – С. 278-280.

28 Пен Р.З. Катализируемая делигнификация растительного сырья пероксидом водорода – новый перспективный способ производства

технической целлюлозы [Текст] / Р.З. Пен [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2008. – №8. – С. 58-60.

29 Pan X.J. Acetic acid pulping of wheat straw under atmospheric pressure [Text] / X.J. Pan, Y. Sano // J. Wood Sci. – 1999. – № 45. – P. 319-325.

30 Lam H.Q. Formic acid pulping of rice straw [Text] / H.Q. Lam [et al.] // Ind. Crops Prod. – 2001. – № 14. – P. 65-71.

31 Sun R.C. Isolation and characterization of hemicellulose B and cellulose from pressure refined wheat straw [Text] / R.C. Sun, J.M. Lawther, W.B. Banks // Ind. Crops Prod. – 1998. – № 7. – P. 121-128.

32 Способ получения полуцеллюлозы [Текст]: пат. 2343240 Рос. Федерация: МПК D 21 C 5/00 / О.К. Нугманов [и др.]– № 2007115320/12; заявл. 12.04.2007; опубл. 10.01.2009, Бюл. № 1. – 6 с.

33 Цуканов С.Н. Гидротермобарический способ получения целлюлозы из отходов злаков [Текст] / С.Н. Цуканов, В.В. Будаева // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-1. – С. 236-239.

34 Kikuchi M. Use of molecular-genetically bred *Coprinus cinereus* strains for an efficient isolation of cellulose from rice straw [Text] / M. Kikuchi [et al.] // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 2002. – № 66. – P. 199-201.

35 Ates S. Comparison of different chemical pulp from wheal straw and bleaching with xylanase pretreated ECF Method [Text] / S. Ates [et al.] // Turk. J. Agric. – 2008. – № 32. – P. 561-570.

36 Патент РФ 2179209. Способ делигнификации и отбелки целлюлозных материалов / Е.А. Мозырева, Б.Н. Дрикер, С.А. Киреева // Бюл. 4. Приоритет 16.04.2001

37 Shobha S. Borhade. Chemical Composition and Characterization of Hemp (*Cannabis sativa*) Seed oil and essential fatty acids by HPLC Method// Arch. Appl. Sci.Res., 2013, 5 (1):5-8]

38 Kumar S., Sangwan P., Dhankhar R. Mor V., and Bidra S. Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review// Res. J. Chem. Env. Sci., Volume 1 Issue 5 December 2013: 126-129

39 Lwako M. K. O., Joseph K. B. and Baptist K. J., A review on pulp manufacture from nonwood plant materials.//Internat. Journal of Chemical Engineering and Applications. – 2013. -N 4(3). – P.324-330.

40 Ragini Patil, Rajendra Dongre, and Jyotsna Meshram. Preparation of Silica Powder from Rice Husk// IOSR Journal of Applied Chemistry. – 2014. – P.26-29.

41 Jean P. Mercier, Jean-Luc Wertz, and Olivier Bédué. Cellulose Science and Technology. Fundamental Sciences: Chemistry. – 2010. – 350p.

42 Вураско А.В., Дрикер Б.Н. Целлюлоза из однолетних растений. Окислительно-органо-сольвентные варки. Издательство LAMBERT, Саарбрюккен, 2014 – 130 с.

- 43 А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер., А.Р. Галимова (Минакова). Ресурсосберегающая переработка недревесного растительного сырья//Лесной вестник, 2007.– № 8. – С. 137-140.
- 44 Maghchiche A., Haouam A. and Immirzi B. Extraction and characterization of Algerian alfa grass short fibres (*Spita tenacissima*)//Chemistry&Chemical Technology.–2012.–7(3).–P.250
- 45 Molecular Stress Physiology of Plants. Editors Gyana Ranjan Rout, Anath Bandhu Das. Springer India. – 2013. – 427 p.
- 46 Митрофанов Р.Ю., Будаев В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. Гидротропный метод получения целлюлозы из мискантуса//Химия растительного сырья. - 2011, № 1, С. 25-32.
- 47 Патент № 2360055. Способ получения целлюлозы из технической конопли. Автор(ы): Александрин Александр Петрович (RU) и др. [2].
- 48 Патент № 2378432. Способ получения целлюлозы. Заявка: 2008130711/12, 24.07.2008. Автор(ы): Нугманов Олег Кагарманович и др.
- 49 Патент № 2413808. Способ получения целлюлозы путем использования на стадии промывки принудительного способа фильтрации. Заявка: 2010120156/12, 19.05.2010. Автор(ы): Нугманов Олег Кагарманович Григорьева Надежда Петровна и др.
- 50 Патент № 2487206. Способ получения целлюлозы. Заявка: 2011142072/12, 18.10.2011. Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью «Целлюлозная компания» (RU)
- 51 Патент № 2507331. Способ получения целлюлозы. Заявка: 2013104634/12, 05.02.2013. Автор(ы): Рыжов Александр Иванович и др.
- 52 Gibson L. J., Ashby M. F., Harley B. A. Cellular materials in nature and medicine. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 2010
- 53 Патент № 2012-B07528. Способ химической переработки недревесной целлюлозы. Получение целлюлозы методом физической обработки делигнифицирования растительного волокна. Заявка: 2010120156/12, 19.05.2010. Изобретатели: JOUTSIMO O
- 54 CORREIA F., D.N.ROY and K.GOEL, «Chemistry and Delignification Kinetics of Canadian Industrial Hemp (*Cannabis sativa* L.)», J. Wood Chem. Technol. 21(2):97-111 (2001)
- 55 Пат. 2321696 РФ С/02. Способ получения целлюлозы/Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мозырева Е.А., Галимова (Минакова) А.Р., опубл. 10.04.2008
- 56 Goyal S.K. Pulping studies of rice straw using soda and soda anthraquinone process // Pulp. Conf., New Orleans, La, Oct. 30-Nov.2, 1988: Proc. Book. 2. Atlanta. (Ga), 1988. P. 224–237.
- 57 Жалина В.А., Родин С.В. Кинетика щелочной делигнификации стеблей хлопчатника // Бумажная промышленность. 1990. №5. С. 41-45

58 Dhake J.D., Khante N.G. Delighfikation of agricultural residues by modified soda process // Indian Pulp and Pap.1980–1981. V. 35. N4. P. 9–11.

59. Manfred Jodt. Desilication problem can be overcome // Pulp and Paper International. 1991. N2. P. 65–69.

60 Тан Лонг. Предупреждение загрязнения окружающей среды при обработке черного щелока от варки рисовой соломы // Pulp and Paper International. 1986. N6. С. 58–59.

61 Халк Х., Мареш Р., Эбиар Э. Расширение производства из рисовой соломы в Египте // Pulp and Paper International. 1981. N7. P. 53–54.

62 Патент №2551476 (Франция). Procédé de traitement du bois ou autre matière ligno-cellulosique pour l'obtention de pâte cellulosique-papier ou carton-produits chimiques / Nivellement de la Brunière P., Galichon J. 08.03.85.

63 Mandal S., Mayadevi S. Cellulose supported layered double hydroxides for the adsorption of fluoride from aqueous solution// Chemosphere. – 2008. - №. 6. - P. 995-998

64 Siesto, A. Peroxyformic acid pulping of nonwood plants by the MILOX method / Pulping and bleaching Tappi. – 2005. - № 10. - С 235-240

65 А.В. Вураско, А.К. Жвирблице, А.Р. Минакова, Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин. Применение озона при окислительно-органо-растворительном методе получения целлюлозы//УГЛТУ. – 2012. – 55с

66 Симонова Е.И., Вураско А.В., Циликowa А.О., Шаповалова И.О., Первова И.Г., Маслакова Т.И. Получение сорбционных материалов на основе технической целлюлозы из недревесного растительного сырья // Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности: V Всерос. отраслевая науч.-практ. конф. Пермь, 2017 г., 24–25 марта. С. 143–151.

67 Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.

68 Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А.ИК-спектроскопические исследования целлюлозы из травянистых растений //Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 148-152.

69 Fernanda B. Haffner, Valerie D. Mitchell, Rebecca A. Arundale, Stefan Bauer. Compositional analysis of Miscanthus giganteus by near infrared spectroscopy //Cellulose. – 2013. – Vol. 20. – P. 1629-1637

70 Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.. Differential Scanning Calorimetry. Second Edition. Springer, Berlin, 2003

71 Opfermann, J., Kinetic Analysis Using Multivariate Non-Linear Regression. I. Basic Concepts. J. Therm. Anal. Cal., 2000. 60: p. 641 – 658

72 Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А., Ершова О.В. Исследования возможности улучшения эксплуатационных свойств упаковочных материалов путем химической модификации сорбционных

показателей бумаги-основы // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1-1

73 Fernanda B. Haffner, Valerie D. Mitchell, Rebecca A. Arundale, Stefan Bauer. Compositional analysis of *Miscanthus giganteus* by near infrared spectroscopy // Cellulose. – 2013. – Vol. 20. – P. 1629-1637.

74 Roberts S. Towards a sustainable paper cycle: The potential of the non-wood fibre paper section, sib-study series, 1996. – 56p.

75 Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. – Спб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007. – 1142 с

76 Карлссон Х. Гид по волокну. Анализ волокна и его применение в ЦБП: справочное руководство / пер. с англ. А.М. Кряжева. Kista Snabbtryck, Sweden, 2008. 118 с

77 Денисова М.Н., Павлов И.Н., Будаева В.В., Сакович Г.В. Структурно-размерные характеристики волокон гидротропной целлюлозы // Ползуновский вестник. 2015. Т. 1, № 4. С. 83–87

78 Вшивкова Н.А., Пен Р.З., Каретникова Н.В. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений // Химия растительного сырья. 2013. № 2. С. 37–41.

79 Багровская Н.А., Алексеева О.В., Рожкова О.В., Родионова А.Н., Лилин С.А. Извлечение ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащими материалами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44, № 4. С. 423–426.

Отчет подobia



Университет:	Satbayev University
Название:	Қарасора арамшөбінен сілтілі органосольвенттік әдісімен алынған техникалық целлюлозаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу
Автор:	Қалдыбаева Айжан Дәлелбекқызы
Координатор:	Жанар Ибраева
Дата отчета:	2019-05-30 09:27:58
Коэффициент подobia № 1: ?	1,6%
Коэффициент подobia № 2: ?	0,5%
Длина фразы для коэффициента подobia № 2: ?	25
Количество слов:	12 397
Число знаков:	99 325
Адреса пропущенные при проверке:	
Количество завершенных проверок: ?	96



К вашему сведению, некоторые слова в этом документе содержат буквы из других алфавитов. Возможно - это попытка скрыть позаимствованный текст. Документ был проверен путем замещения этих букв латинским эквивалентом. Пожалуйста, уделите особое внимание этим частям отчета. Они выделены соответственно.
Количество выделенных слов 11

>>

Самые длинные фрагменты, определенные, как подобные

**ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ
ПІКІРІ**

Қалдыбаева Айжан Дәлелбекқызының

магистрлік диссертациясына

6M072200 – Полиграфия

Тақырыбы: «Қарасора арамшөбінен сілтілі органосольвенттік әдісімен алынған техникалық целлюлозаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу»

Қалдыбаева А.Д. диссертациялық зерттеуі қарасора арамшөбінен сілтілі органосольвенттік әдіспен алынған целлюлоздық материалдың физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге арналған.

Целлюлозаны ағаштекті емес шикізаттан алуды дәстүрлі сілтілік делигнификациялау әдістерімен қатар заманауи әдістермен де орындауға болады. Делигнификацияның заманауи әдістері экологиялық жағынан қауіпі аз сонымен қатар, бір кезеңде бірегей қасиеттерге ие техникалық целлюлозаны жоғары көлемде құрамында хлорлы қосылыстары бар заттарды пайдаланбай өндіруге мүмкіндік береді. Алайда, целлюлозалы материалды алуды әзірлеуде технологиялық аспектілердің, оған қоса қасиеттерін зерттеуде жүйелі деректерінің болмауы өндіріске кеңінен ендіріп қолданылуына кедергі келтіреді. Бұл жарма және дәнді дақылдардың қалдықтарын өндеуде алынатын целлюлозалық материалдардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге арналған Қалдыбаева А.Д. диссертациялық зерттеуінің өзектілігіне дәлел.

Магистрантпен келесі жұмыстар атқарылған: Қазақстан Республикасында өсетін әртүрлі ағаш емес бір жылдық өсімдіктерден (қарасора арамшөп, қамыс, күріш қауызы) сілтілі органосольвентті әдіспен алынған целлюлоздық материалдардың физика-химиялық қасиеттері зерттелген; ағаш емес өсімдік шикізатынан алынған қағаздың талшықты және талшықты емес бөлігінің оптималды құрамы таңдалған; ИҚ-спектроскопия мен растрлық электрондық микроскопты қолдану арқылы целлюлоза талшықтары зерттелген, ТГТ және ДСК әдістерімен әртүрлі ағаш емес шикізаттан алынған целлюлозаның термиялық қасиеттері зерттелген және т.б.

Жұмысты орындау барысында Қалдыбаева А. Жоғарғы теориялық дайындық, қойылған мақсаттарға жетуде табандылық, жұмысқа қабілеттілік, топта жұмыс істеу қабілетін көрсетті.

Диссертациялық жұмыс қазіргі күндегі полиграфиялық материалтанудың актуалды мәселесі бойынша жасалған, аяқталған өзіндік жұмыс болып табылады.

Магистрант Қалдыбаева А.Д. 6М072200 – Полиграфия мамандығы бойынша магистр академиялық дәрежесін алуға лайықты деп, ал магистрлік диссертация «өте жақсы» деп бағалана алады деп санаймын (95%).

Ғылыми жетекші

«Көлік техникасы»

кафедрасының қауымдас.профессор

Х.Ғ.К., доцент


Ибраева Ж.Е.
(қолы)

«20»  2019 ж.

РЕЦЕНЗИЯ

Қалдыбаева Айжан Дәлелбекқызының магистрлік диссертациясына.

6М072200 – Полиграфия

тақырыбы: «Қарасора арамшөбінен сілтілі органосольвенттік әдісімен алынған техникалық целлюлозаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу»

Орындалды:

а) графикалық бөлімде _____ сурет

б) түсіндірме жазба _____ бетте

ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУЛЕР

Қалдыбаева А. диссертациялық зерттеуі сілтілі органосольвенттік әдісімен қарасора арамшөбінен алынған өнеркәсіптік целлюлозаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге арналған.

Ескерту ретінде диссертацияның теориялық бөлігінде отандық зерттеушілердің шығармаларына сілтемелердің жеткіліксіз екенін және де белгілі бір оқу материалдарының кемшілігі бар. Сонымен қатар, аздаған стилистикалық және грамматикалық қателер бар.

Жұмысты бағалау

Қалдыбаева А. диссертациялық зерттеуі Қазақстан Республикасының территориясында өсетін, ағаш текті емес бір жылдық өсімдік шикізатының (қарасора арамшөбі, қамыс, күріш кебегі) әртүрлі түрінен алынған целлюлозалы материалдардың физико-химиялық қасиеттерін зерттеуге арналған. Зерттеуге таңдалып алынған бағыт карбоксиметилцеллюлозаны, сорбенттер мен қағазды және т.б. өндіру үшін қолданылатын, импортты қымбат мақта мен ағашты алмастыруға, шикізат базасын кеңейтуде экологиялық қауіпсіз техникалық целлюлозаны алу және оның физико-химиялық қасиеттерін зерттеу маңызды мәселе болып табылады. Өзектілігі, практикалық маңыздылығы, орындалған зерттеу көлемі бойынша жұмыс қойылған талаптарға сай келеді.

Магистрант Қалдыбаева А. Д 6М072200 – Полиграфия мамандығы бойынша магистр академиялық дәрежесін алуға лайықты, ал магистрлік диссертация «өте жақсы» бағасына бағалана алады.

Рецензент

«Д.В. Сокольский атындағы
жанармай, катализ және
электрохимия институты» АҚ
аға ғылыми қызметкері, х.ғ.к.

(қолы)

А.И.Джумекеева

« ____ »

2019ж.