

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ә. Бүркітбаев атындағы Өнеркәсіптік инженерия институты

«Көлік техникасы» кафедрасы

6M072200 – Полиграфия

БЕКІТЕМІН

Көлік техникасы
кафедра меңгерушісі

техн. ғыл.-д-ры, профессор



Машеков С.А.

« 3 » 11 2017 ж.

**Магистрлік диссертация орындауға
ТАПСЫРМА**

Магистрант Мырзабекова Назым Ерланқызы

Тақырыбы: Техникалық целлюлоза ағаш емес өсімдік шикізатынан алу үшін сатылы сілтілі органосольвенттік әдісін әзірлеу

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

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2019 жылғы «28» маусым

Магистрлік диссертацияның бастапқы берілістері:

ағаш емес өсімдік шикізаты, реактивтер

Магистрлік диссертацияда қарастырылатын мәселелер тізімі

а) дәнді дақылдардың сабақтары мен қабыршаларының химиялық құрамын және анатомиялық пен морфологиялық құрылымын зерттеу

б) өсімдік шикізатынан компоненттер шығуының шарттары мен ретін зерттеу

в) органосольвенттік делигнификация үрдісінің кинетикасын зерттеу

г) өсімдік шикізатынан алынған техникалық целлюлозаның қасиеттерін бағалау және оны қолдануға сипаттама беру

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

Ұсынылатын негізгі әдебиет:

1 Вураско А.В., Дриккер Б.Н. Целлюлоза из однолетних растений. Окислительно-органосольвентные варки. Издательство LAMBERT, Саарбрюккен, 2014. – 130 с.

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





3 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.

4 Шпаков, Ф.В. Беленая натронная целлюлоза из однолетних растений [Текст] / Ф.В. Шпаков [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2010. – № 3. – С. 46-50.

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

 Мырзабекова Н.Е.

Күні

« 03 » 11 2017 ж.

Техникалық целлюлоза ағаш емес өсімдік шикізатынан алу үшін сатылы сілтілі органосольвенттік әдісін әзірлеу

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

а.қ.ш. – абсолютті құрғақ шикізат

Г – гипохлоритпен ағарту

А – хлор диоксидімен ағарту

ЕСФ-технология – хлор қолданбай ағарту

МТШИ – минералды тұздар шөгінділерінің ингибиторы

MILOX – целлюлоза қайнату тәсілі (milieu pure oxidative – таза қышқыл орта)

ББЗ – беттік белсенді зат

дПУҚ - дистилденген перуксус қышқылы

ПУҚ - перуксус қышқылы

рПУҚ – перуксус қышқылының тең шоғырлануы

ТСФ-технология – хлорлы реагенттерсіз целлюлозаны ағарту

ФПБ – фенилпропановая бірлік

Х - хлорлау (хлормен өңдеу)

ЦҚӨ – целлюлозды-қағазды өнеркәсіп

С – Сілтілі өңдеу

АҢДАТПА

Қазақстан Республикасының целлюлозды-қағаз және химиялық өндірісіне карбоксиметилцеллюлоза мен сорбенттер алуда қолданылатын қымбат импорттық мақта мен сүректі алмастыру шикізат базасын кеңейтудің маңызды сұрағы болып табылады. Сонымен қатар қолданылатын тәсілдің экологиялық жағынан зияны аз болуы да маңызды рөл атақарады.

Берілген диссертацияда бір жылдық өсімдіктердің қалдықтарынан ПУҚ негізіндегі композициямен сатылы сілтілі-органосольвентті әдіспен целлюлоза алу үрдісі зерттелді. Композицияда делигнификациялайтын реагент рөлін ПУҚ атқаратыны, ал делигнификация үрдісі бірінші ретті реакция теңдеуімен көрсетілетіні анықталды. Талшықты жартылай дайын өнім алу үшін ең тиімді шикізат қарасора кенепшөп екендігі дәлелденді. Оның анатомиялық құрылымы мен химиялық құрамының арқасында оны өңдеуге композицияның минималды мөлшері қолданылады - 0,3...0,5 г/г (ПУҚ-қа қайта есептегенде). Күріш қауызы мен сабанына шығын – 0,4 және 0,8 г/г құраса, сәйкесінше қамыс үшін – 0,8 г/г. Бұл шикізаттан талшықты жартылай фабрикаларды алудың экономикалық мүмкіндігі қалдықтарды терең өңдеуде және кремний диоксиді мен бояулар өндірісінде айқын көрінеді.

Алынған нәтижелер өз мемлекетімізде целлюлоза және қағаз жасау өнеркісібін дамытуға, шикізат қорын ұлғайтуға, зияны аз әдістерді өндіріске енгізуге мүмкіндік береді.

АННОТАЦИЯ

Для целлюлозно-бумажного и химического производства Республики Казахстан замена импортного дорогостоящего хлопка и древесины, используемых для получения карбоксиметилцеллюлозы и сорбентов, является важным вопросом расширения сырьевой базы.

В данной диссертационной работе изучен процесс получения целлюлозы и отходов однолетних растений ступенчатым щелочным органосольвентным способом композицией на основе ПУК.

Выявлено, что в композиции роль делигнифицирующего реагента выполняет перуксусная кислота, а сам процесс делигнификации описывается уравнением реакции первого порядка. Установлено, что предварительное выделение сопутствующих компонентов снижает расход перуксусной кислоты на варку. Установлено, что наиболее пригодна для получения волокнистого полуфабриката конопля сорная. Вследствие анатомического строения и химического состава на ее переработку расходуется минимальное количество композиции – 0,3...0,5 г/г (в пересчете на ПУК). Для соломы и шелухи риса расход составляет 0,4 и 0,8 г/г соответственно, камыша - 0,8 г/г. Экономическая целесообразность получения волокнистых полуфабрикатов из этого сырья очевидна при глубокой переработке отходов и получении диоксида кремния и красителей.

Полученные результаты дают возможность развивать в нашей стране целлюлозно-бумажную промышленность, увеличить запас сырья, внедрить в производство менее вредные технологии получения целлюлозы.

ANNOTATION

For pulp and paper and chemical production of the Republic of Kazakhstan, the replacement of imported expensive cotton and wood used to produce carboxymethylcellulose and sorbents is an important issue for expanding the raw material base.

In this thesis, we studied the process of obtaining cellulose from their waste of annual plants by a stepwise alkaline organosolvent method using a composition based on a NAP.

It was revealed that in the composition the role of the delignifying reagent is performed by peracetic acid, and the delignification process itself is described by the first-order reaction equation. It has been established that the preliminary isolation of related components reduces the consumption of peracetic acid for cooking. It has been established that it is most suitable for the production of hemp weed fibrous semi-finished product. Due to the anatomical structure and chemical composition, its processing consumes the minimum amount of the composition - 0.3 ... 0.5 g / g (in terms of BUN). For straw and rice husk consumption is 0.4 and 0.8 g / g, respectively, reeds - 0.8 g / g. The economic feasibility of obtaining fibrous semi-finished products from this raw material is evident in the deep processing of waste and the production of silicon dioxide and dyes.

The results obtained make it possible to develop the pulp and paper industry in our country, to increase the stock of raw materials, to introduce into production less harmful technologies for the production of pulp.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	11
1 Әдебиеттік шолу	13
1.1 Ағаш емес өсімдік шикізатының қасиеттері мен химиялық құрамы	13
1.2 Біржылдық өсімдіктердің және ағаш емес өсімдік шикізатының ілеспе құрамдастарының қалдықтарын қолдану	19
1.3 Ағаш емес өсімдік шикізатынан целлюлоза өндіру	22
1.4 Целлюлоза алудың органосольвенттік тәсілдері	25
2 Тәжірибелік бөлім	29
2.1 Бастапқы заттектердің көрсеткіштері	29
2.1.1 Материалдар	29
2.2 Ағаш емес өсімдік шикізатын сатылы сілтілі органосольвенттік қайнату	29
2.2.1 Бірінші саты – өсімдік шикізатын сілті ерітіндісімен өңдеу	29
2.2.2 Екінші саты – ағаш емес өсімдік шикізатын органосольвентті қайнату	30
2.3 Теңгерілген перокси сірке қышқылын дайындау және талдау	31
2.3.1 Бастапқы химиялық реагенттерге талдау	31
2.3.2 Теңгерілген перокси сірке қышқылын дайындауға қажетті бастапқы реагенттердің мөлшерін есептеу	32
2.3.3 Теңгермелі перокси-сірке қышқылын талдау	33
2.3.4 Өңделген ерітіндідегі сірке қышқылы мен сутегі асқын тотығының қалдық мөлшерін анықтау	34
2.4 Пероксидті қосылыстардың ыдырау реакция жылдамдығының тұрақтылығын анықтау	35
2.5 Зерттеу әдістемелері	36
2.5.1. Техникалық целлюлозаны стандартты әдістермен талдау	36
2.5.2 Талшықтың оршата өлшемді ұзындығын анықтау	37
2.5.3 Целлюлоза талшықтарын микроскопиялық зерттеу	37
3 Нәтижелер және оларды талқылау	38
3.1 Сілтілік-органосольвентті әдіспен талшықты жартылай дайын өнім алу	38
3.2 Ағаш емес өсімдік шикізатының сипаттамасы	40
3.2.1 Күріш сабаны	40
3.2.2 Қарасора кенепшөп	49
3.2.3 Қамыс	56
3.2.4 Күріш қауызы	62
3.3 Зерттеліп отырған шикізаттарды қайнату нәтижелерін салыстырмалы түрде талдау	68
Қорытынды	70
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	71

КІРІСПЕ

Зерттеу өзектілігі. Қазақстан Республикасының целлюлоза-қағаздық және химиялық өндірісінде карбоксиметилцеллюлоза мен сорбенттер алуға қолданылатын импорттық қымбат мақта мен сүректі алмастыру шикізат базасын үлкейтудегі өзекті мәселе болып табылады. Бұл сұрақтың шешімі ауыл шаруашылық өндірісінің қалдықтарын қолдану болуы мүмкін. Олар ауыл шаруашылығы кәсібінің жетекші саласы дәнді дақылдарды өндіру болып табылатын біздің мемлекетімізде әлі де кең қолданысқа ие болмай отыр. ҚР ауыл шаруашылығы министрлігінің 2017 жылғы ақпараты бойынша олардың егістік алқаптары шамамен 15 млн га жетсе, ал күріштің өнімділігі, мысалға, 420 мың тоннаға дейін барады. Дәнді және жармалық дақылдардың қалдықтары целлюлоза, медициналық мақсаттағы өнімдерді (кремний диоксиді, пигменттер, бояғыштар) алуға бағалы шикізат болып табылады. Бірақ қазіргі таңда ауыл шаруашылығы өнімдерінің тек аз ғана бөлігі шаруашылықта пайдаланылады, ал қалған бөлігі егістікте қалады және, әдетте, өртелінеді, ол өз кезегінде қоршаған ортаға зиянын келтіреді.

Ағаш емес шикізаттан целлюлоза өндіру технологиясының негізгі артықшылығы болып оның өнімділігі мен төмен бағасы табылады. Мысалы, 1 кг сорадан осындай салмақтағы ағаш сүрегіне қарағанда 4 есе көп қағаз алуға болады. Ағаш емес өсімдік шикізатын ағаш сүрегінің орнына қолдану тек қана сүректі үнемдеуге ғана емес, сонымен қатар ағаш целлюлозасынан өзгеше қасиеттерге ие целлюлозалық материал алуға мүмкіндік береді. Ағаш емес өсімдік шикізатын дәсүрлі тәсілдермен делигнификациялау сілтілік ерітінділердің регенерациялану қиындықтарымен қиындатылған, ол оларда өсімдік шикізатының минералдық құраушыларының жиналуына байланысты.

Қазіргі кездегі зерттеулер целлюлозаны экологиялық зияны аз тәсілдермен алуға бағытталған.

Аталған тәсілдерге делигнификациялаудың сатылы сілтілі органосольвентті тәсілі жатады. Оның артықшылықтары: ағаш емес өсімдік шикізатын делигнификациялауды 100 °С-тан төмен температурада, атмосфералық қысымда жасау мүмкіншілігі, улы емес реагенттерді қолдану, бір сатыда, құрамында хлоры бар реагенттерді қолданбай бірегей қасиеттерге ие және шығымдылығы жоғары целлюлоза алу мүмкіншілігі.

Бірақ целлюлозалық материал арудың технологиялық аспектілерін жүйелі зерттеудің болмауы өндіріске кеңінен енгізілуіне кедергі жасайды. Бұл ағаш емес өсімдік шикізатын техникалық целлюлоза алу үшін кешенді пайдалануды қамтамасыз ететін заманауи технологияларды әзірлеу бойынша зерттеулердің өзектілігін көрсетеді.

Жұмыстың мақсаты мен міндеттері. Жұмыстың мақсаты ағаш емес өсімдік шикізатынан техникалық целлюлоза алу үшін сілтілі органосольвентті делигнификациялау тәсілін әзірлеу болып табылады.

Зерттеу міндеттеріне кірді:

- дәнді дақылдардың сабақтары мен қабыршаларының химиялық құрамын және анатомиялық пен морфологиялық құрылымын зерттеу, оларды ары қарай қолдануды негіздеу мақсатында;

- өсімдік шикізатынан компоненттер шығуының шарттары мен ретін зерттеу:

- органосольвенттік делигнификация үрдісінің кинетикасын зерттеу;

- өсімдік шикізатынан алынған техникалық йеллюлозаның қасиеттерін бағалау және оны қолдануға сипаттама беру.

Ғылыми жаңалық. Бір жылдық өсімдіктердің қалдықтарынан перасетикалық қышқылға негізделген тотықтырғыш-органозолды әдіспен целлюлоза алу мүмкіндігі зерттелген.

Құрылымда делигнификациялаушы реагент рөлін перуксус қышқылы атқаратыны анықталған. Оның қайнату кезіндегі шығыны ілеспелі компоненттердің бөлінуіне байланысты азаяды.

Қауыз бен сабанның делигнификациялану жылдамдығы бастапқы шикізаттың анатомиялық және морфологиялық құрылымына байланысты.

Қышқылды-органосольвентті әдіс кезінде өсімдік шикізатының делигнификациялану заңдылықтары анықталған.

Тәжірибелік маңызы. Техникалық целлюлозаны әртүрлі алдын ала талшықты емес компоненттерді алып тасталынған ағаш емес өсімдік шикізатынан ғылыми дәлелденген алу тәсілі әзерленген. Соның арқасында өсімдік қалдықтарын қоршаған ортаға минималды түрде техногенді әсер ететіндей білікті қолдануға мүмкіндік бар.

Жұмыстың апробациясы. Диссертациялық жұмыстың негізгі ережелері мен нәтижелері халықаралық «Жаңа материалдар және технологиялар: ұнтақты металлургия, композициялық материалдар, қорғаушы қабаттар, аддитивті технология және робототехника» (Алматы, 2017ж. 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.

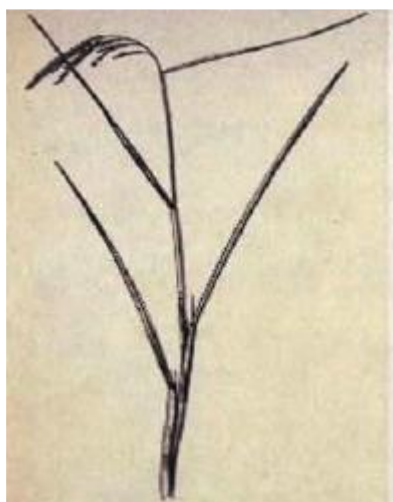
1 Әдебиеттік шолу

1.1 Ағаш емес өсімдік шикізатының қасиеттері мен химиялық құрамы

Ағаш емес өсімдік шикізаттары түрлерінің ішінде негізгі орынды ауыл шаруашылығының қалдықтары алады. Астықты өсіру және тазарту үрдісінде сабан, жеміс қабықшасы (қауыз) түріндегі көп тонналы қалдықтар қалады, олар химиялық құрамы бойынша құнды қайта өңделетін шикізат.

Күріш дақылының пісу кезеңіндегі жер үсті мүшелерінің жалпы көрінісі 1-суретте көрсетілген. Күріш бірнеше ерекшеленген жапырақтары бар тарамдалған сабақтардан (қауыздардан) бұтақ құрап өседі. Бұтақтың жоғарғы бөлігінде жеміс беретін мүшелері орналасқан.

Сұлы бұтағы – табанында диаметрі 3...4 мм және ұзындығы 0,6...1,1 м болатын жіңішке қабырғалы қуыс түтікше сияқты, шашақпен бітетін қауыз. Бұтаққа механикалық беріктікті қалындатылған жақтары немесе ішінде бұтақты буынаралықтар немесе мүшелер қатарына бөлетін көлденең аралықтары орналасқан түйіндері береді. Егін сұлысының жалпы көрінісі 2-суретте көрсетілген [1].

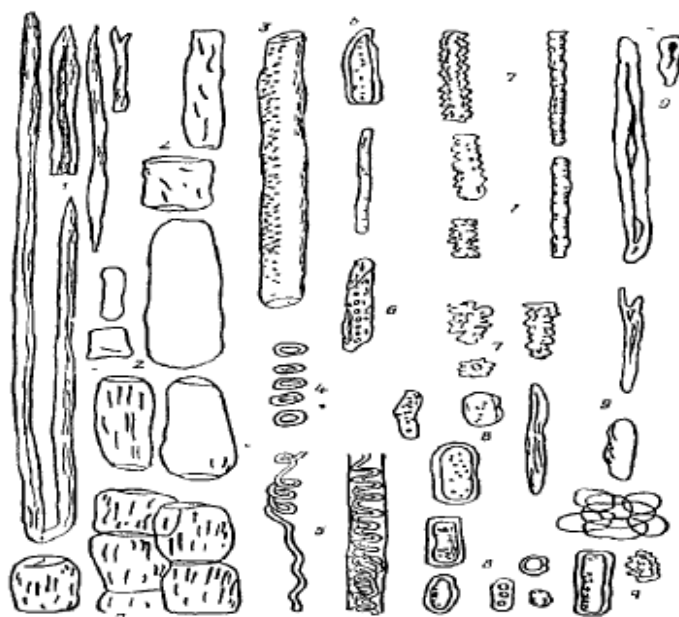


1 Сурет – Күріш өсімдігінің жалпы көрінісі



2 Сурет – Сұлы өсімдігінің жалпы көрінісі

3-суретте сабан бұтағының әртүрлі бөліктерінің анатомиялық элементтері (100 есе үлкейтілген) көрсетілген.



- 1 – тін талшықтар; 2 – паренхимия жасушалар; 3 – торлы тамырлар;
 4 – сақиналы тамырлар; 5 – шиыршық тамырлар; 6 – сүректелген прозенхимиялық жасушалар; 7 – 002D эпидермис жасушалары; 8 – сіпсестің паренхимиялық жасушалары; 9 – сабақ түйіндерінің жасушалары

3 Сурет – Сабанның әртүрлі элементтерінің анатомиялық элементтері

Ағаш емес өсімдік шикізатын целлюлоза алу мақсатында химиялық өңдеудің жаңа тәсілдерін әзірлеу шикізаттың химиялық құрамы туралы ұғымға негізделеді. Өсімдік тіндерінің негізгі компоненттеріне көмірсу комплексі (гемицеллюлоза, целлюлоза), лигнин, сығып алынған және минералды заттектер жатады.

Химиялық құрамы бойынша дәнді өсімдіктердің сабаны жапырақты сүрекке жақын. 1-кестеде дәнді өсімдіктердің сабаны мен сүректің құрамы зерттеу нәтижелері бойынша салыстырылып көрсетілген [2].

1 Кесте – Сабан мен сүректің химиялық құрамы

Компоненттер	Сабан		Сүрек	
	күріш	сұлы	шырша	көктерек
Целлюлоза				
Лигнин	45,6	47,0	46,1	41,8
Пентозандар	14,6	18,0	28,1	21,8
Су сығындысы	23,4	29,0	5,1	16,3
Шайырлар, майлар, балауыздар	12,7	2,43	2,8	2,8
Оңай гидролизденетін полисахаридтер	6,0	3,5	1,0	0,8
Күл	28,8	30,5	17,3	20,3

Өсімдік шикізатының құрамы туралы әдебиеттерде берілген мәліметтер сандық көрсеткіштер бойынша өзгешеленеді, ол әр түрлі сұрыптарға және өну шарттарына байланысты. Сабанның көмірсулық кешені гемицеллюлозаның (әсіресе пентозанның) жоғарғы мөлшерімен сипатталады, сондықтан одан жасалған талшықты жартылай дайын өнімдер оңай үгітіледі және жақсы қағаз жасаушы қасиетке ие. Сабанда гексозан мөлшері әлдеқайда азырақ. Құрамындағы целлюлозаның мөлшеі бойынша жапырақты ағаш түрлеріне жақын. Сабан гемицеллюлозасының негізгі полисахаридтері болып глюкокораноқышқылдар табылады, оның молекулалары D-ксилозаның қалдықтарынан құралған және L-арабиноза мен D-глюкурондық қышқыл немесе 4-O-метил-β-глюкурондық қышқылдардың аз мөлшері бар.

Жұмыста қышқылдық экстракция әдісімен молекулалық массасы 22100 және полимерлену дәрежесі 167 болатын күріш сабағынан арабиноглюкуро ноксилан алынды. Полисахарид D-ксилозаның, L-арабинозаның, D-глюкурондық қышқылдың қалдықтарынан құралған. Гидролизаттарда глюкурондықтан басқа альдобиурондық және альдотриурондық қышқылдар да табылған. Олардың сипаттамалары, сонымен қатар гидролизатта метилденген ксиланның бар болуы ксилоз бен глюкурондық қышқылдың қалдықтарының арасында байланыстың бар екендігін және соңғысының полисахаридтің бүйір тізбегінде орын алатынын дәлелдейді.

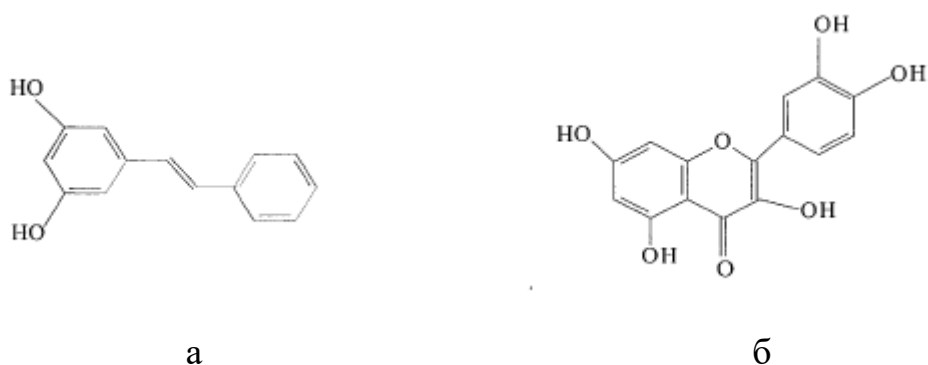
Сабақта экстрактивті заттектердің мөлшері шамамен жапырақ түрінің сүрегімен бірдей. Экстрактивті заттектер өсімдік үшін маңызды практикалық мағынасы бар, олар фунгицидті, бактерицидті және инсектицидті әсерге ие, қиратушы саңырауқұлақтарға, микроорганизмдер мен жәндіктерге (фенольды қосылыстар) тұрақтылық қамтамасыз етеді; зақымданулардан қорғайды (экссудаттар).

Сабақтың экстрактивтік заттектерін құраушы әртүрлі топтардың қосылыстарының күрделі қоспасында көбі құнды химиялық өнім болып табылады. Экстрактивтік заттектердің қоспасының толық бөлінуі қиын тапсырма болып табылады [5].

Сүректен органиалық еріткіштермен (экстарактивті заттектер) бөлініп алынылатын заттектерді шартты түрде шайыр деп атайды. Оларға шайырлы жоғарғы және майлы қышқылдар (қаныққан және қанықпаған), майлар, балауыздар, фитостериндер және т.б. жатады. Дәнді дақылдардың сабақтарының ерекшелігі оның майлы-балауызды қабатының негізгі мөлшері сабақтың сыртқы және ішкі бетінде орналасқандығы болып табылады. Олар қорғаныш қызметін атқарады және сабақтың беткі қабатына гидрофобтық қасиет береді. Гидрофобдық қабаттың болуы лигнокөміртектік матрицаның ішіне химиялық агенттердің кіруіне кедергі болады және басқа да құраушылардың алынуын қиындатады. Сондықтан лигниннің жиналған жерлеріне қайнау агенттерінің жақсылап кіруі үшін майлы-балауызды бөліктің сабақ бетінен жойылу кезеңі қажет, ол әртүрлі органикалық еріткіштермен (этил эфиірі, этанол, бензол және т.б.) әсер ету арқылы орындалады.

Бұл топтың кейбір өкілдерін қарастырайық. Балауыз деп кейде құрамын мен пайда болуы әртүрлі, сужұқтырмаушылық қабілет бере алатын және жабатын беттерге өзіндік жылтыр беретін заттектерді айтады. Өсімдік балауыздарының құрамына әртүрлі топтағы қосылыстар кіреді, олардың молекулалары салыстырмалы түрде ұзартылған тармаққа ие (көмірсутектер, жоғарғы майлы қышқылдар, спирттер), бірақ жетекші компонент болып жоғарғы майлы қышқылдар мен біратомдық спирттердің (жоғарғы алифат спирттердің, стериндердің) күрделі эфирлері табылады. Осыған байланысты химиялық қасиеттері бойынша майларға жақын, бірақ олардың күрделі эфирлік байланысы тұрақталырақ және майларға қарағанда қиын гидролизделінеді. Жоғарғы спирттер ($C_{16}...C_{28}$) бос күйде болуы да мүмкін. Балауыздың көміртектік құрамдастары негізі бос май қышқылдарын карбоксилсіздендіру кезінде пайда болатын алкандармен көрсетілген, сондықтан да қышқылдардан айырмашылығы олар көміртек атомының тақ санына ие (C_{11} -ден C_{33} -ке дейін). Алынған жоғарғы майлы қышқылдар бояулардың, жуғыш заттарды және сабындардың құрамдас бөлігі ретінде, сонымен қатар өндірістік органикалық синтезде қолданыла алады [3].

Гидрофильді экстрактивті заттектерге фенолдық қосылыстарды, танниндерді, бояғыштарды, шайырларды, шырыштарды, моносахаридтерді, гликозидтерді, пектиндік заттектерді және полисахаридтерді (крахмал, арабиногалактан) жатқызады. Сүректі керіғарлығы ұлғаюшы еріткіштермен бөліп алу кезінде фенолдық қосылыстарды басқа гидрофильдік қосылыстардан айырып алуға болады. Фенолдық қосылыстар өсімдік шикізатында бос та, байланысқан түрінде (гликозидтер, күрделі эфирлер, соның ішінде танниндер) де болады. Агликон ретінде фенолдармен құрастырылған гликозидтер негізі суда ериді, бірақ фенолдардың өздері суда еріеуі мүмкін. Қарапайым фенолдардың молекулалары бір бензолдық сақинаға ие және лигниннің биосинтезінің аралық және жанама өнімі болып табылады; лигнандар – P-P-көміртек-көміртектік байланыспен біріктірілген екі фенилпропандық бірліктерден құралған қосылыс. Сонымен қатар фенолдық қосылыстарға стильбендерді, мысалы пиносильвин: флаваноидтерді, мысалы кверцетинді жатқызады (4-сурет).



4 Сурет – Пиносильвин (а) мен кверцетиннің (б) құрылымдық формулалары

Урандық қышқылдар жоғарғы молекулалы гидрофильді экстрактивті заттектердің – пектиндік заттектердің, сонымен қатар шайырлар (гумми) мен шырыштардың құрамына кіреді. Суға ерігіш полисахаридтер өсімдіктер үшін резервтік қоректік заттар болып табылады. Пектиндік заттектер негізгі құрамдас ретінде пектиндік қышқылды, сонымен қатар арабинан және галактан бар. Өсімдіктердің өсу кезінде пектиндердің гидрофильдік қасиеті су алмасуда маңызды рөл атқарады. Пектиндік заттектермен бацланысқан су қатпайды және қиын буланады, сондықтан пектиндер жас өсімдіктерге және тіндерге суық пен құрғақшылыққа төзімділік береді. Пектиндік заттектерді таза және өзгертілмеген түрінде бөліп алу тәжірибелік тұрғыдан мүмкін емес. Сабанның ерекше қасиетіне жоғарғы күлділігін жатқызуға болады, ол сабанның қарапайым түрлерінде 7...8 %-ке және күріш сабанында 18 %-ке дейін жетеді. Күл негізінен түйіншектерде, жапырақтарда және сыртқы қабықтарда орналасады, ал күлдің құрамында кремний диоксидінің мөлшері көп (сабанның құрамындағы күлдің 60 %-на дейін). Бұл тамырлар орналасқан жерде жер қыртысының қышқылдануына байланысты болады, соның нәтижесінде күріш өсіп тұрған жердегі көп мөлшердегі кремний өсімдікке түседі. Кремний өсімдікте монокремнийлік қышқыл ретінде тарайды, ол өсімдік ұлпаларының сыртқы бетіне ауысады. Ол жерде жинақталып, полимеризацияның әсерінен суда жақсы еритін целлюлозды-кремнездік құрылым құрайды [4].

Күріш қауызы мәліметтер бойынша ең қиын жүзеге асырылатындардың қатарына жатады, бірақ ауылшаруашылық өндірісінің қалдықтары бойынша жоғары болып келеді, ол өндірілетін тауарлық күріштің массасының шамамен 20 %-ына сәйкес. Күріш қауызы да күріш сабаны сияқты төмен колориялы тағам, сапасыз жанармай немесе тыңайтқыш, себебі құрамында кремний қостотығының мөлшері (20%-ға дейін) көп.

Күріш дәнінің қабықшасы (қауыз) ашық сары түсті қатты қабыршақ, сүрек сияқты лигниннен, целлюлозадан және гемицеллюлозадан (негізінен, пентозандардан) құралған, яғни органикалық бөлігінің сапалық бөлігі бойынша жапырақтық сүректен айырмашылығы аз. Көмірсулар күріш қауызында күріш сабанынан қарағанда көбірек – 34...42 % [12]. Бірақ көмірсулық кешенде гемицеллюлозаның [19] мөлшері көбірек, ал целлюлозаның көлемі 30 %-дан сирек асады. Бұл сүрекке қарағанда әлдеқайда азырақ, сол себепті күріш қауызын қағаз өндірісінде көбінесе қолданбайды. Көбіне оны гидролиздік өндірісте қолданады, себебі күріш қауызы массасының 17...22 %-ын құрайтын гемицеллюлозалар фурфурол мен ксилит құрастыра отырып оңай гидролизденеді [20, 21].

Күріш қауызындағы лигниннің мөлшері күріш түріне және оны өсіру шарттарына байланысты, ол 19-дан 25 % аралағанда өзгереді [9, 18, 22]. Күріш қауызының басқа ауыл шаруашылық қалдықтарынан ең маңызды ерекшелігі болып кремнийдің шектен тыс жоғары мөлшері болып табылады

[19, 23, 24]. Күріш қауызының күлділігі 16...20 % аралығында [9, 18, 19], және күлі іс жүзінде таза кремний диоксиді. Басқа да барлық элементтер, оның ішінде калий мен фосфор – өсімдіктердің негізгі қорек көзі, күріш қауызының күлінде қоспа деңгейінде бар [25].

Минералды қоспалардың мөлшері айтарлықтай шикі күріштің сұрышына, өсіру, сақтау және тасымалдау шарттарына байланысты. Кремний күріш қауызында жылтыр құрылымды аморфтық диоксид түрінде болады [19]. Жылтыр кремнеземнің жоғарғы мөлшері салыстырмалы түрде күріш қауызының тұрақты тепе-тең ылғалдылығын қамтамасыз етеді, ол ауа ылғалдылығына байланысты және 8... 13 % аралығын құрайды [22]. Сонымен қатар кремнезем күріш қауызына айтарлықтай қаттылық береді, сәйкесінше жоғарғы түрлілікті де, ол ұсатушы құрылғының, ал қауызды пневматикалық тасымалдау кезінде – құбыр желісінің тез тозуына алып келеді.

Күріш қауызының аз үйінді тығыздығы (0,1. ..0,14 кг/м³) [18, 22] оның тасымалдануын қайта өңдеу кезіндегі негізгі шығын қылады, сол себепті қауызды қайта өңдеуді күрішті қабыршақтайтын өндірістен алыс емес жерде жасаған жөн. Әсіресе тасымалдаудың жоғарғы өзіндік құны күріш қауызын пайдаға асыруда негізгі кедергі болып табылады, себебі қайта өңдеудің барлық түрлерінің ішінде өзін-өзі тек қана нәтижесінде әжептәуір қымбат немесе тапшы өнім алынатындар ғана ақтайды [19].

Зерттеудің келесі объектісі болып қарасора арамшөбін қайта өңдеуде алынатын ағаш емес өсімдік шикізаты табылады. Қарасора арамшөбі (лат. *Cannabis ruderalis*) – егінді қарасораның түрлесі. Ол ең алғаш 1924 жылы орыс совет өсімдіктер морфологы Д.Янишевскиймен жеке түр ретінде көрсетілген. Қоқысты өсімдік, аласа (60 см-ге дейін), сирек бұтақталады, кішкентай жұқа жапырақтары мен жіңішке орталық сабағы бар. Қолайлы жағдайларда өсімдіктердің биіктігі 3 метрге жетуі мүмкін. Сырт түріне қарап мәдени қарасорға ұқсатуға болады, оның арнайы жасалған арамшөбі болып табылады. 5-суретте қарасора арамшөбінің ортақ көрінісі көрсетілген.



5 Сурет – Қарасора арамшөбінің ортақ көрінісі

Өзекті қарасораның тамыры 1,5-2 м тереңдікке кіреді. Тамырдың негізгі салмағы 40 см-ге едйінгі қабатта дамиды. Иткендірдің тамыры салмағы бойынша аналық қарасораның тамырынан 2-3 есе аз.

Сабағы тік, қарапайым, сирек бұтақталған, төмен жағынан дөңгеленген, жоғарғы жағында алты бұрышты, науалы, темірлі түптермен қапталған. Негізінен оның биіктігі 1,5 м-ге жетеді, ал кейбір түрлерінде одан әлдеқайда биігірек болады. Мысалы *var. chinensis* (қытай қарасорасында) ол 3-6 м дейін болады. Жапырақтары ұзын-сағақты, төменгілері – жапырақтың шеттері 5-7 (сирек 9) жіңішке тістері бар күрделі-табанды; жоғарғылары – үштабанды немесе тұтас. Буынаралықтары ұзын. Төменгі жапырақтар қарама-қарсы, ал жоғарғылары – кезекпен орналасқан. Жапырақта екі бос жапырақшалар дамыған [29].

Техникалық өсімдіктердің ішінде әлемдік егін шаруашылығында қарасора маңызды талшықты дақылдардың қатарында тұр. Талшық өсімдік сабағының қабығында жеке шоғыр түрінде орналасқан. Жеке талшықтардың ұзындығы 5-тен 55 мм-ге дейін, ені – 15-тен 28 мкм-ге дейін. Қарасораның талшығы тінтілерге жатады және жоғарғы беріктікпен ерекшеленеді: талшықтар қалың сүректелген қабырғаларға, жіңішке түтікке ие, бұл талшықтар зығыр талшықтарына қарағанда жеке фибриллаларға оңай жарықшақтанады. Қарасораның сабақтарының құрамында 50-70 % целлюлоза, 10-15% гемицеллюлоза, 5-15 % лигнин және 5-10 % пектин бар [30].

1.2 Біржылдық өсімдіктердің және ағаш емес өсімдік шикізатының ілеспе құрамдастарының қалдықтарын қолдану

Соңғы жылдары ауыл шаруашылық өндірісінің қалдықтарына адамға пайдалы материалдарды алуға перспективті шикізат ретінде қызығушылық артты. Бұндай шикізаттар, негізінен, табиғи биологиялық белсенді заттектерге ие, оларды қалдықтардан шығару процесі көбінесе химиялық синтезден тиімдірек. Дәнді дақылдардың қалдықтарын қайта өңдеуді келесі негізгі бағыттар бойынша жүргізеді:

- 1) ауыл шаруашылығы (мал шаруашылығына азық);
- 2) механикалық қайта өңдеу (жанармай, сорбенттер, толтырғыштар, беттік белсенді заттектер);
- 3) гидролиздік өнеркәсіп (фурфурол, ксилиттер);
- 4) органикалық емес заттектер алу (кремний диоксиді);
- 5) органикалық қосылыстар алу (бояғыштар, фитостериндер);
- 6) қағаз өндірісінде талшықты жартылай дайын өнім;

Күріш негізгі тағам болып табылатын елдерде сабанды тұрмыс қажеттіліктеріне қолданады. Одан құрылыс материалын, қалпақтар, жеңіл үй аяқ киімін, сөмкелер, кілемшелер және үй тұрмысының басқа да заттарын, тыңайтқыштар, жануарларға азықтарға қоспалар мен төсемшелер жасайды. Қытайда және де басқа елдерде күріш сабаны *Volvaria diplasia*

саңырауқұлағын өсіруде кеңінен қолданылады, ол халықты тамақтандыруда маңызды рөл атқарады [1]. Сонымен қатар Италияда тазартып, ұсатқаннан кейін жарманы қабығымен кондитерлік өнімдерді жасауда тағамдық қоспа ретінде қолданады [35]. Ауыл шаруашылығында сабанды төмен бағалы шикізат болғандықтан, кейде төменгі құнарлылығына, нашар сіңімділігіне және жоғарғы күлділігіне қарамастан құстар мен жануарларға тағамдық қоспа немесе тыңайтқыш ретінде қолданады [18, 24]. Қарақұмықтың сабанын қаптау маатриалы, жұмыртқалағыш құстарға бақан, жастықтарға толықтырғыш ретінде қолданылады деген хабарламалар бар. Жануарларға азық ретінде қарақұмық топаны, дәнді тазалау мен іріктеу кезіндегі қалдақытар, дәнді жармаға өңдеу кезіндегі қалдықтар, соынмен қатар қарақұмық сабаны да қолданылады. Қарақұмық топанында сіңірілетін ақуыз бен басқа да қоректік заттардың айтарлықтай көлемі бар.

Күріш өндірісіндегі қалдықтар басқа барлық дәнді дақылдардың қалдықтарынан химиялық құрамы бойынша ерекшеленеді, ең алдымен сабан мен қабығында аморфты кремний диоксидінің көп мөлшерде болуымен. Сондықтан сабан мен қауыздың жылу шығару қасиеті сүрекке немесе басқа дәнділердің (мысалы, сұлы мен қарасора) сабаны мен қабығына қарағанда төменірек, ал жағу кезінде қолдану мүмкіндігі шектелген майда дисперсті күл көп мөлшерде пайда болады. Сабан мен қабықтан жасалған азықтың немесе тыңайтқыштың сапасы кремнеземның жоғарғы мөлшеріне байланысты да өте төмен. Күріш қалдықтарын ұсату түрпілігіне байланысты жабдықтың тез тозуына алып келеді. Италияда күрішті қайта өңдеу қалдықтары ұнтақталады, ол металлургиялық өндірісте беттік белсенді заттектер ретінде қолданылады [6].

Бір тонна күріштің сабаны мен қабығынан пайдалы өнім шығуы:

- 1) аморфты кремний диоксиді
 - сабаннан 70-тен 120 кг-ға дейін;
 - қабықшадан 120-дан 200 кг-ға дейін кремнезем, SiO_2 мөлшері 90-нан 99%-ға дейін;
- 2) фурфурол (сабаннан және қабықтан) 50 кг-нан кем емес;
- 3) ксилит (қабықтан) 80 кг-ға дейін;
- 4) ағартылған целлюлозаға арналған шикізат (сабан мен қабықтан) 320 кг-ға дейін;
- 5) күріш майы – кесінділерден 180 кг-ға дейін;
- 6) фитин және фитин қышқылының туындылары (қабықтан) 40кг-ға дейін.

Қабықтан пресстеу немесе сығып құю арқылы жоғарғы сапалы құрылыс материалын алады [38].

Бір жылдық өсімдіктердің қалдықтарынан басқа ағаш емес өсімдік шикізатының ілеспе құрамдстары да белсенді қолданылады. Дәнді дақылдардың сабандарындағы кремнеземнің жоғарғы мөлшері күріш

өндірісінің қалдықтарын әртүрлі мақсаттағы құрамында кремнийі бар материалдарды алуда қайталанбас көзі жасайды.

Аморфты кремний диоксиді ең бағалы өнім болып табылады. Ол фармацевтикада (дәрілерге арналған толтырғыш), парфюмерияда (тіс пастасы мен жақпа майларға толтырғыш), қатарлы хроматография (сорбент), резеңкелік, фарфорлық, әйнектік, тоқымалық, пластмассалық, қағаз өндіріс салаларында, сонымен қатар силицидтер, кремний карбиді, кремний нитридi, суда ерігіш силикаттар («сұйық әйнек») және басқа да кремний қосылыстарын өндіруде шикізат ретінде, кварцтық бұйымдар, люминофорлар, абразивтер, электродтар, құю қалыптары, дыбыс- және термоқорғаушы материалдарды жасайда пайдаланылады [41].

Кремний диоксидінің бөлшектерінің меншікті беттің шама мәні ($S_{мен}$) шикізат түрі мен өңдеу тәсіліне байланысты және 80...454 м²/г аралығында өзгереді, тесіктердің өлемі - 0,196...0,390 см³/г, ал ал тесіктердің орташа радиусы 1,69...2,3 нм. Заттекті 1000 °С-қа дейін қыздырғанда күріш сабанындағы аморфты кремнезем кристалл күйге көшеді (негізінен акристобалит және тридимит түрлеріне), ал $S_{мен}$ шамасы 8...10 м²/г-ге дейін төмендейді. Құрамында SiO₂ > 95% аморфты кремнезем келесі сипаттамаларға ие: 25 °С толуолдағы заттектің тығыздығы 2,01 ± 0,05 г/см³; себілу салмағы (150 кг/см² қысымдағы пресс) - 600 г/л; 25...90 °С-тағы заттектің ерігіштігі 2,4...4,6 %, ал ерітіндінің рН 7,92...8,45 [18, 23, 24].

Күріш сабанында органикалық құрамдастардың бас болуы одан әртүрлі мақсаттағы өнімдер алуға мүмкіндік береді. Өсімдік шикізатынан органикалық заттектер алудың негізгі тәсілі органикалық емес қышқыл ерітінділерімен (тұз, күкірт, фосфор, азот) гидролиздеу болып табылады. Күріш сабанынан леулинді қышқыл мен этил спиртін, фитин қышқылы мен оның туындыларын [24], кальций фосфатын, сірке және қымыздық қышқылын, фурфурол, полисахаридтер, ксилоза мен ксилит алуға болады [23].

Тамақ өндірісі дәрумендердің қасиеттеріне және оксиданттық белсенділікке ие, металл катиондарымен кешен құру қабілеті бар жаңа табиғи органикалық бояғыш заттарға зәру. Осындай төзімділік сипаттамаларына да, тамақ өнімдерін сақтау уақытын ұзартуға қабілетіне де байланысты перспективтілердің қатарына оттекті биофлавоноидтардың қатарын жатқызуға болады. Оларды қарақұмықтың сыртқы қабатынан бөліп алуға болады. Арзан, қолжетімді, үнемі жаңғырмалы шикізат арқылы флавоноидтық бояғыштардың тұрақты өндірісін қамтамасыз етуге болады [38].

Гетероциклдік биологиялық және физиологиялық белсенді қосылыстарға жататын осындай бояғыш заттар Р-дәрумендер тобына жатады. Балласты емес дәрі-дәрмектер бос функционалды топтарда олардың адам денсаулығына зиянды микроағзаларға қатысты биоцидтік қасиеттерін анықтайтын фенолды топтарға ие. Жоғарғы белсенділікке қарамастан олар толықтай таза заттектерге жатады және тіпті шамадан тыс артық мөлшерлеуде де ағзада жанама құбылыстар тудырмайды [42].

Дәнді дақылдардың сабаны Қытайда, Кореяда, Жапонияда, Индия және кейбір басқа мемлекеттерде техникалық целлюлоза алу үшін шикізат ретінде қолданылады. Күріш сабағынан жасалған целлюлозада ұсақ талшықтың көп мөлшері бар - 30...40 %-ға дейін. Олар паренхимдық және эпидермалдық жасушалардан тұрады, соған сәйкес күріш целлюлозасынан алынған қағаздың сапасының жақсаруына көмегін тигізеді. Күріш сабағынан жасалған ағартылған целлюлоза толығымен немесе құрамдас ретінде жазу, басу, баспаханалық, сурет салынатын қағаздарды, сонымен қатар көп қабатты қатырма өндірісінде қолданылады. Ең ірі күріш сабағынан целлюлоза өндірушілердің бірі болып Египеттегі «Ракта» фирмасының кәсіпорыны саналады. Ол тәулігіне 180 т ағартылған қағаз шығарады, кейін ол толықтай жазу және басу қағаз түрлеріне өңделеді [15].

1.3 Ағаш емес өсімдік шикізатынан целлюлоза өндіру

Қазіргі таңда сүректі химиялық өндеудің барлық тәсілдерінің арасында ең бастысы целлюлоза алу болып табылады. Жапырақты сүрекпен қатар техникалық йеллюлоза өндірісінде негізгі шикізаттың бірі болып табылатын қылқанды ағаш ресурстарының жетіспеушілігі тез өсетін жапырақты түрлерді, төмен сапалы сүректі, ағаш өндейтін өндірістің қалдықтарын, екінші сапалы ресурстарды, сонымен қатар бір жылдық өсімдіктерді қайта өңдеу арқылы целлюлоза-қазағдық өнеркәсіптің шикізат базасының дамуына кедергі жасайды. Қазіргі таңда ағаш емес өсімдік шикізатының барлығының тек 1,5 %-ы ғана қолданылады. Өндіріске бір жылдық өсімдіктер мен ауыл шаруашылығының өсімдік қалдықтарының 10 %-ын ғана қосу қағаз бен қатырма өндірісі үшін жылына 125 млн. т жартылай дайын өнім алуға мүмкіндік береді. Ағаш емес өсімдік шикізатын техникалық целлюлоза өндірісінде қоолданудың негізгі қиындығы мына шарттарға байланысты: салыстырмалы түрде қысқа талшықтардың бар болуы; макро- және микроқұрылымдардың біртекті еместігінде; пентозандар мен күлдің жоғарғы мөлешірнде (негізінен кремний қосылыстарының); шикізаттың төмен үйме салмағында [45].

Дәнді дақылдардың сабаны химиялық құрамы бойынша жапырақты түрдердің сүрегімен әлдеқайда жақын болғандықтан, ол көбінесе қайнатудың сілтілік әдісімен өңделеді – натрондық және сульфаттық.

Жасушалық қабырға құрылымның болпылдақ құрылымының және лигниннің азырақ мөлшерінің арқасында күріш сабанын натрондық және сульфаттық қайнатуды төмендетілген температурада (140...150 °С) жасай беруге болады, ал қатты целлюлоза алу кезінде қайнатуды 95... 100°С температурада қысымды жоғарылатпай өткізу мүмкіндігі де бар. Сульфаттық қайнату кезінде қысымсыз 95...100 °С температурада, 3,5 сағат ұзақтықта қайнатқанда, белсенді сілтінің 9...10 % шығынында (Na_2O бірліктерінде)

күріш сабанынан құрамында 4...4,5 % қалдық лигнині бар целлюлоза алынды.

Жұмыстағы мәліметтер бойынша [46] күріш сабанын 36 сағат 20 % NaOH ерітіндісімен өңдейді, нәтижесінде құрамында 93,6 % целлюлоза; 3,5 % гемицеллюлоза, 1,4 % лигнин және 1,5 % күл бар талшықты өнім алынған.

Жұмыстың авторлары [47] сілтілік қайнату үрдісі 75...94% түсім шығатын, 0,6...3,2 % қалдық лигнині бар целлюлоза алуға мүмкіндік бар екенін көрсеткен. Авторлармен [48,49] күріш сабанынан целлюлоза өндіру технологиясының натрондық әдісі құрастырылған. Күріш сабанынан целлюлоза қайнату әдістері ECUST (Шанхай, Қытай) ғылыми-зерттеу институтының зертханасында зерттелген. Целлюлоза алу үшін қайнату ерітіндісі ретінде 5 % KOH ерітіндісі мен 22...27 % NH₃ ерітіндісі қолданылған. Қайнату ұзақтығы 60 минут, температура 155 °С. Целлюлозаның шығымы лигнинді 84,5...85,6 % жойғанда 38,1 % құрады.

Суықта өңдеу кезінде, NaOH 75 % сілті шығынымен, жарма салмағынан 72 сағат ішінде жартылай целлюлозаның шығымы 70 % құрады. Көміртек кешені мардымсыз бұзылды. Мәліметтер бойынша [15] сабанды 1 % концентрациялы NaOH, 95 °С-та 2 сағат бойы өңдеу ертінідіге сабанның 79 % лигнинін көшіреді, ал шыршы лигнині дәл осы шарттарда тек 20 %-ға ғана ериді. Жапон ғалымына [52] целлюлоза шығымын арттыру үшін күріш сабанын 2%-дық NaOH сулы ерітіндісімен өңдеу ұсынылған. Осындай тәсілде жартылай өнімнің шығымы 47,6 %-ды құрайды, ал ақтық дәрежесі 61,2 %. Natural Pulping AG фирмасы (Штутгарт, Германия) сабаннан целлюлоза алудың ерекшеліктерін зерттеген [53]. Сабанды құрамында 79...95 % СНООН құмырсқа қышқылы, 5...25 % су бар қайнату ерітіндісімен 80...95 °С-та 60...120 минут қайнатады. H₂O₂ шығыны 1...3 %. Целлюлозаның шығыны 40,4 %, ақтығы 86 %.

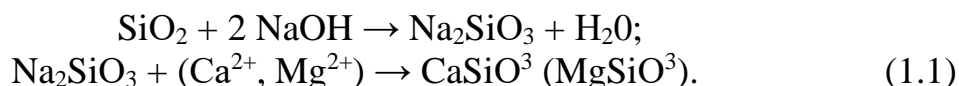
Зерттеушілер тобымен натрондық және әктік натрондық, ұзақтығы 60...225 мин сабанды қайнату әдісі қарастырылған, ағартылған целлюлозаның шығымы 35...45 %, жартылай целлюлозаныкі 70...85 % [54].

Сабан лигнинінің сілтіде оңай еруі натрондық және сульфаттық қайнату кезінде белсенді сілтінің аз мөлшерін және төменірек температуралар қолдануға мүмкіндік береді. Сульфаттық қайнату кезінде натрондықтармен салыстырғанда жақсырақ қайнау, жоғарырақ шығым және α-целлюлозаның мөлшері байқалады.

Целлюлозаны күріш сабанынан натрондық және сульфаттық қайнату кезіндегі үлкен мәселе шикізатта кремний диоксидінің болуы болып табылады. Жұмыста [55] ағаш емес өсімдік шикізатынан целлюлоза өндіріснің ерекшеліктерін зерттеудің нәтижелері, күріш сабанын сілтілік қайнату кезіндегі күлділіктің әсері көрсетіген. Күріш сабаны мен қабығын қайнату кезінде барлық кремний диоксиді қара сілтіге айналады. Сілтіде кремнийдің жоғары мөлшерінің кесірінен сілтілерді буландырғанда,

каустизация кезінде және әктік қалдықты күйдіру кезінде қиындықтар пайда болады.

Булану кезінде булану құбырларында және басқа да құрылғының қыздыратын беттерінде салат қағы пайда болады, соның әсерінен жылу өткізгіштігі төмендеп, құрылғылардың өнімділігі азаяды. (1.1) өрнекке сәйкес [55]:



Сілтілерде силикаттың болуы карбонат каустизация дәрежесінің төмендеуіне алып келеді, пайда болған кальций силикаты қалдыққа борпылдақтық пен шырыштылық береді, ол оның қалыңдау үрдісін қиындатып, қалдықпен сілті жоғалтуды көбейтеді. Сондықтан біржылдық өсімдіктерді қайнатудан сульфаттық және натрондық сілтілердің регенерациялануында негізгі мәселелердің бірі – сілтілерді кремнийден тазарту болып табылады.

Сілтілерден кремний қышқылын тұндыру үшін әкті қолданады известь [15, 56], кремнийден тазарту дәрежесі 90 %-дан жоғары, алюминий қосылысында – 90 % [59].

Жұмыста [60] сілтілерді көмір тозаңында кремнийді тұндыру арқылы дымқыл крекинг әдісімен регенерациялау әдісі байқалған. Авторлармен [15] теориялық тұрғыдан 80 ° С температурасында қажетті үш еселенген әк шығыны ерітінді 90 % -дан астам деиликонизациялауды көздейді. Кішігірім органикалық заттардың CaSiO_3 -мен бірге шөгінділерге қосылуы нәтижесінде, құрғақ қалдықтардың жылу құны 4 ... 5% -ға азаяды. Кремний диоксидін қараликерден алынған басқа органикалық компоненттермен бірге алып тастау оның жану құнын азайтады, бұл күйіп қалудың қиындығына әкеледі.

Тұзды және күкірт қосылыстарымен қоршаған ортаны ластау - сульфатты дайындаудың тағы бір мәселесі. Әлемде целлюлоза өндірісі жыл сайын миллиондаған тонна күкіртті қоршаған ортаға сутегі сульфиді, органикалық сульфидтер және күкірт диоксиді сияқты зиянды қосылыстар түрінде шығарады. Атмосферада ағарту кезінде құрамында хлор бар зиянды қосылыстар пайда болады. Бұл мәселені бүгінгі жағдайға байланысты қосалқы үрдістер мен жабдықтарды (сіңіру, булану, натридың генерациясы және т.б.) жетілдіру арқылы шешу мүмкін емес. Шешім – зиянды шығарындылар жойылған қайнатудың балама әдістеріне көшу [61, 62].

Соңғы жылдары хлордың зиянды қосылыстарын пайдаланатын дәстүрлі ағарту мәселесі дәл осылай шешілген – толықтай хлор мен оның қосылыстарын қолданудан бас тартатын ағарту тәсілдеріне көшу. Көптеген дәстүрлі емес қайнату тәсілдері олардың ортақ және ең маңызды артықшылығы – экологиялық тазалығынан басқа, дәстүрлі – сульфатты және сульфитті тәсілдерден басқа да айтарлықтай артықшылықтары да бар.

Қазіргі уақытта химиялық жағынан әртүрлі қайнату тәсілдері ойлап табылаған. Сондай тәсілдердің бірі – тотықтырушы-органосольвенттік қайнату.

Органикалық еріткіштермен қайнату – органосольвенттік қайнату (ағылшынша organic solvent – органикалық еріткіш) қосымша химиялық реагенттерсіз, еріткіштің салыстырмалы түрде оңай қалпына келу сызбасымен орындалуына мүмкіндігі бар [15].

Шығарылатын органосольвентті лигнин өте белсенді реакциялық қасиетке ие болып табылады және «белсенді лигнин» ретінде әртүрлі тәсілдермен жоюға болады (көміртегі бар шикізат, фенол құрамында бар шикізат, байланыстырғыш, сорбент, белсенді толтырғыш және т.б.). Пісірудің осы әдісінде өсімдіктің биомассасын оны кейіннен өңдеу үшін жекелеген құрамдас бөліктерге бөлу арқылы пайдалануға болады (мысалы, ферментативті гидролиз немесе химиялық өңдеу үшін целлюлоза, сұйық отын ретінде пайдаланылатын немесе жеке қосылыстарды бөліп шығару үшін лигнин және оңай өңделген көмірсутекті ерітінді түрінде гемикеллулоза) [63].

Делигнификацияға арналған реагенттер органикалық қосылыстардың әртүрлі сыныптарына жатады (біратомды және көпатомды спирттер, фенолдар, карбон қышқылдары, қарапайым және күрделі эфирлер, кетондар, аминдер, сульфоксидтер) және шикізаттың құрамдас бөліктерімен өзара әрекеттесу сипаты мен қасиеттері бойынша айтарлықтай ерекшеленеді [63].

Көбінесе, тотықсыздандырылған делигнификация үшін екілік су-органикалық қоспалар қолданылады, ол лигнинді кетірудің тиімділігін арттырады, шикізатты алдын-ала кептіруді жояды және ерітінділерді қалпына келтіру үрдістерін алып тастауға мүмкіндік береді. Мұндай қоспаларда шикізат компоненттерінен әртүрлі қышқылдардың, негізінен сірке қышқылының гидролитикалық бөлінуіне байланысты, делигнификация қышқыл ортада пайда болады. Органосольвенттік целлюлозаның өнімділігі сульфатты целлюлозаға қарағанда жоғары, бірақ олар механикалық қасиеттері бойынша, әсіресе жытуға төзімділігі бойынша төменірек. Сілтіні органосольвенттік қайнату ерітінділеріне енгізу делигнификацияны жақсартады және механикалық қасиеттерін сульфатты целлюлоза деңгейіне дейін жақсартады [7].

1.4 Целлюлоза алудың органосольвенттік тәсілдері

Целлюлоза өндірісіндегі технологиялық және экологиялық мәселелер шикізатты кеңейтуді қоса алғанда, жаңа техникалық шешімдерді талап етеді. Жаңа тиімді материалдарды алудағы перспективалы бағыттардың бірі ағаш емес өсімдік материалдарын тотықтырғыш- органосольвентті әдіс арқылы алу болып табылады.

Қазіргі уақытта пероксикарбон қышқылдарын қолдану арқылы пісірудің ең дамыған нұсқасы – Финляндияда әзірленген MILOX әдісі. MILOX әдісінің атауы осы әдістің мақсаты мен болмысын көрсететін үш ағылшын сөзінің екеуінің алғашқы бірнеше әріптерінің тіркесімінен келеді – «milieu pure oxidative» (таза қышқыл орта) [66].

Бұл әдістің негізгі артықшылығы сілті дайындау әдістерімен (натрондық, сульфаттық) салыстырғанда, бір жылдық өсімдіктерде жоғары кремнийлі заттармен байланысты химиялық заттарды қалпына келтірудегі мәселелердің толық болмауы. Бұл МИЛОКС әдісі қышқыл ортада жүзеге асуына байланысты. Нәтижесінде, барлық кремний целлюлоза ішінде қалды және сұйықтыққа кірмейді және одан сілтілік ағарту процесінде ғана жойылады.

МИЛОКС әдісімен целлюлозаны өндіруге арналған шикізат ретінде *Festuca arimdinasea* және *Phalaris arundinasea* жармасы қолданылады. Бұл дақылдар жоғары өнімді және химиялық құрамы бойынша талшықты жартылай өнімдер алуға жарамды болып табылады. Негізгі компоненттердің мазмұны: целлюлоза 34...39 %, арабиногликоксиан 24 %, лигнин 19...23%, кремний (SiO_2) 3 %, басқа заттар 1...20 %.

МИЛОКС пісірудегі негізгі компонент ретінде тек құмырсқа қышқылы ғана қолданылады. Бір жылдық өсімдіктерді дайындау үшін екі саты жеткілікті: I сатысы H_2O_2 -мен және II сатысы құмырсқа қышқылы және H_2O_2 . Сатылардың орналасу реті қайнату нәтижесіне әсерін тигізбейді. 10...15% ылғалдылықтағы шикізат 30 минут ішінде 83% шоғырлануымен техникалық қышқылдық вакууммен сіңдірілген. Бұдан кейін 100...120°C температурасында 45...180 минут және судың 5 қатынасында пісіруге болады. Пісіруден кейін пісіру ерітіндісі қабылданады, масса талшықтарға бөлінеді [8].

Екінші кезеңде H_2O_2 (шикізаттың салмағы бойынша 0...5%) сол концентрациядағы жаңа құмырсқа қышқылына қосылады және 4 гидромодуль мен 80 °C температурасында пісіру жалғасады, температура 80 °C-қа дейін жетеді - 90 минут, соңғы температурада пісіру - 60 мин. Содан кейін массаны алдымен техникалық 83 % құмырсқа қышқылымен, сосын сумен жуу керек. Целлюлозаның массасы бойынша 2,0...2,5 % H_2O_2 ағыны бар алкалин (рН 10,5) 11,0...13,5 пісіруден кейін целлюлозаның Каппа саны 11,0...13,5 болғанда, ағарту 80...85 % -ға жетеді. кезеңде пісіру ұзақтығының ұлғаюы және II кезеңде H_2O_2 тұтынудың ұлғаюы соңғы ақтығына аз әсер етеді. Тіпті қиын ағартылатын бір жылдықтардан жасалған целлюлоза да (мысалы, фосфор қышқылды) сызбаға гидропероксидті ағартудан басқа, оттекті және озонды сатыларды қосу арқылы жоғарғы ақтыққа дейін ағартылуы мүмкін. Целлюлозаның салмағы бойынша 1,5 % H_2O_2 пісіру кезінде тұтыну кейінгі гидрокарбонатты ағартуға қатысты лигнинді белсендіру үшін жеткілікті. Алайда, бір жылдық өсімдіктерді ағарту үшін

H_2O_2 тұтынуы қайыңнан МИЛОКС целлюлозасын ағартуға қарағанда сәл жоғары.

Ағаштың жапырақты түрлерімен салыстырғанда бір жылдық өсімдіктерді делигнификациялау кезіндегі, яғни МИЛОКС-қайнату кезіндегі де, H_2O_2 ағарту кезіндегі де қиындықтарды п-гидроксифенильдік құрылымдардың төменірек белсенділігімен байланыстырады.

Ағаш емес шикізатта 7,4...12,5 г/кг дейін кремний болады (орташа 2...3 % SiO_2 толық құрғақ қосылыстың), ал ағартырмаған целлюлозада 9,2...9,6 г/кг кремний болады. Осылайша, онда шикізат құрамындағы барлық кремний қалады, себебі қайнату сілтілерінде ол шикізат массасының тек 0,1 г/кг бөлігін құрайды. Целлюлозадан кремнийді алу тек сілтілік ағартумен орындалады. Оның негізгі көлемі ағартудың бірінші сатысында ерітіледі – бастапқы шикізатқа есептелген шамамен 0,9 г/кг целлюлозадағы кремнийдің қалдығы. Өңделген қайнату ерітіндісінің құрамында органикалық заттар, негізінен, лигниннің төмен молекулалы фрагменттері, шайырлар, майлар, балауыздар, сірке қышқылы мен су болдады. Негізгі белсенді агенттер – ПУҚ және сутегі тотығы қайнату үрдісінде қолданылады, және қайта қалпына келмейді. Пайдаланылған ерітінді ерітілген органикалық заттардан босатылып, сірке қышқылының қалпына келуіне бағытталады.

Делигнификациялау үрдісі үшін маңызды мағынаға лигнинге байланысты органикалық реагенттің реакциялық қасиеті ие. Лигнинді жою – күрделі үрдістің нәтижесі: полимерге еріткіш молекуласының бастапқы диффузиясы, содан кейін молекулалық сутегі байланыстарын бұзып, макромолекулалар арасында сольват қабатын қалыптастыру және органикалық еріткіште полимерді ісіну. Реагенттің сұйық фазадағы үрдістерге көрсететін әсері химиялық үрдістерді басқарудың бірегей әдісі ретінде қолданылады. Оның ерекшелігі еріткіш химиялық жүйеде бір уақытта орта да, химиялық агент те болатындығында. Целлюлозаны қайнату өсімдік материалының делигнификациясын қамтамасыз ету керек. Бұл үрдіске әр түрлі морфологиялық, физико-химиялық және химиялық факторлар әсер етеді [9].

Делигнификацияға әкелетін химиялық реакциялардың ерекшелігіне олардың жоғарғы молекулалы қосылыстардың гетерогендік реакциясы екендігі жатады. Бұл жерде маңызды рөлді полимер құрылымында реакциялық орталықтардың қол жетімдігі атқарады. Реагент лигниннің жойылуына алып келетін барлық үрдістер кешеніне әсер етуге мүмкіншілігі бар. Органикалық композициялардың көмегімен қайнату ортасының құрамы мен қасиетін өзгерте отырып, ісіну дәрежесі мен жасуша қабырғасының полимерлі компоненттерінің релаксация сипаттамаларына, делигнификация өнімдіренің ерігіштігіне әсер етуге болады. Реагенттердің табиғатының полимерлердің ісінуі мен ерігеніне әсерін болжау қиын. Бұл әсіресе жеке еріткіштерде нашар немесе толығымен ерімейтін заттарға қатысты ерітетін

кабілеттіліктің ең маңызды артықшылығы болып табылатын реагенттердің қоспаларына қолданылады [64].

Протон ерітіндісі ретінде сірке қышқылы гидролиттік деградацияның жеткілікті селективтілігін қамтамасыз етеді және лигнин мен лигногрокорбция кешенінде күрделі эфирлік байланыстардың бөлінуін қамтамасыз етеді. Пероксиқышқыл қышқылы сірке қышқылын және сутегі асқынсын катализатордың қатысуымен (әдетте күкірт қышқылын) араластыру арқылы алынады. Осылайша, ПУҚ-ке қоса, шикізат пен судың бірнеше мөлшері бар p ПУҚ алынды. p ПУҚ дистилляциясы кезінде d ПУҚ құрылады, онда мүлдем сутегі тотығы болмайды. ПУҚ концентрациясы және сутектік асқын тотығының ПУҚ ке айналу дәрежесі мынадай факторлармен анықталады: реакцияның ұзақтығы, су мен катализатордың мөлшері және сірке қышқылының және сутегі асқын тотығының молярлы қатынасы[65]. ПУҚ сипаттамасы 2-кестеде көрсетілген.

2 Кесте – Перуксус қышқылының ерітінділерінің құрамы

Көрсеткіштер	p ПУҚ		d ПУҚ
Қолданылатын H_2O_2 концентрациясы, %	50	50	-
CH_3COOH самақтық үлесі	23	23	35...50
Дайын өнімде, %	28	28	2...3
CH_3COOH самақтық үлесі	16	16	1

Сабанды органосольвентті қайнату әдісі сапасы жақсы көрсеткіштерге ие және шығымы жоғары өнім алуға мүмкіндік береді [62].

Осылайша, әдебиеттік мәліметтер анализі бойынша целлюлоза алудың басқа әдістерін ойлап табуға зерттеулер белсенді түрде жүріп жатыр деп айтумызға болады, мысалы, органикалық еріткіштермен пісіру. Делигнификациялаудың бұл тәсілдері экологиялық зияны аз болып табылады және шығымы мен сапасы жоғары, дәстүрлі әдіспен алынған целлюлозадан кем болмайтын целлюлоза алуға мүмкіндік береді.

2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Бастапқы заттектердің көрсеткіштері

2.1.1 Материалдар

Бастапқы материал ретінде қолданылған:

а) күріш қауызы, күріш өнімінің қалдығы (Қызылорда облысы). Қауыз ұзындығы – 0,9 см, ені – 0,2 см.

б) күріш сабаны, Қызылорда облысында өседі. Күріш сабағы – іші қуыс цилиндр тәрізді сабан, қалыңдығы 5...7 мм, биіктігі 50-70 см.

в) қамыс – Алматы облысында өсетін өнім. Сабағының ұзындығы – 120 см, диаметрі – 1,2 см, салмағы – 20 г.

г) қарасора кенешөп ҚР территориясында Алматы облысында өседі. Қарасораның сабағының ұзындығы 60 см, диаметрі – 0,8 см.

Ағаш емес өсімдік шикізатының үлгілері ауалық-құрғақ күйге дейін кептірілген, үлкен өзге қосылыстардан тазартылған. Осылай дайындалған шикізат полиэтилен қаптарда сақталды.

Бір жылдық өсімдіктердің химиялық құрамын анықтау үшін келесі стандартты әдістерді қолдандық:

- ылғалдылығын анықтау – ГОСТ 16932;
- күлділігін анықтау – ГОСТ 18461;
- органикалық еріткіштерде (спирт-бензол қоспасы) еритін экстракттердің массалық үлесін анықтау – ГОСТ 6841;
- α -целлюлозаның массалық үлесін анықтау – ГОСТ 6840.
- целлюлозаның массалық үлесін анықтау (Кюршнер-Хоффер бойынша) – дереккөзде көрсетілген әдіс бойынша [58];
- лигниннің массалық үлесін анықтау – ГОСТ 11960;
- ыстық суда еритін заттардың массалық үлесін анықтау - дереккөзде көрсетілген әдіс бойынша [58].

2.2 Ағаш емес өсімдік шикізатын сатылы сілтілі органосольвенттік қайнату

2.2.1 Бірінші саты – өсімдік шикізатын сілті ерітіндісімен өңдеу

Күріштің, қарасораның сабандарынан және күріштің қабығынан алдынала органикалық (шайырлар мен майлар, ыстық суда еритін заттар) және органикалық емес (минералды) құрамдастар алынып тасталған.

Сабаннан кремний диоксидін концентрациясы 40 г/л NaOH-пен 90°C температурада, 60 мин үзбей араластырып отырып алады. Сілтілі суды экстракт аморфты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ бөлінуіне бағытталады. 6-суретте сілтімен өңдеуден кейінгі шикізаттың жалпы түрі көрсетілген.



6 Сурет – Сілтімен өңдеуден кейінгі өсімдік шикізаты (қарасора кенепшөп)

2.2.2 Екінші саты – ағаш емес өсімдік шикізатын органосольвентті қайнату

Органосольвентті қайнату стабилизатордың қатысуымен кері тоңазытқышпен және араластырғышпен жабдықталған әйнек үш мойынды колбада су моншасында жүргізілді. Стабилизатор ретінде құрамында нитрилтриметилефосфон қышқылының натрий тұзы мен метилиминодиметилефосфон қышқылының натрий тұзы бар орнофосфонаттар қоспасын қолдандық. Аталған қоспа өнеркәсіпте МТШИ (ТУ-2434-369-05763441-2003) деген сауда атымен кең танымал. Колбаға өсімдік шикізатын оның ылғалдылығын ескере отырып толтырып, рПУҚ, сірке қышқылы, МТШИ және судан, тұратын қайнату ертінідісін құйдық [11].

Температураның 90 °С-қа дейінгі көтерілу ұзақтығы – 15 мин, 90 °С температурада қайнату ұзақтығы – 90 мин. Қайнату үрдісі біткен соң колбаны суытып, пайдаланылған ертінідіні төгіп, целлюлозалық массаны алып, нейтралды рН-қа дейін ағынды және дистилденген сумен жуып, кептірдік.

7-суретте әртүрлі ағаш емес шикізаттан алынған целлюлоздық материалдың үлгілері көрсетілген.



а – күріш қауызынан; б – қамыстан; с – қарасорадан

7 Сурет – Әртүрлі ағаш емес шикізаттан алынған целлюлозаның үлгілері

2.3 Теңгерілген перокси сірке қышқылын дайындау және талдау

Қажет концентрациядағы рПУҚ алу үшін композиция құрамына кіретін реагенттер санын есептеу қажет. Ол үшін бастапқы құрамдас бөліктеріне талдау жүргізеді.

2.3.1 Бастапқы химиялық реагенттерге талдау

Сутек тотығының концентрациясын анықтау

Сутек тотығының сулы ерітіндісінде сутек тотығының концентрациясын анықтау перманганатометриялық әдіспен жүргізіледі.

Талданатын сутек тотығы ерітіндісінен тамшуырман 1 мл алып, 100 мл өлшегіш колбаға құйып, белгіге дейін дистилденген су құяды. Дайын болған ерітіндіден таршуырман 10 мл алып, титрлеуге арналған колбаға құяды, үстінен H_2SO_4 2 н. Ерітіндісінен 1 мл және 30 мл дистилденген су құйяды. Алынған қоспаны калий перманганатының 0,1 н. ерітіндісімен тұрақты қызғылт түс пайда болғанға дейін титрлейді.

Көміртек тотығының концентрациясын ($C_{H_2O_2}$, %) есептейді (2.1):

$$C_{H_2O_2} = \frac{V_{KMnO_4} N_{KMnO_4} mЭ \cdot 100 \cdot 1000}{V_{ПП}}, \quad (2.1)$$

мұндағы V_{KMnO_4} – сынаманы титрлеуге өткен $KMnO_4$ ерітінді көлемі, мл;

N_{KMnO_4} – калий перманганатының нормалділігі (0,1 н);

$mЭ$ – көміртек тотығының миллиэквиваленті (0,017 мг/моль);

$V_{ПП}$ – титрлеуге алынған сынаманың көлемі (10 мл).

Сірке қышқылының концентрациясын анықтау:

Мұз сірке қышқылының сулы ерітіндісінде сірке қышқылының концентрациясын анықтау натрий гидроксидінің ерітіндісімен тікелей титрлеу арқылы жүргізіледі [20].

Талданып отырған сірке қышқылының ерітіндісінен тамшуырман 1 мл алынады, оны 100 мл өлшегіш колбаға құйып, белгіге дейін дистилденген сумен толтырылады. Дайын болған ерітіндіден тамшуырман 10 мл аликвота алынып, титрлеу колбасына құйылып, үстінен 10 мл дистилденген су және 3...5 тамшы фенолфталеин қосылады. Одан кейін қоспаны натрий гидроксидінің 0,1н. ерітіндісімен тұрақты қызғылт түс пайда болғанға дейін титрлейді. Сірке қышқылының концентрациясын (C_{CH_3COOH} , %) келесі формуламен есептейді (2.2):

$$C_{CH_3COOH} = \frac{V_{NaOH} N_{NaOH} mЭ \cdot 100 \cdot 1000}{V_{ПП}} \quad (2.2)$$

мұндағы V_{NaOH} – сынаманы титрлеуге өткен NaOH ерітіндісі көлемі, мл;
 N_{NaOH} – натрий гидроксидінің нормалділігі (0,1 н);
 $mЭ$ – сірке қышқылының миллиэквиваленті (0,06005 мг/моль);
 V_{IP} – титрлеуге алынған сынаманың көлемі (10 мл).

2.3.2 Теңгерілген перокси сірке қышқылын дайындауға қажетті бастапқы реагенттердің мөлшерін есептеу

pПУҚ мұз сірке қышқылы (96,0 %-дан кем емес) мен сутек тотығын (33,0...35,6 %) 20 ± 5 °C температурада араластыру арқылы алынады. Сірке қышқылы мен сутегі тотығының арақатынасы 1,5:1 тең болып сақталады. Шапшаңдатқыш ретінде концентрленген күкірт қышқылын қолданады.

	CH_3COOH	+	H_2O_2	\leftrightarrow	CH_3COOOH	+	H_2O
Молярлік масса, г/моль	60		34		76		18

250 г pПУҚ алу талап етілсін.
 250 г pПУҚ алуға қажетті сірке қышқылының теориялық көлемі m_{CH_3COOH} келесідей анықталады:

$$m_{CH_3COOH} = \frac{60 \times 250}{76} = 197,4 \text{ г}$$

Реагенттердің эквимольарлық санында (1:1) 197,4 г сірке қышқылы қажет, ал артық 1,5:1 қатынасында сірке қышқылының мөлшері:

$$197,4 \times 1,5 = 296,1 \text{ г}$$

Сірке қышқылының көлемі (V_{CH_3COOH} , мл) ерітіндінің тығыздығы мен концентрациясын ескере отырып есептеледі (2.3):

$$V_{CH_3COOH} = \frac{m_{CH_3COOH} \cdot 100}{C_{CH_3COOH} \cdot \rho_{CH_3COOH}} \quad (2.3)$$

мұндағы ρ_{CH_3COOH} – сірке қышқылының тығыздығы (1,06 г/см³);

C_{CH_3COOH} – сірке қышқылының тығыздыққа байланысты анықтама-лықта көрсетілген концентрациясы (96,0 %).

Сутегі асқын тотығының қажет саны:

$$m_{H_2O_2} = \frac{34 \times 250}{76} = 111,8 \text{ г}.$$

Сутегі асқын тотығының көлемі ($V_{H_2O_2}$, мл) ерітіндінің концентрациясы мен тығыздығын ескере отырып есептелінеді (2.4):

$$V_{H_2O_2} = \frac{m_{H_2O_2} \cdot 100}{C_{H_2O_2} \cdot \rho_{H_2O_2}}, \quad (2.4)$$

мұндағы $\rho_{H_2O_2}$ - сутегі асқын тотығының тығыздығы (1,136 г/см³);
 $C_{H_2O_2}$ - калий перманганатымен титрлеу арқылы анықталған сутегі асқын тотығының концентрациясы (35,6 %).

Күкірт қышқылының мөлшері сутегі асқын тотығы мен сірке қышқылы массасының 2 % құрайды:

$$m_{H_2SO_4} = (296,1 + 111,8) \times 0,02 = 8,16 \text{ г}$$

Күкірт қышқылының көлемі ($V_{H_2SO_4}$, мл) (2.5) сәйкес:

$$V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4} \cdot 100}{C_{H_2SO_4} \rho_{H_2SO_4}} \quad (2.5)$$

мұндағы $\rho_{H_2SO_4}$ – күкірт қышқылының тығыздығы (1,811 г/см³);
 $C_{H_2SO_4}$ – анықтамалық бойынша тығыздығына байланысты анықталған күкірт қышқылының концентрациясы (95,4 %).

Сірке қышқылының қажетті мөлшерін цилиндрмен өлшеп алып, 500 мл колбаға құяды. Сол колбаға пипеткамен алынған күкірт қышқылының қажетті мөлшерін қосады. Араластырғаннан кейін дайын болған қоспаға бюреткадан тамшылатып сутегі асқын тотығының қажетті мөлшерін қосады. Тамшылатып болғаннан кейін қоспаны араластырып бөлме температурасында 24 сағатқа қалдырады. Дайын рПУҚ тоңазытқышта сақталады. Қолданудың алдында рПУҚ талдайды [10].

2.3.3 Теңгермелі перокси-сірке қышқылын талдау

Дайын рПУҚ туындысында ПУҚ және сутегі асқын тотығының концентрациясын анықтайды. Талданылып отырған рПУҚ туындысынан пипеткамен 1 мл өлшеп алып, 100 мл өлшеу қолбасына құйып, содан кейін дистилденген сумен белгіге дейін толтырылады. Алынған ерітіндіден пипеткамен титрлеуге арналған колбаға 10 мл аликвота алады, соған 1мл 2н. күкірт қышқылын H_2SO_4 және 30 мл дистилденген су қосады. Дайын болған қоспаны калий перманганатының $KMnO_4$ 0,1 N ерітіндісімен ашық қызғылт түске дейін титрлейді (V_1). Одан кейін құрғақ калий иодидінен 1 қалақша

және 5 мл 0,5 % крахмал ерітіндісін қосып, натрий тиосульфатының $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 н. ерітіндісімен толық түссізденге дейін титрлейді (V_2).

Сутегі асқын тотығының концентрациясын ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, г/л) келесі формуламен (2.6):

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_1 N_1 m \mathcal{E}_1 \cdot 100}{V_{np} \cdot 10 \cdot \rho}, \quad (2.6)$$

мұндағы V_1 – үлгіні титрлеуге қолданылған калий перманганатының көлемі, мл;

N_1 – калий перманганатының нормалділігі (0,1 н.);

$m \mathcal{E}_1$ – сутегі асқын тотығының миллиэквиваленті (0,017 мг/моль);

V_{np} – объем пробы, взятой на титрование (1 мл);

$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – плотность H_2O_2 , г/см³

$\rho_{\text{ПУК}}$ концентрациясын ($C_{\text{ПУК}}$, г/л) келесі формуламен есептейді (2.7):

$$C_{\text{пук}} = \frac{V_2 N_2 m \mathcal{E}_2 \cdot 100}{V_{np} \cdot 10 \cdot \rho} \quad (2.7)$$

мұндағы V_2 – үлгіні титрлеуге қолданылғын натрий тиосульфатының көлемі, мл;

N_2 – натрий тиосульфатының нормалділігі (0,1 N);

$m \mathcal{E}_2$ – ПУК миллиэквиваленті (0,038 мг/моль);

V_{np} – титрлеуге алынған үлгілер көлемі (1 мл);

$\rho_{\text{пук}}$ – $\rho_{\text{ПУК}}$ тығыздығы, г/см³

2.3.4 Өңделген ерітіндідегі сірке қышқылы мен сутегі асқын тотығының қалдық мөлшерін анықтау

Зерттелетін өңделген ерітіндіден пипеткамен 1 мл алып, титрлеуге арналған колбаға құйылады, 1мл 2н. күкірт қышқылы H_2SO_4 , 30 мл дистилденген су құйылып, ашық қызғылт түске дейін калий перманганатының 0,1н. ерітіндісімен титрлейді (V_1). Одан кейін 1 қалақша құрғақ КJ, 5 мл 0,5 %-дық крахмал ерітіндісін қосып, натрий тиосульфатының $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1н. ерітіндісімен толықтай түссізденгенге дейін титрленеді (V_2).

Өңделген ерітіндіде сутегі асқын тотығының концентрациясын ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, г/л) келесі формуламен есептейді (2.8):

$$C_{H_2O_2} = \frac{V_1 \cdot N_1 \cdot mЭ_1 \cdot V_{p-pa}}{V_{np}} \quad (2.8)$$

мұндағы V_1 – үлгіні титрлеуге қолданылған калий перманганатының көлемі, мл;

N_1 – калий перманганатының нормальділігі (0,1н.);

$mЭ_1$ – сутегі асқын тотығының миллиэквиваленті (0,017 мг/моль);

V_{p-pa} – өңделген ерітіндінің көлемі, мл;

V_{np} – титрлеуге алынған өңделген ерітінді үлгісінің көлемі, мл.

Өңделген ерітіндідегі ПУҚ ($C_{ПУҚ}$, г/л) концентрациясы мына формуламен есептеледі (2.9):

$$C_{CH_3COOH} = \frac{V_2 \cdot N_2 \cdot mЭ_2 \cdot V_{p-pa}}{V_{np}} \quad (2.9)$$

мұндағы V_2 – үлгіні титрлеуге қолданылған натрий тиосульфатының көлемі, мл;

N_2 – натрий тиосульфатының нормальділігі (0,1 н.);

$mЭ_2$ – перокси-сірке қышқылының миллиэквиваленті (0,038 мг/моль);

V_{p-pa} – қолданылған ерітіндінің көлемі, мл;

V_{np} – қолданылған ерітіндінің титрлеуге алынған үлгісінің көлемі, мл.

2.4 Пероксидті қосылыстардың ыдырау реакция жылдамдығының тұрақтылығын анықтау

Химиялық реакцияның жылдамдығы реакцияға түсетін заттардың бірлігіне шаққандағы концентрациясының өзгеруімен сипатталады. p ПУҚ композициясында пероксидті қосылыстардың ыдырау кинетикасы бойынша эксперименттік деректерді өңдеу бірінші ретті реакция теңдеуіне сәйкес жүзеге асырылды (2.10):

$$K_p = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0 - C_p}{C_\tau - C_p}, \quad (2.10)$$

мұндағы K_p – реакция жылдамдығының константасы, c^{-1} ;

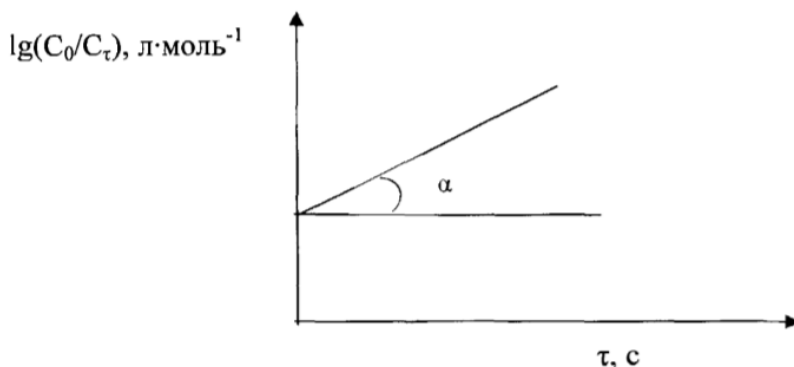
τ – үрдістің ұзақтығы, с;

C_0 – термиялық ыдырауды есептегенде p ПУҚ концентрациясы, моль/л;

C_p – рПУҚ тепе-теңдік концентрациясы, моль/л;

C_τ – белгілі бір уақыттағы рПУҚ концентрациясы τ .

Осы жұмыста пероксидтік қосылыстардың ыдырау реакцияларының жылдамдық константаларын анықтау үшін біз графикалық әдісті қолдандық. Ол бірінші реттегі реакцияға $\lg(C_0 - C_p / C_\tau - C_p)$ функциясының сызықтық қатынасын, немесе осы жолғыдай, $\lg(C_0 / C_\tau)$, ұзақтығынан $C_p = 0$ болғанда, білдіреді (8 Сурет).



8 Сурет – процесс ұзақтығына $\lg(C_0/C_\tau)$ тәуелділігі

Осылайша, $K_p = \text{tg}\alpha$.

2.5 Зерттеу әдістемелері

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. Техникалық целлюлозаны стандартты әдістермен талдау

Алынған техникалық целлюлозаны келесі көрсеткіштер бойынша талдаған:

- ылғалдылығы – ГОСТ 16932;
- лигнин қалдығы – ГОСТ 11960;
- құрамындағы α -целлюлозы – ГОСТ 6840;
- ісінуі – ГОСТ 7516;
- ақтығы – ГОСТ 7690;
- құрамындағы гемицеллюлоза – ГОСТ 9002.

Ағаш емес өсімдік шикізатынан алынған целлюлозаның механикалық беріктік көрсеткіштерін үгітуден кейін ЦРА диірменінде анықтадық [33].

Массаның үгілу дәрежесін CP-2 аппаратында анықтадық.

Техникалық целлюлозаның механикалық беріктік көрсеткіштерін анықтау:

- тығызды мен меншікті көлемі - ГОСТ 27015;
- үзілуге меншікті кедергі (қиратқыш күш және үзілу ұзындығы) – ГОСТ 1924.1;
- созу кезіндегі салыстырмалы ұзару - ГОСТ 1924.1;
- жырту кедергісі - ГОСТ 13525.3;
- қысу кедергісі - ГОСТ 13525.8;
- Кобб әдісі бойынша сіңіргіштік - ГОСТ 112605 ИСО 535;
- капиллярлық сіңіргіштік - ГОСТ 12602.
- су сорындысын суық айырып алу рН - ГОСТ 12523.

2.5.2 Талшықтың оршата өлшемді ұзындығын анықтау

Талшықтардың ұзындығы бойынша целлюлозалық массаны талдау «Каяни электрике лимитед» (Финляндия) фирмасының FS-200 талшық көлеміндегі анализаторында жүргізген. Талшықтардың ұзындығы оптикалық әдіспен анықталады. Төмен концентрациядағы су талшығының суспензиясы құрылғының оптикалық жүйесінде орналасқан капилляр арқылы сорылады. Лазер сәулесі детектордағы талшықтардың жарық бейнесін қалыптастырады. Бұл сурет талшықтар ұзындығына пропорционалды. Детектор сигналы күшейіп, микропроцессорда есептеуге арналған цифрландырылған формаға өзгереді, ол класс бойынша орташа талшықты ұзындықты есептейді. Ұзындығы бойынша талшықты тарату деректері принтерге сандық және графикалық түрінде шығарылады. Өлшеу диапазоны 0-ден 7,2 мм аралығында болады. Талдау жылдамдығы секундына 40...60 талшық. Талшықтардың орташа ұзындығын есептеу формуласы (2.11):

$$L_{cp} = \sum n_1 \cdot l_1 / \sum n_1 \quad (2.11)$$

мұндағы L_{cp} – талшықтардың ортаарифметикалық ұзындығы, мм;
 n_1 – ұзындығы l_1 талшықтардың саны

2.5.3 Целлюлоза талшықтарын микроскопиялық зерттеу

Үлгілерді талдау үшін төмен вакуумдық растрлік электрондық микроскоп пен «Jeol JSM-6490 LA» энергодисперсиондық рентгендік микроанализ жүйесі қолданылды.

3. Нәтижелер және оларды талқылау

3.1 Сілтілік-оргносольвентті әдіспен талшықты жартылай дайын өнім алу

Ағаш емес өсімдік шикізатының ерекшеліктері: экстрактивтік заттардың, минералды компоненттердің (кремний диоксиді) болуы, әсіресе күріштің қауызында, талшықтардың фракциялық құрамының біртектілігі. Ағаш емес өсімдік шикізатын химиялық талдау нәтижелері 3-кестеде келтірілген [41].

3-кесте – Бір жылдық өсімдіктердің қалдықтарының химиялық құрамы

Құрамдас бөліктері	Қарасора кенепшөп	Күріш қауызы	Күріш сабаны	Қамыс
Целлюлоза	47,0	38,6	43,6	38,4
Пентозандар	24,0	-	11,6	9,8
Лигнин	18,0	31,3	22,3	20,0
Ерігіш заттар: - спиртобензол қосылысында	2,3	2,0	5,1	4,7
- суда	4,0	11,0	3,7	20,4
Минералды заттар	3,0	16,9	13,7	5,8

Күріштің сабандарында целлюлоза мен пентозандар көп, алайда олардың құрамында кемірек лигнин, минералды және суда еритін заттар, органикалық еріткіштерде еритін заттар көп. Қамыста ыстық суда (бояғыштар, пигменттер) еритін заттар мен лигниннің саны көп, бірақ аз целлюлоза бар. Қарасора кенепшөп целлюлоза мен пентозандардың жоғары құрамымен, лигниннің, минералды заттардың аз мөлшерімен сипатталады.

Ағаш емес өсімдік шикізатының химиялық құрамын ескере отырып, компоненттерді кезең-кезеңмен алу ұсынылады. Өңдеу сызбасы 9-суретте көрсетілген.

Бірінші кезеңде липидтер органикалық еріткіштермен экстракциялау арқылы ағаш емес өсімдік шикізатынан алып тасталды.

Екінші кезеңде суда еритін заттар шығарылды:

– қарасора мен күріш сабағынан – ыстық су экстракциясымен 0,3 % тұз қышқылы ерітіндісінің қатысуымен, экстракция ұзақтығы 3 сағат. Суда еритін фракция құрамында пектиндер, крахмал, таниндер бар;

– қамыстан – 1н натрий гидроксидінің ерітіндісінің сілтілік экстракциясымен, 90 °С-та 4 сағат бойы. Сілтілік ерітіндіден бояғыш заттар мен пигменттер босатылуы мүмкін [12].

Үшінші кезеңде минералды заттар қарасора мен күріш қопсытқышын сілтілік тазарту арқылы оқшауланып, содан кейін кремний диоксидінің тұз қышқылымен тұндыру жүргізілді.

Бір жылдық өсімдіктерден пайдалы компоненттерді алдын ала оқшаулау бағалы өнімдерді алуға ғана емес, сонымен қатар лигниннің, минералды және экстракциялық заттардың құрамын азайту арқылы шикізатты целлюлозамен байытуға мүмкіндік береді.



9 Сурет – Ағаш емес өсімдік шикізатынан компоненттерді біртіндеп бөліп алу сызбасы

Сұлы сабаны химиялық өңдеу үшін ең қолайлы құрамға ие, целлюлозаның көп мөлшері, лигниннің, минералды заттардың аз мөлшерімен сипатталады [25].

Бір жылдық өсімдіктерді стандартты химиялық өңдеу басқа компоненттерге назар аудармай, бір [27] немесе ең болмағанда екі [32] құнды өнім алуға мүмкіндік береді. Алайда шикізаттың осы түрінен органикалық (липидтер, бояғыштар, пигменттер, жартылай фабрикаттар) және бейорганикалық (кремний диоксиді) компоненттер алуға болады.

3-кестеден ағаш емес өсімдік материалдарында тиімді шығарылған кезде құнды өнім болып табылатын құрамдар бар екені анық. Сондықтан,

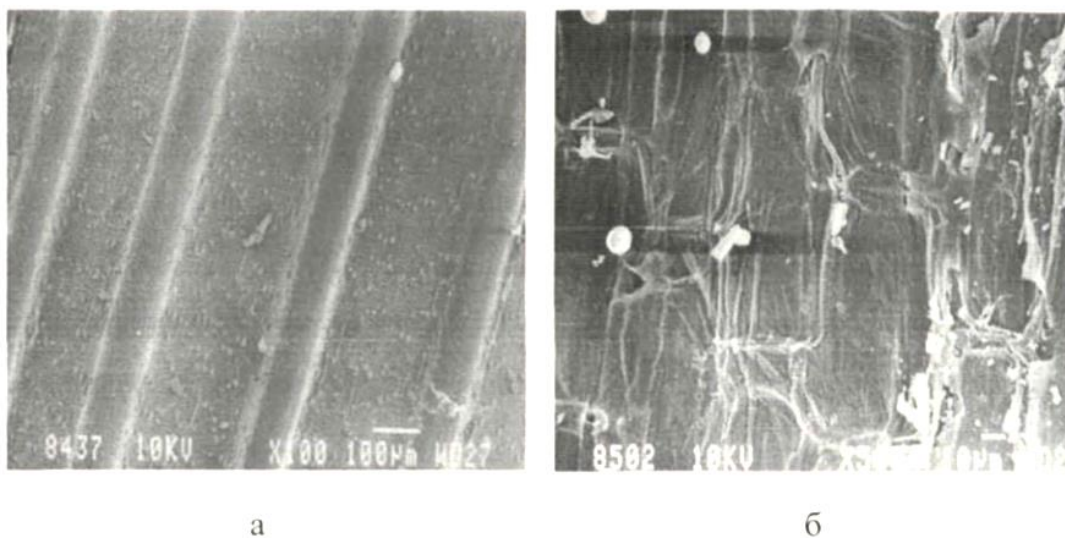
ағаш емес өсімдіктерді өңдеуге арналған шикізатқа тиісті компоненттерді кезең-кезеңмен алған дұрыс.

Аталған талшықтық емес сипатта көрсетілген компоненттерді бөліп алғаннан кейін негізі бағалы лигно-көмірсутек кешені болып табылады. Одан IV кезеңде сілтілі-органосольвентті тәсілмен құрамында целлюлозсы бар талшықты жартылай өнім алады. Лигни-көмірсутекті материалдарды органосольвентті пісіру оңтайлы коэффициенттерде перо-сірке қышқылы, сірке қышқылы және сутегі тотығы бар композициямен жүзеге асырылады. [66, 67].

3.2 Ағаш емес өсімдік шикізатының сипаттамасы

3.2.1 Күріш сабаны

Күріш сабанының ерекшеліктерінің бірі - күріштің сыртқы және ішкі бетіндегі липидті қабаттың болуы, бұл 10-суретте көрсетілген. Липидті қабат гидрофобтық қасиетке ие және қорғау функциясын орындайды. Гидрофобты қабаттың бар болуы химиялық заттарды лигногөкіртектік матрицасына енгізуді болдырмайды және басқа компоненттерді шығаруды қиындатады. Липидті фракцияны әртүрлі органикалық еріткіштерді (этил эфирі, этанол, бензол және т.б.) пайдаланып жояды.



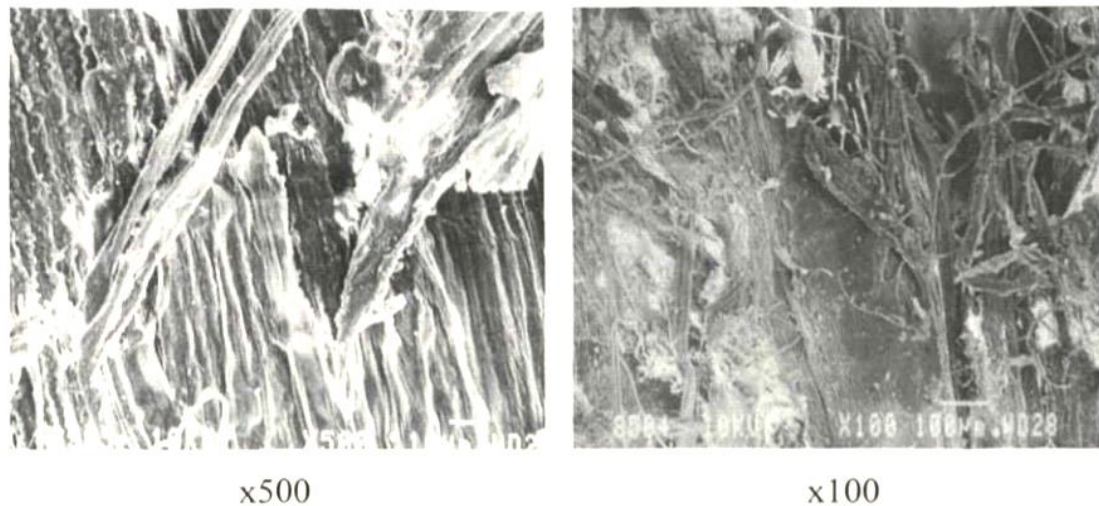
10 Сурет – күріш сабаны: сыртқы (а) және ішкі (б) жақтары $\times 100$ (а); $\times 500$ (б)

Бұл кремний диоксидінің тиімді шығарылуына қолайлы жағдай туғызады, өндіріс дерлік сандық түседі. Минералды бөлікті шығарғаннан кейін талшықты өнім микрографтармен ұсынылған (10-сурет).

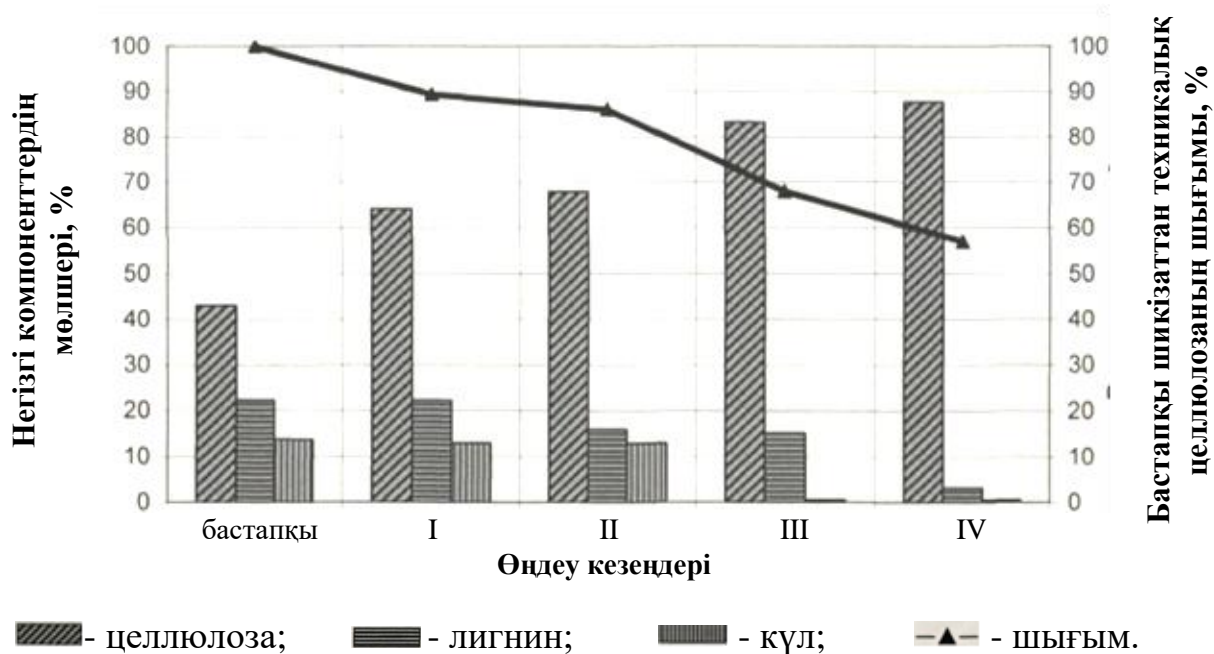
11-суретте минералды компоненттерді шығару кезінде табиғи полимер құрылымы шиеленісіп, босатылады. Нәтижесінде лигниннің пісіру

ерітіндісінің құрамдас бөліктерімен тереңірек және жылдам өзара әрекеттесуі болып табылады, бұл дәнекерлеу жылдамдығының артуына әкеледі [19, 30].

Күріш сабанының қадамдық өңдеу процесінде талшықты материалдың құрамының өзгерісі 12-суретте гистограммада көрсетілген.



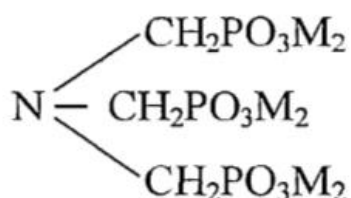
11 Сурет – Күріш сабанынан минералды бөлікті шығарғаннан кейін талшықты материалдардың фотомикрографиялары



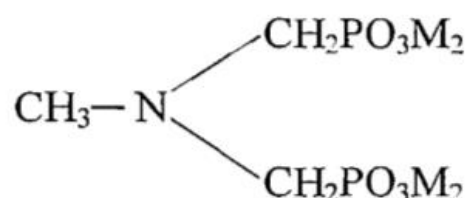
12 Сурет – Күріш сабанының өңдеу кезеңдеріндегі негізгі компоненттердің мөлшері

Органосольвентті қайнату үшін негізгі белсенді пісіру агенттері перок-сидтік қосылыстар болып табылады: перасетикалық қышқыл және сутегі ас-қын.

Бұл қосылыстар ауыр және өтпелі металдардың иондарына сезімтал, бұл олардың ыдырауы үшін катализатор болып табылады. Пероксидті қосылыстардың мақсатты пайдалануын арттыру үшін, IOMS реагентімен (ТУ 2439-369-0576344-2003) қолданылатын пісіру құрамына бірқатар орғанофосфонаттардан тұрақтандырғыштар енгізілді [65]. Орғанофосфонаттардың негізгі компоненттері - нитрилтриметиленфосфон қышқылының натрий тұзы және метиламинодиметиленфосфон қышқылының натрий тұзы (13-сурет). Тұрақтандырғышты тұтыну а.к.ш. массасы бойынша 0,01% құрайды.



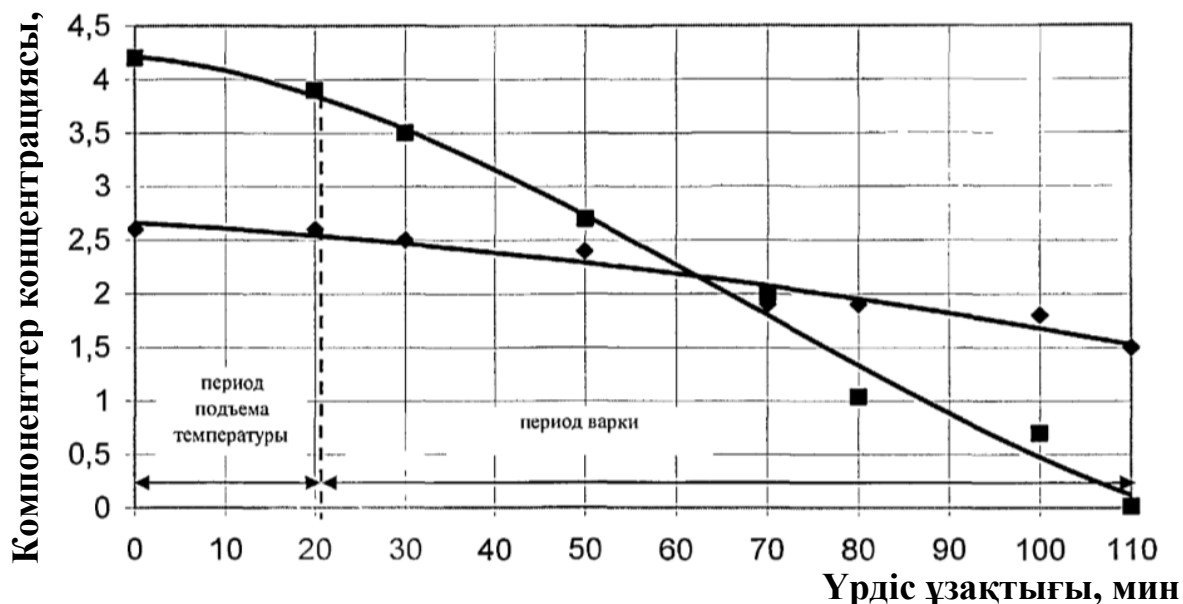
мұндағы М–Na немесе Н
нитрилтриметиленфосфон
қышқылыныңнатрий тұзы



метилиминодиметиленфосфон
қышқылыныңнатрий тұзы

13 Сурет – Пероксидті қосылыстарды тұрақтандырғыштардың негізі құрамдас бөліктері

Пісіру құрамдастарының дәнекерлеу үдерісіне әсерін баға-лау үшін пісіру компоненттерін тұтыну уақытына тәуелділігі зерттелген (14-сурет).



■ - ПУК концентрациясы; ◆ - сульфат асқын тотығының концентрациясы

14 Сурет – Қайнату компоненттерінің шығынының үрдіс ұзақтығына тәуелділігі

14-суретте көрсетілгендей, алғашқы 60 минутта сутегі пероксидінің концентрациясы дерлік өзгеріссіз қалады, бұл децификатор агент ПУҚ болып табылатын жанама белгі. Демек, делигнификация функциясын және ішінара ағартуды ПУҚ жүргізеді және сутегі асқын тотығы бұл жағдайда ПУҚ тепендігін сақтауға қызмет етеді. Осылайша, келешекте рПУҚ үшін дәнекерлеу үдерісінің барлық кинетикалық параметрлері зерттеледі. 14-суреттен. температураның жоғарылауы кезінде ПУҚ концентрациясы 16%-ға азайғанымен, сонымен бірге лигнинді жою жойылмағанын көруге болады. Бұл кезеңде табиғи полимердің бетінде қышқылдың сорбциясы орын алады. Эксперимент кезінде пероксидті қосылыстардың термиялық ыдырауы ескерілді.

Талап етудің қажетті дәрежесіне қол жеткізу және жоғары сапалы техникалық целлюлозаны алу үшін, делигнификациялау процесіне ПУҚ тұтыну әсері зерттелді [21]. 4 Кестеде келтірілген деректер.

4 Кесте – Қайнату шарттарының күріш сабанынан алынған техникалық целлюлозаның қасиеттері мен шығымына әсері

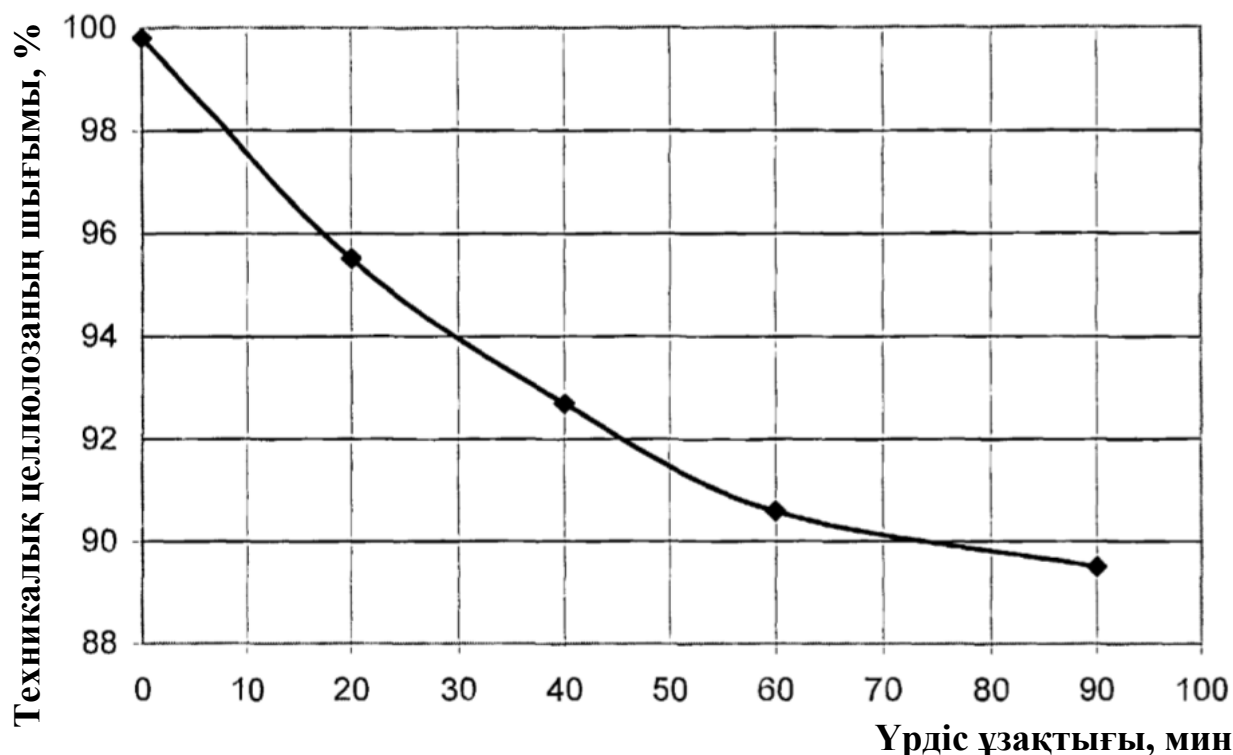
ПУҚ шығыны, г/г а.қ.ш.-тан	Органофосфонат, % а.қ.ш.-тан	Техникалық целлюлозаның шығымы, %		Лигнин, %	Ақтығы, %
		Қайнатуға жүктелгеннен	бастапқыдан		
0,3	-	92,1	61,3	3,7	85,5
	0,01	94,1	62,7	3,7	88,5
0,4	-	88,7	58,2	3,5	86,0
	0,01	89,5	57,0	3,2	90,0
0,7	-	76,2	50,7	3,4	90,0
	0,01	78,2	52,1	3,0	94,0

4 кестеде келтірілген деректерге талдау көрсеткендей, жақсы нәтиже 0,01 г/г ПУҚ шығынында байқалады. Сонымен бірге органофосфонатты қолдану пісіру құрамының селективтілігін айтарлықтай арттыра алады.

Осындай жағдайдағы пісіру құрамдас бөліктерді алудың алдын-ала сатысыз, іс жүзінде бірдей кірістілікпен ақтығы төмен дәрежеде (60 %-дан төмен) біркелкі емес пісірілген техникалық целлюлозға әкеледі.

ПУҚ-нің таңдалған ағынының жылдамдығы (0,4 г/г), дәнекерлеу үрдісінің кинетикасы зерттелді. Пісіру процесінің кинетикасы изотермиялық жағдайлармен зерттелді. Техникалық целлюлоздың кірістілігінің тағам дайындау уақытына тәуелділігі 15-суретте келтірілген. Шикізатта шамамен 60% холокеллюлоза бар, ал техникалық целлюлозаны шығару 57 % болғанда, тотығу-органозды-ратты әдісі голокеллюлозды кешенді 97 % сақтауға мүмкіндік береді. Тотығу-органозатталған пісірудің кинетикалық қисықтары

(16-сурет). Күріш сабанының дәнекерлеу процесінде ПУҚ тұтынуын бағалауға рұқсат беріңіз.



15 Сурет – Күріш сабанын қайнату ұзақтығына байланысты техникалық целлюлоза шығымының өзгерісі

Күріш сабанының дәмдеуі кезінде ПУҚ тұтынуы оның пісіру құрамында шоғырлануымен бағаланды. ПУҚ шығындары және целлюлозадағы лигнинді жою екінші дәрежелі полиномиальды теңдеулермен (2.12) сипатталады, жақындату коэффициенттері 0,99:

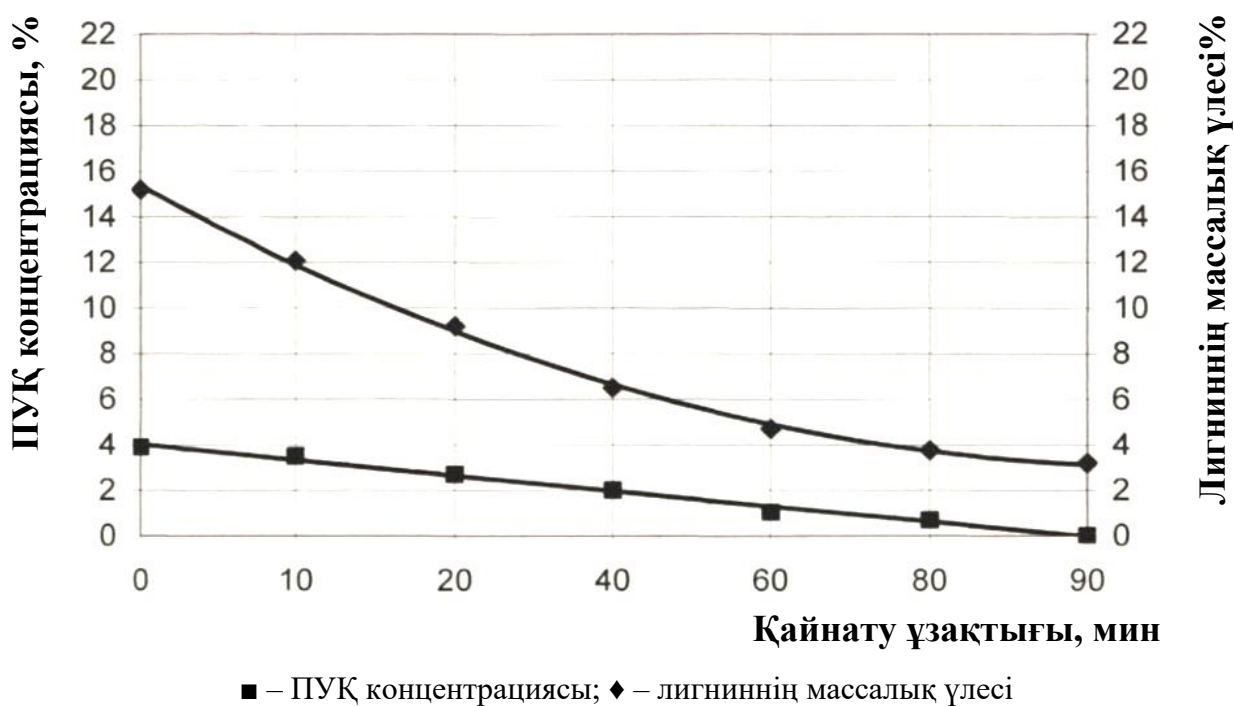
$$C_{пуқ} = 4,7 + 0,71\tau + 0,004\tau^2 \quad (2.12)$$

$$C_{л} = 27,7 + 6,5\tau - 0,45\tau^2$$

мұндағы τ – үрдіс ұзақтығы, мин;
 $C_{пуқ}$ – ПУҚ концентрациясы, %;
 $C_{л}$ – лигниннің массалық үлесі, %.

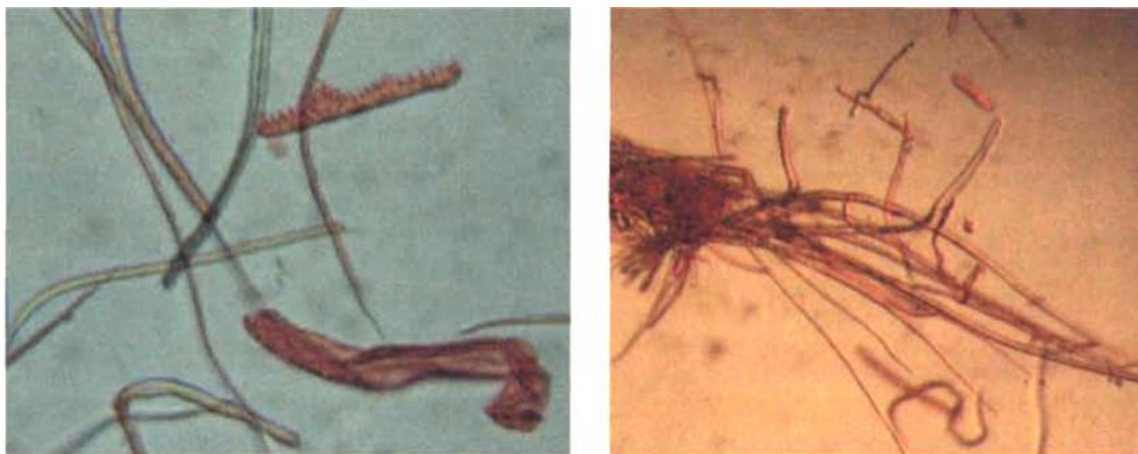
Алғаш рет реакция теңдеуі (2.10) көмегімен ресми кинетикалық теңдеулерді пайдалана отырып, нақтыланудың кинетикалық қисықтарын және ПУҚ-дың шығындарын өңдеу арқылы неғұрлым қатаң сандық бағалау жасалуы мүмкін.

ПУҚ шоғырлануының өзгеруі жылдамдық константасы арқылы сипатталады, сонымен бірге ерітіндідегі лигнин концентрациясының өзгеруі NCP шығындарына жақын - 2,8-10 с" жылдамдықпен жүреді, бұл ПУҚ-ді маркетингтік процесте мақсатты шығындарды растайды.



16 Сурет – ПУҚ шығыны мен лигниннің массалық үлесінің қайнату ұзақтығына тәуелділігі

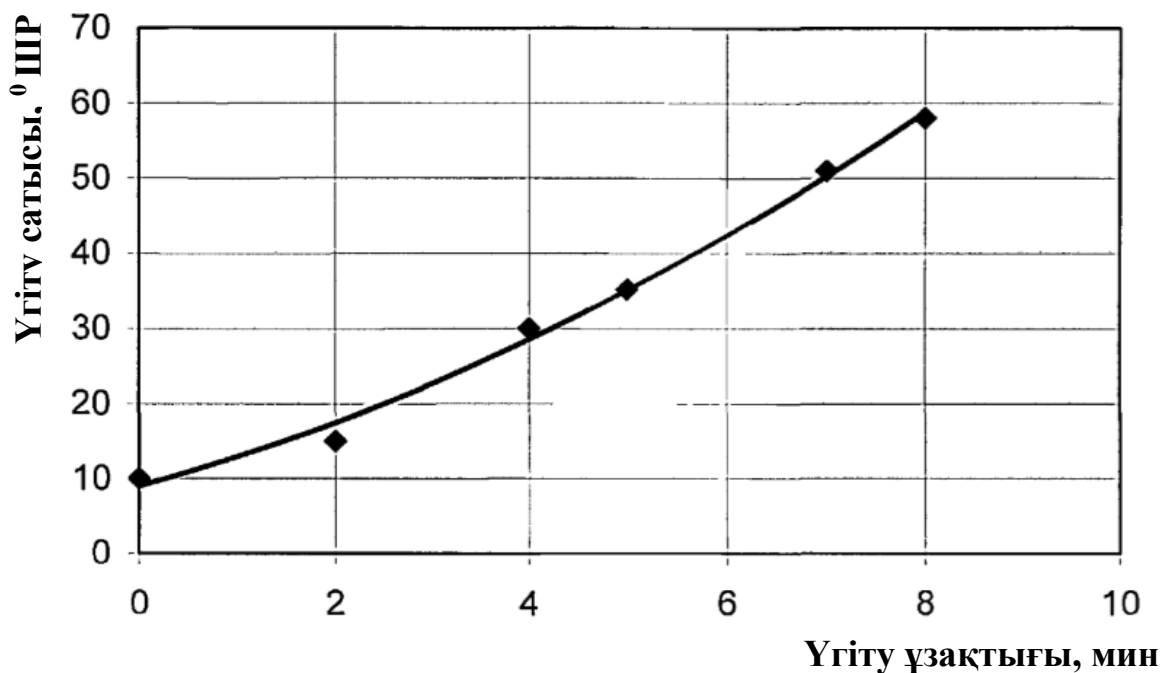
Күріш сабанынан алынатын техникалық целлюлозаның анатомиялық элементтері микроскопиялық әдіспен зерттелген (17-сурет).



17 Сурет – Күріш сабанынан алынған целлюлозаның анатомиялық элементтері

Алынған мәліметтерден көрініп тұрғандай, целлюлоза тіндерінің күріш сабандарынан көбінесе түрлі ұзындықтар мен тамырлардың көптігі талшықты құрылымы бар прозензималық жасушалардан тұрады [54].

60°C-қа дейін ұсақталғаннан кейін целлюлозаны ұнтақтаудан кейінгі беріктігі анықталды. Тегістеу кинетикасы 18-суретте ұсынылған.



18 Сурет – Үгітілу дәрежесінің үгіту ұзақтығына тәуелділігі

60°ШР-қа дейін ұнтақтаудың жалпы уақыты 8 минут. Ауылшаруашылық өсімдіктерінің барлық қалдықтарынан күріш самандары тез тарайды. Әдеби мәліметтер бойынша [15] содадан алынатын күріш самандарынан целлюлозаға 60°ШР дейін ұнтақтау ұзақтығы 20 минут, сұлы – 40 минут, ал бидай – 60 минут.

Алынған техникалық целлюлозаның беріктігінің сипаттамаларын бағалау үшін 1 м² массасы бар құймалар дайындалды – $75,0 \pm 2$. Сынау нәтижелері және целлюлоза сульфиті ағартылған қылқан жапырақты ағаштарға арналған ұқсас көрсеткіштермен салыстыру (ГОСТ 3914) 5-кестеде келтірілген.

5 Кесте – Целлюлозаның физика-механикалық көрсеткіштері

Көрсеткіш атауы	Техникалық целлюлоза	
	Күріш сабанынан	По ГОСТ 3914
Тығыздығы, г/см	0,65	-
Үзілу ұзындығы, м	4200	6500
Кедергі	160	330
- жыртуға, мН		
- қысуға, кПа	160	-
Созуға беріктік шегі, кгс/см ²	30,0	-
Созуда ұзаруы, %	1,8	-
су сорындысын суық экстрагирлеу рН	6,7	5,5...7,0
Ақтығы, %	89,6	85,0

ГОСТ 3914-ке сәйкес күріш сабанынан алынған техникалық целлюлоза сульфитті ағартылған қылқанды ағаштан жасалған техниалық целлюлозадан жұмсалатын жұмсақ жұмсақ ағаштың техникалық сипаттамаларының сипаттамаларынан төмен екендігі анық. Бұл анатомиялық және морфологиялық құрылыстың (талшықтың ұзындығы, кристаллик дәрежесі) айырмашылығына байланысты.

Алайда, басқа көрсеткіштер бойынша, атап айтқанда, сіңіргіш және сорбциялық қасиеттері бойынша ол сульфит пен мақта целлюлозасынан айтарлықтай асып түседі (6-кесте).

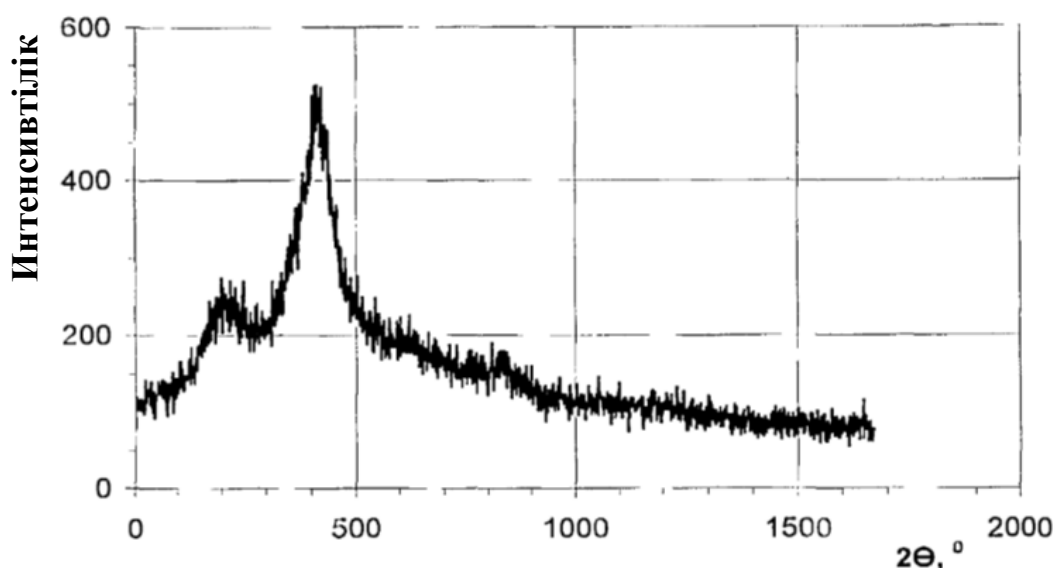
Техникалық целлюлозаның адсорбциялық сыйымдылығы целлюлоздық материалдардың негізгі сорбциялық орталықтары болып табылатын сутектік байланыстармен байланысты емес карбоксильді топтардың қатысуымен бағаланды. Сорбциялық сыйымдылық целлюлоза үлгісімен йод ерітінділерінің саны бойынша бағаланды. Целлюлозаның төменгі мөлшері гемицеллюлозалық фракциялардың болуымен түсіндіріледі, себебі оларды дайындаудың осы әдісімен дерлік толық сақталады [55].

6 Кесте – Күріш сабанынан жасалған целлюлозаның сіңірімділік және сорбциялық қасиеттері

Көрсеткіштер	Техникалық целлюлоза			
	Күріш сабанынан		сульфиттік	мақталы
	бастапқы 18°ШР	үгітілген 60 °ШР дейін	бастапқы 18°ШР	-
Адсорбциялық қабілеті, мг/г	63,8	72,3	20,9	42,0
Йод бойынша сорбциялық қабілеті, %	37,9	86,4	41,5	45,0
α -целлюлозаның целлюлозадағы массалық үлесі, %	83,5		90,0	98,0
NaOH ерітіндісіндегі ісіну (17,5%),%	550	700	550	500
Су сақтау, %	220	300	220	250
Капиллярлы сіңіру, мм	-	25	-	-
Бір жақты сулаудағы сіңірімділік, г/м ²	-	127	-	-
Криссталдылық дәрежесі, %	33,0	33,0	63,0	68,0
Талшықтың орташа ұзындығы, мм	0,87	-	1,23	1,7

Күріш сабанының целлюлозасы жоғары өтетін ісінушілік қабілетінмен де сипатталады. Бұл күріш самандарынан жасалған целлюлоза аморфты аймақты қамтиды және белгілі бір концентрациядағы сілтілік ерітінділерде (17.5...18.0% NaOH) шоғырлану қабілеті кристалды әсер етпей,

целлюлозаның аморфты аймағына енуімен байланысты. Бұл рентгенографиялық зерттеулерге негізделген кристаллик дәрежесін есептеу нәтижелеріне сәйкес келеді (19-сурет).



19 Сурет – Күріш сабанынан алынған целлюлоза рентгенограммасы

Күріш сабанының техникалық массасының аморфты учаскелерінің көп мөлшері морфологиялық құрылыммен байланысты. Жасушалардағы және әсіресе жасушалық тіндердің өсіп-өну кезеңінде күріш таяқшалары целлюлоза кристаллиттеріндегі кристалдық аймақтардың пайда болуына кедергі келтіретін бейорганикалық заттар болып табылады, бұл өз кезегінде кристаллик дәрежесін төмендетеді. Көптеген аморфтық аймақтардың сұйықтықтарды оңай енуіне және сақтауына ықпал етеді. Сондықтан күріш сабанының техникалық целлюлозасы суды ұстап тұрудың ең жақсы қабілеттілігіне ие.

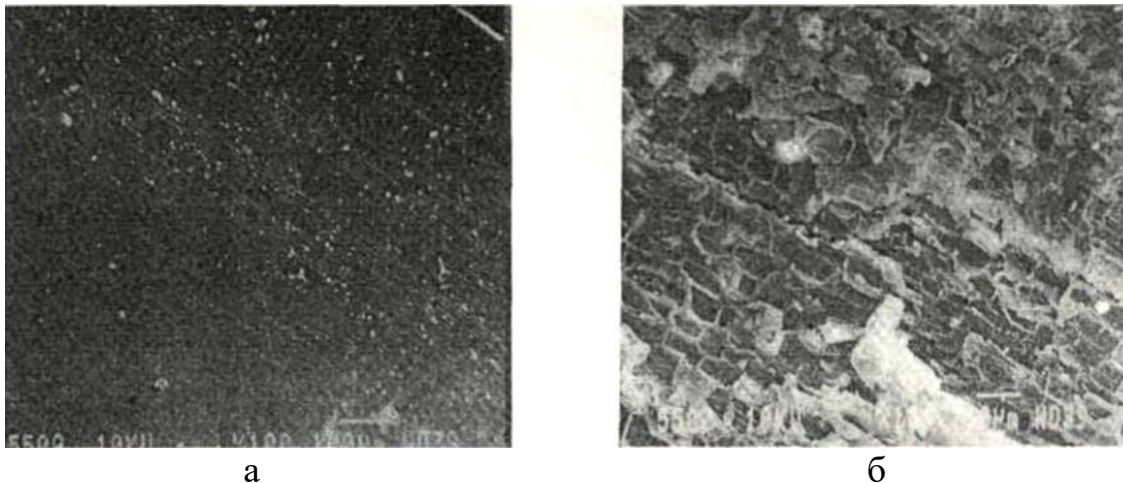
Ұсатып тарту техникалық целлюлозаның сорбциялық және су ұстап тұру қабілетіне жақсы әсерін тигізеді, талшықтардың меншікте бетін ұлғайтуға мүмкіндік береді, сәйкесінше, сорбциялық және суұстаушылық қасиеті ұлғаяды (6 Кесте).

Осылайша күріш сабағынан сілтілі-органосольвентті әдіспен алынған техникалық целлюлоза жоғарғы беттік және копиярлық сіңірімділікке, сорбция мен ісіну қасиетіне ие, бұл оны медициналық санитарлы-гигиеналық заттардың негізі ретінде қолдануға перспективалы шикізат ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

3.2.2 Қарасора кенепшөп

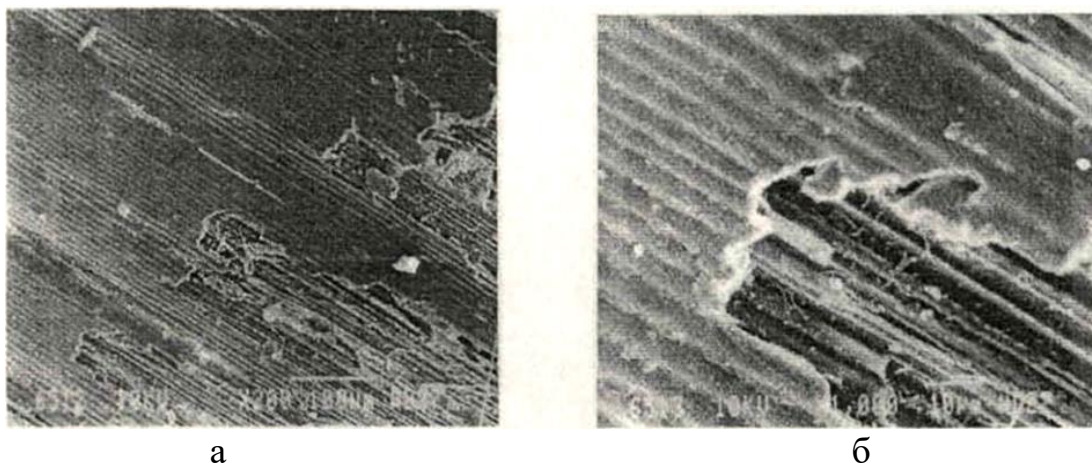
Қарасора кенепшөп - целлюлоза мен пентозандардың жоғары құрамымен, лигниннің, минералды заттардың минералды заттарымен сипатталатын-

дықтан, химиялық құрамы бойынша целлюлоза өндірісінің ең перспективті шикізаты (3-кесте). Ірі қара малдан полипептидті және суда еритін фракцияларды алу, 3 схемасына сәйкес талшықты жартылай фабрикатты және кремний диоксиді алуға болады. Әр кезеңнен кейін талшықты материал құрылымының өзгеруі микротосуреттермен көрсетілген 20-23-суреттерде.

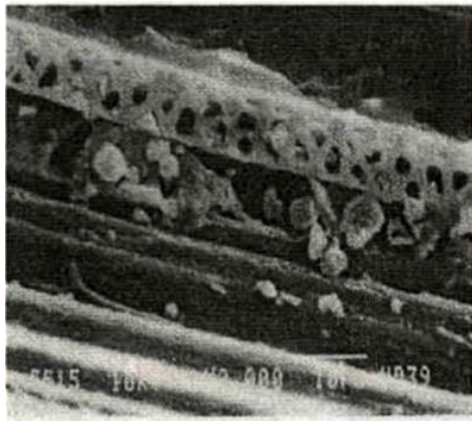


20 Сурет – Қарасора кенепшөп сыртқы (а) және ішкі (б) жақтарынан ($\times 100$)

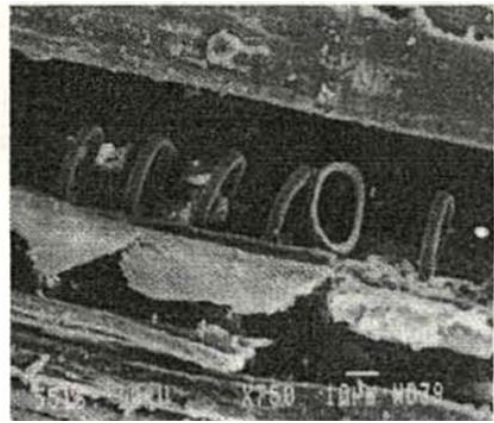
21-суреттегі липидтердің (май қабатының) сорттың беткі қабаттарында, сондай-ақ күріш бұталарында локализацияланғаны анық. Органикалық еріткіштермен өңдеу кезінде бұл қабат жойылады (22 Сурет). Талшықты шикізатты тұз қышқылының су ерітіндісімен (0,3%) қайта өңдеу суда еритін қосылыстардың босатылуына, сондай-ақ, жасушадан тыс заттың жартылай бұзылуына әкеледі (23 Сурет). Тағам дайындау процесі түпкілікті түпнұсқалар мен талшықтарды бөлу арқылы жүреді



21 Сурет – Липидті фракция алынғаннан кейінгі талшықты шикізат $\times 200$ (а); $\times 1000$ (б)

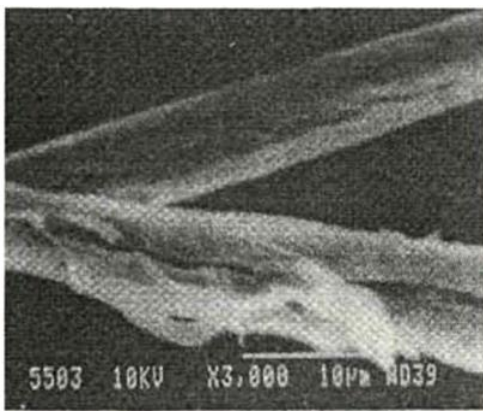


а

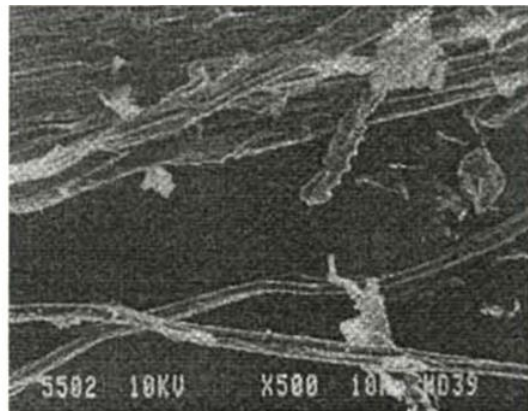


б

22 Сурет - Суда еритін заттардың шығарылғаннан кейінгі талшықты шикізат ішінен $\times 200$ (а); $\times 750$ (б)



а

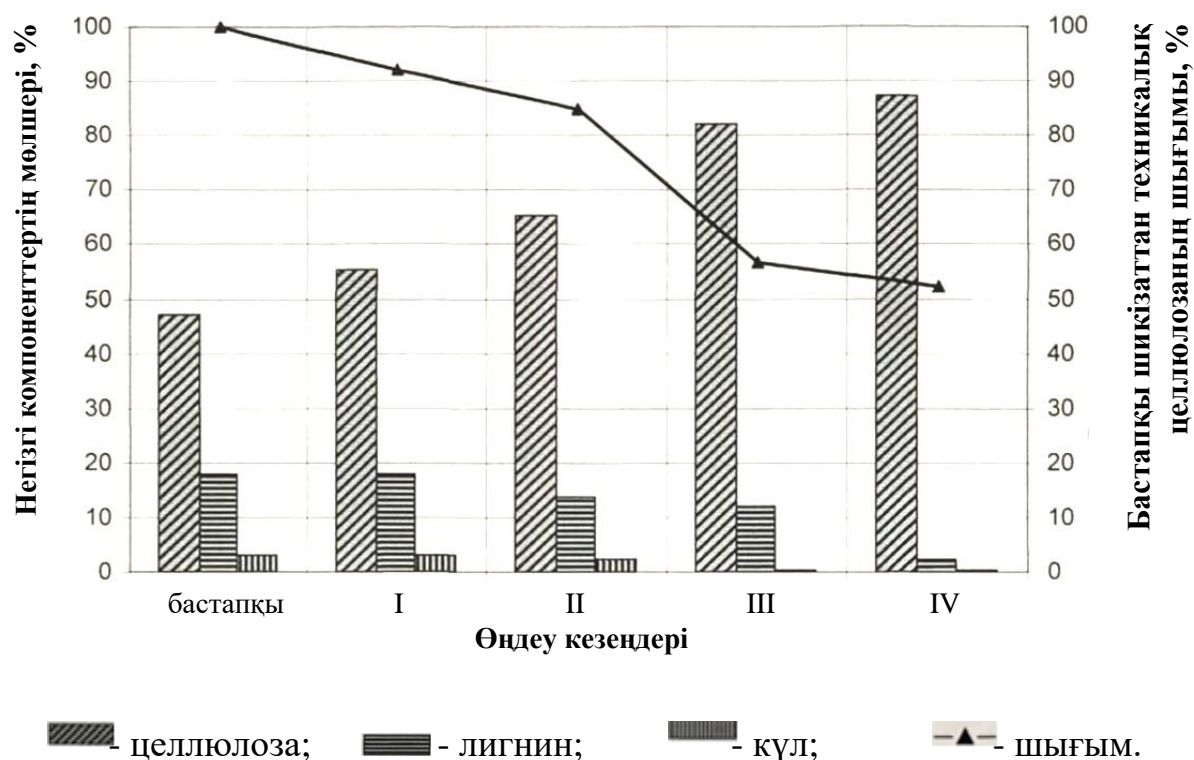


б

23 Сурет – Қарасора кнепшөптен қайнатқаннан кейінгі талшықты материал $\times 3000$ (а); $\times 500$ (б)

Барлық аталған өнімдердің оқшаулануынан бұрын және кейін шикізат құрамдастарының мазмұны гистограммада ұсынылған (24-сурет).

Гистограммдан күріш сабанынан қосымша компоненттерді алып тастау кезінде шикізат лигнинді және күлді азайту арқылы целлюлозамен байытылғанын көруге болады.



24 Сурет – Қарасора кенепшөп үшін өңдеу кезеңдері бойынша негізгі компоненттердің мөлшері

Сілтілі-органосольвентті қайнату өңделген шикізатпен жүзеге асырылды. Пісіру құрамындағы ПУҚ тұтыну 1 г а.қ.ш. 0,1-ге 0,1 грамм аралығында өзгерді. Сұлы сабандарын дайындау үшін ПУҚ-ны тұтынуды таңдаудың негіздемесі 7-кестеде келтірілген.

7 Кесте – ПУҚ шығынының талшықты жартылай дайын өнімнің шығымы мен құрамына әсері

ПУҚ шығыны, г/г а.қ.ш.-тан	Техникалық целлюлозаның шығымы, %		Лигнин, %	Белизна, %
	қайнатылуға жүктелетіннен	бастапқыдан		
0,2	85,5	52,4	4,3	78,7
0,4	82,3	52,3	2,5	80,0
0,5	81,2	49,7	2,5	82,0

7-кестеде келтірілген мәліметтерден көріп отырғанымыздай, 0,4 г/г а.с.с ПУҚ шығыны кезінде, құрамында қалдық лигниннің минималды мөлшері бар жоғары шығымдылық және ақтық көреміз. [56].

25-суретте ПУҚ концентрациясының процестің ұзақтығына тәуелділігі көрсетілген. Жоғары температурада 20 минуттан кейін пісіру компонентінің

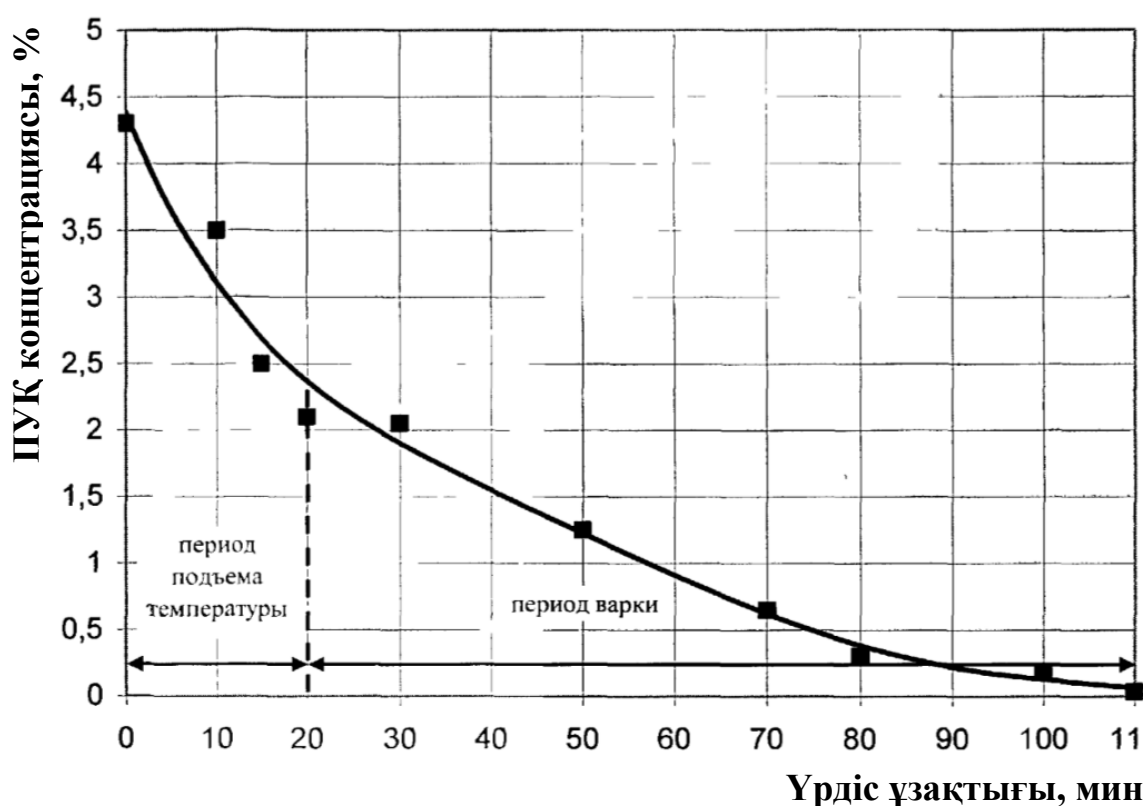
концентрациясы 20% -ға төмендейді, бұл лигногрокорбит матрицасымен химиялық өзара әрекеттесуіне байланысты.

Пероксид қосылыстарын тұтыну, дәнекерлеу үдерісі және пісіру ұзақтығы арасындағы байланыс 3,18-суретте келтірілген.

Күріш. 3.18 көрсеткендей, деление процесі екі кезеңнен тұрады: жылдам қарқынды нашарлау және баяу қалдық жою. Бұл ПУҚ шығындарымен сәйкес келеді. ПУҚ және целлюлозадағы лигниннің концентрациясы келесі екінші және үшінші дәрежелі полиномдық теңдеулермен сипатталады: жақындату коэффициенттері 0,96 ... 0,97:

$$C_{пук} = 2,2 - 0,05\tau + 0,0003\tau^2$$

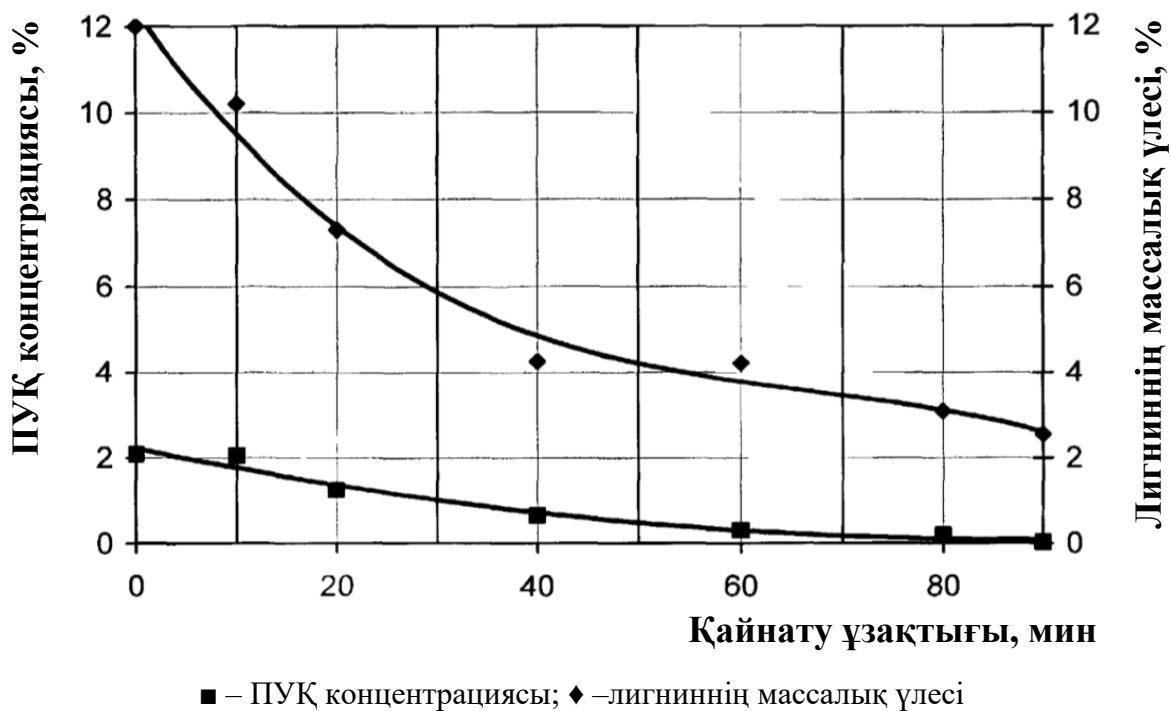
$$C_{л} = 14,7 - 0,44\tau + 0,006\tau^2 - 0,0005\tau^3$$



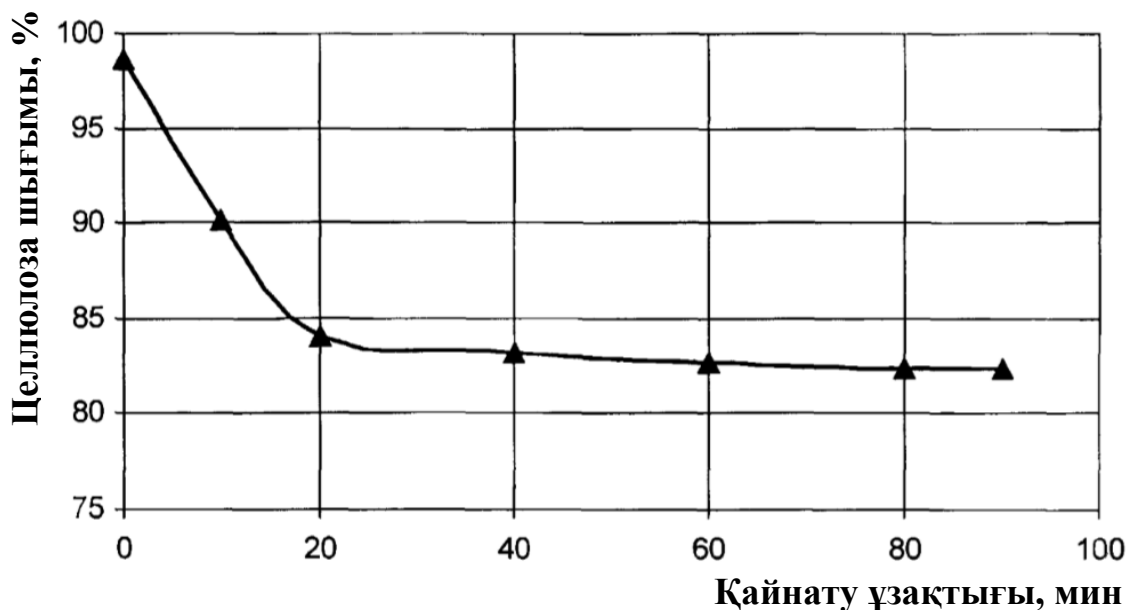
25 Сурет – ПУҚ концентрациясының үрдіс ұзақтығына тәуелділігі

Тотығу-органосольвентті қайнату қарасора дайындау үрдісінің кинетикасын есептеу бірінші ретті реакция теңдеуі (2.10) арқылы жасалған.

Қарасора кенешөп шөптерін тұрақты түрде дайындаған кезде, ПУҚ тұтыну деңгейі 3.6-10" с" құрайды. Ерітіндідегі лигнин концентрациясының өзгеруі ПУҚ - 2,5-10"4 с"1 шығындарына жақын жылдамдықпен жүреді. Бұл ПУҚ-ны саралау процесіне жұмсаудың мақсатты екендігін дәлелдейді. Техникалық целлюлоздың кірістілігін уақыт бойынша өзгерту 26-суретте келтірілген.



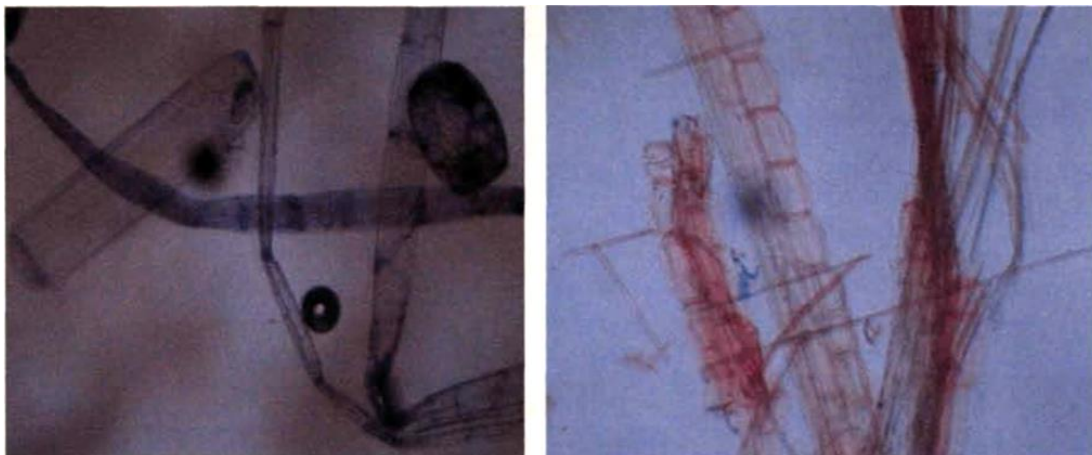
26 Сурет – ПУК шығыны мен лигниннің массалық үлесінің қайнату ұзақтығына тәуелділігі



27 Сурет – Целлюлоза шығымының қайнату ұзақтығына байланысты өзгерісі

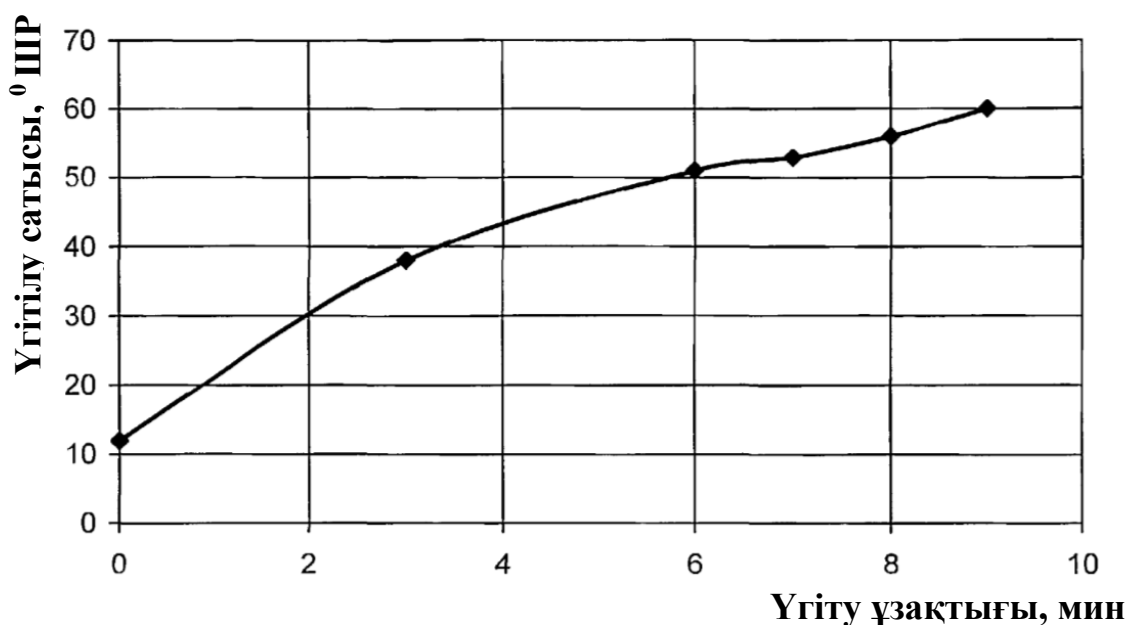
27-суреттен пісіруге арналған қарасораның бірінші кезеңінде лигнинді жою ғана емес, сонымен бірге пентозандардың жойылуына байланысты өндірістің төмендеуі байқалады. Қалдық қалдықты сатысында, тек лигнин көмірсулар бөлігін бұзбай жойылады.

28-суретте қайнағаннан кейін көкірек талшығының микроскопиялық зерттеуі ұсынылған. Қарасора целлюлозаның негізгі анатомиялық элементтері бас, паренхимальды және эпидермиялық клеткалар, сондай-ақ тамырлар.



28 Сурет – Қайнатудан кейінгі қарасора кенепшөптің анатомиялық элементтері

Әдебиет бойынша [58] моносұльфитпен бейтарап жолмен 53 °ШР-қа дейін алынған қарасора арамшөпінен ұсақтау ұзақтығы 20 минутты құрайды. Сонымен қатар, қарасора арамшөптерінің целлюлозаның тән ерекшелігі – тегістеу үрдісінің нашарлауына әкеліп соқтырады және оның ұзақтығын арттырады [59]. Тотығу-органоздываттау әдісімен алынған техникалық ақуызды ұсақтау кезінде желатинизациясыз құбылыстар байқалмайды және 60 ° ШР дейін ұнтақтаудың жалпы ұзақтығы – 9 минут.



29 Сурет – Үгітілу дәрежесінің ұзақтығына тәуелділігі

Тегістеуден кейін (29-сурет), қарасора арамшөптерінің целлюлозасы физика-механикалық және химиялық көрсеткіштермен бағаланды.

Қарасора арамшөптерінен алынған целлюлозаның физика-химиялық көрсеткіштері 8-9-кестеде келтірілген.

8 Кесте – Қарасора кенепшөптен алынған целлюлозаның физико-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштің атауы	Техникалық целлюлоза	
	қарасора кенепшөптен	ГОСТ 9571 бойынша
Тығыздығы, г/см ³	0,91	0,92
Үзілу ұзындығы, м	8500	8000
Кедергі - жыртуға, мН	160	180
- қысуға, кПа	800	110
Созуға беріктік шегі, кгс/см ²	80,0	-
Созу кезіндегі ұзаруы, %	3,1	3,0
Су сорындысын суық экстрагирлеу рН	6,9	5,5...7,0
Ақтығы, %	85,0	82,0

9 Кесте – Қарасора кенепшөптен алынған целлюлозаның физико-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Техникалық целлюлоза			
	Қарасора кенепшөптен		сульфаттық	мақталы
	бастапқы 18°ШР	Үгітілген 60 °ШР дейін	бастапқы 18°ШР	-
Адсорбциялық қабілеті, мг/г	38,4	47,5	20,9	42,0
Йод бойынша сорбциялық қабілеті, %	20,7	34,5	41,5	45,0
α-целлюлозаның целлюлозадағы массалық үлесі, %	77,7		90	98
NaOH ерітіндісіндегі ісіну (17,5%),%	300	400	550	500
Су сақтау, %	220	240	220	250
Капиллярлы сіңіру, мм	-	12	-	-
Бір жақты сулаудағы сіңірімділік, г/м ²	-	99	-	-
Криссталдылық дәрежесі, %	32,0	32,0	63,0	68,0

Физикалық-механикалық параметрлер бойынша, қарасора арамшөп целлюлозасы сульфат ағартылған жұмсақ ағаш целлюлозасының бірнеше талаптарына жауап береді. Деструктивтік күштің салыстырмалы түрде жоғары қарқыны және сыну ұзындығы түрлі қағаз түрлеріне арналған композиция ретінде (орау қағазы, тұсқағаз, картон орамасы, іздестіру қағазы, табиғи) органосольвентті әдісімен алынған целлюлозаны пайдалану мүмкіндігін көрсетеді. 9-кестедегі деректерден қарасора арамшөптерінің целлюлозасы жоғары сорбцияға, сіңімділік қасиеттеріне және ісіну қабілетіне ие емес екенін көруге болады.

Осылайша, тотығу-органосольвентті әдісімен алынған техникалық қарасора арамшөптерінің целлюлозасы жоғары беріктігі, суды сіңіруге және судың енуін төмендетуге мұқтаж арнайы қағаз түрлерін өндіруге арналған композиция компоненті ретінде ұсынылуы мүмкін.

3.2.3 Қамыс

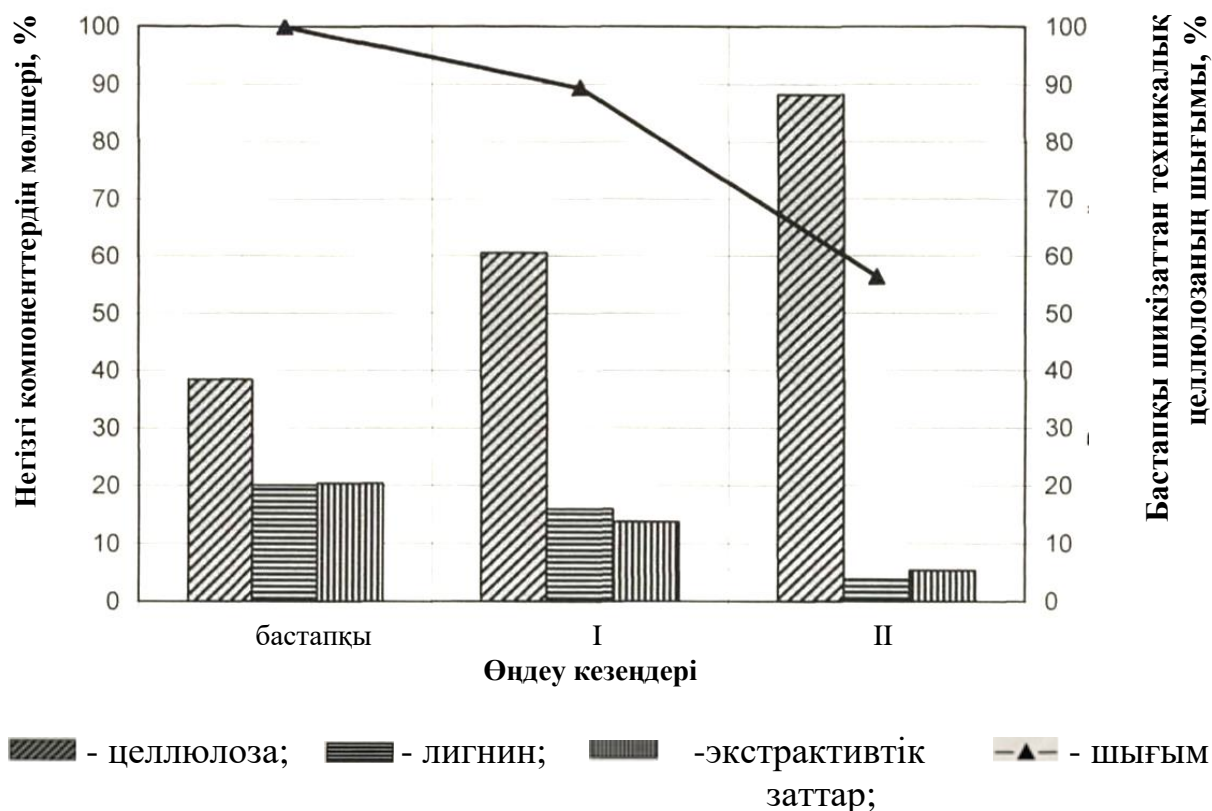
Қамыс целлюлозаның төмен мөлшерімен, лигниннің және суда еритін заттардың көп мөлшерімен сипатталады, олар бояғыштар мен пигменттерді камтиды (10-кесте). Органосольвентті пісіру кезінде бояғыштар целлюлозалық материалда қалады, ақтығы азайып, целлюлоза дәнекерлеу процесін нашарлатады [64]. Бояғыштардың бар болуы, 3.8 кестеде келтірілген деректермен расталған, дәнекерлеу үдерісінде пісіру реагентін тұтыну көлемінің артуына әкеледі.

10 Кесте – Техникалық целлюлоза көрсеткіштеріне өңделмеген қамысты дайындаған кезде ПУҚ тұтынудың әсері

ПУҚ шығыны, г/г а.қ.ш.-тан	Шығым, %	Лигнин, %	Ақтығы, %
0,8	51,2	5,6	64,8
1,1	48,6	4,1	70,0
1,3	47,1	3,8	72,0

Осы себепті бояғыштарды алдын ала бөліп алып, олардың кейіннен тамақ өнеркәсібінде қолданылуы керек. Қамыста сақталатын бояғыш заттар Р дәрумені тобына жатады және биологиялық, физиологиялық белсенділіктерге ие, ал артық дозаланғанда олар организмде жанама әсер етпейді [62].

Бояғыштарды бірінші сатыда іріктеу 1 н. натрий гидроксиді ертідіңсімен 90 °С-та 180мин өңдеу арқылы орындалады. Қамыс сабанының сілтілі өңдеуінен бұрын және кейінгі шикізатты талдау гистограммада ұсынылған (30-сурет).



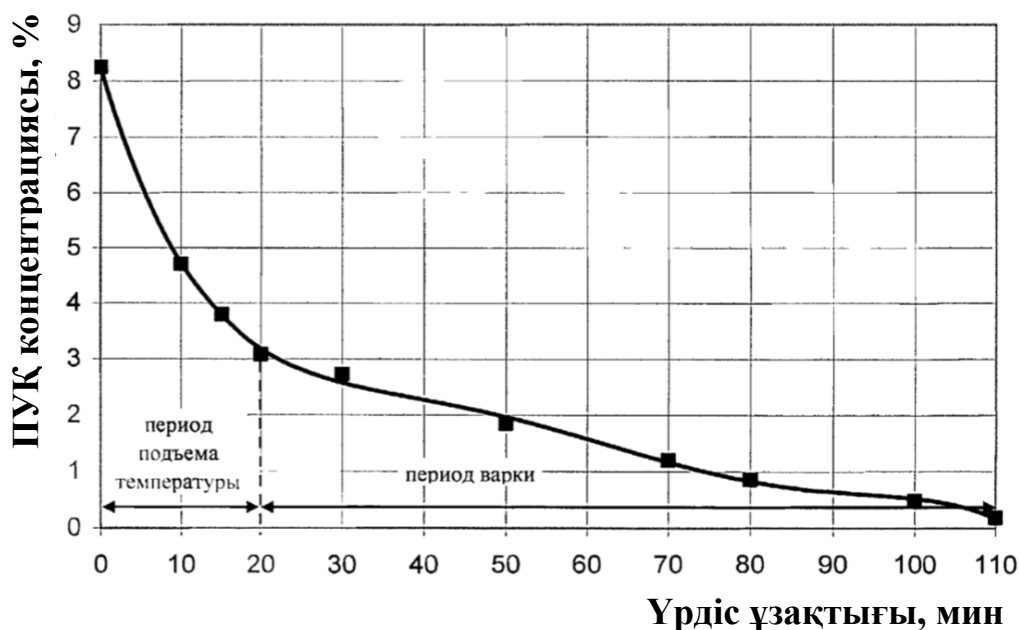
30 Сурет – Өңдеуге дейінгі және кейінгі негізгі компоненттердің мөлшері

Сілтілік өңдеу кезінде тек бояғыштар мен пигменттер жойылады, және де лигнин мен суда еритін заттардың ішінара алынуы мүмкін. Осы жолмен дайындалған шикізатпен тотығу органикалық еріткіш қайнату жүргізіледі. ПУҚ және а.қ.ш. 0,4...1,0 г-нан 1 граммға дейін өзгереді. А.қ.ш. ПУҚ-дің әртүрлі шығындарында қайнаған қамыс нәтижелері 11-кестеде келтірілген.

11 Кесте – Қамыстан жасалған техникалық целлюлозаның көрсеткіштеріне ПУҚ шығынының әсері

ПУҚ шығыны, г/г а.қ.ш.-тан	Техникалық целлюлозаның шығымы, %		Лигнин, %	Ақтығы, %
	қайнатуға жүктелгеннен	бастапқыдан		
0,4	78,3	61,2	7,6	64,8
0,6	76,2	57,6	6,1	70,0
0,8	72,4	56,4	3,8	81,0
1,0	68,3	52,0	3,4	82,1

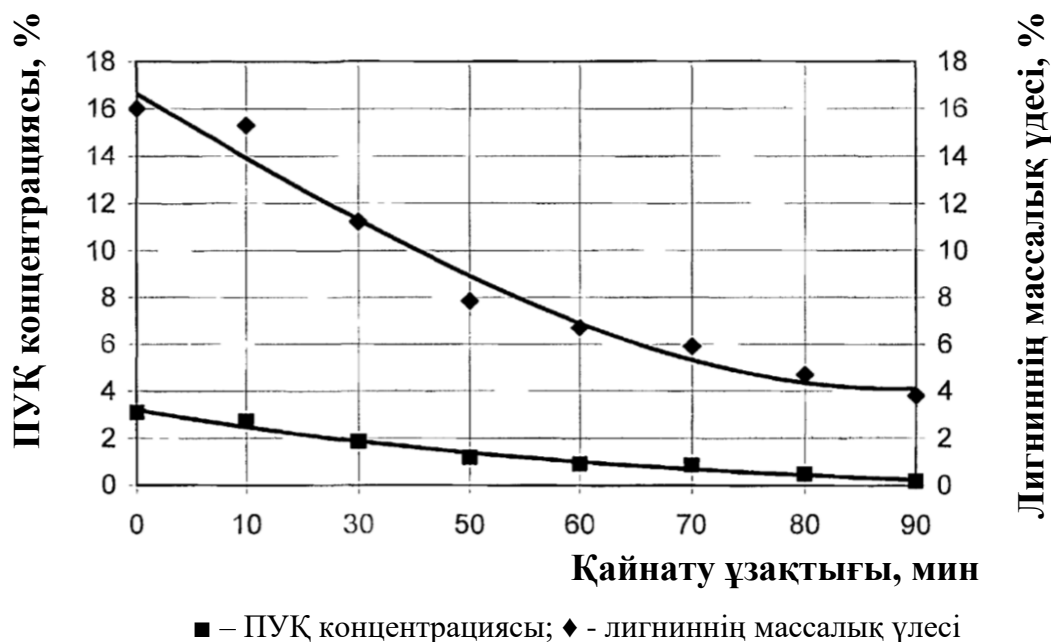
11-кестеден ПУҚ тұтынудың артуымен лигнинді жою және гемицеллюлоздарды жартылай еріту әсерінен целлюлозаның өнімділігі төмендейді. Қайнату үрдісін жүргізу үшін 0,8 г/г шығыны қабылданған. Таңдалған тұтынуды ескере, уақыт бойынша ПУҚ шығындарын талдау жүргізілді (31-сурет).



31 Сурет – ПУҚ концентрациясының үрдіс ұзақтығына тәуелділігі

31-суретте температура 90 °С дейін өсетін кезеңде ПУҚ-тың негізгі бөлігін (63%) тұтыну көзделген.

ПУҚ концентрациясының тәуелділігі және лигниннің массалық үлесі изотермиялық режимде пісіру ұзақтығында 32-суретте көрсетілген.



32 Сурет – ПУҚ шығыны мен лигниннің массалық үлесінің қайнату ұзақтығына тәуелділігі

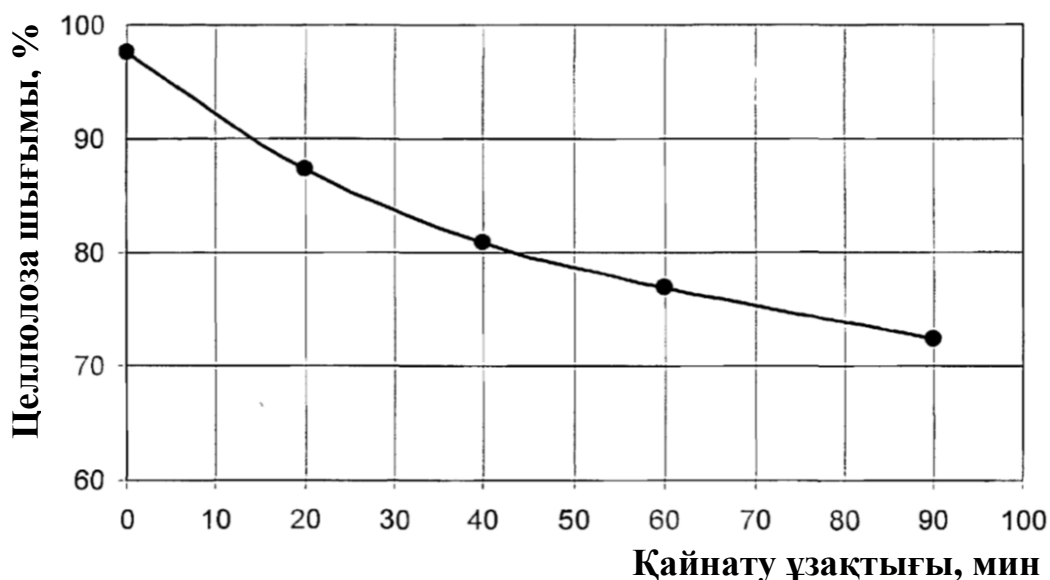
32-суреттен ПУҚ мақсатты түрде лигнокөмірсутек кешенімен әрекеттесе отырып, толықтай қайнату үрдісінде біртіндеп жұмсалатынын көрінеді. Қамыс қайнату кезіндегі ПУҚ шығыны мен лигнинді жою

0,97...0,98 аппроксимация коэффициенттерімен екінші ретті полиномиальды теңдеулермен сипатталады:

$$C_{\text{нук}} = 3,9 - 0,8\tau + 0,0249\tau^2 + 0,0031\tau^3$$

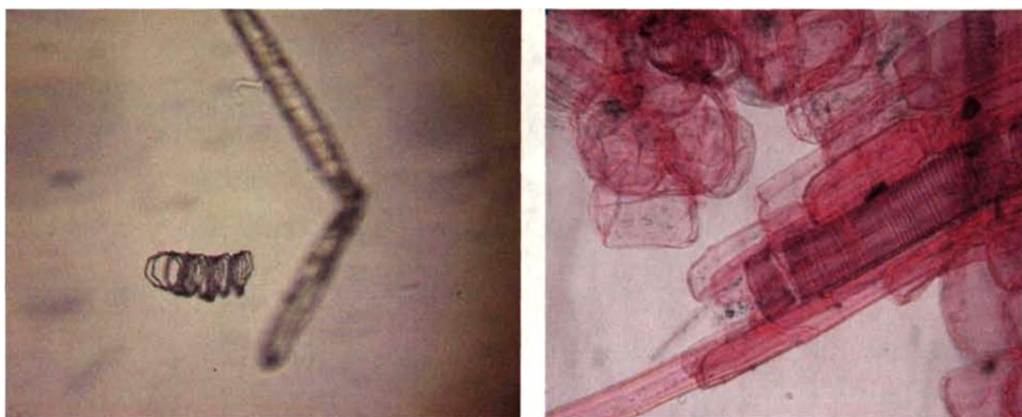
$$C_{\text{л}} = 19,3 - 2,6\tau + 0,0748\tau^2 - 0,02\tau^3$$

Қамысты қайнату процесінде лигнинді жоюдың кинетикалық есептері бірінші реттік реакция теңдеуі арқылы жүзеге асырылды. Пісіру компонентінің шығынын өзгерту жылдамдық константасы бойынша жүреді: ерітіндідегі лигнин концентрациясының өзгеруі ПУҚ- $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ шығындарына жақын жылдамдықпен жүреді. ПУҚ-тың таңдалған жұмсалуда алдын-ала өңделген қамысты делигнификациялау үрдісі зерттелді (33-сурет).



33 Сурет – Техникалық целлюлозаның шығымының қайнату ұзақтығына тәуелділігі

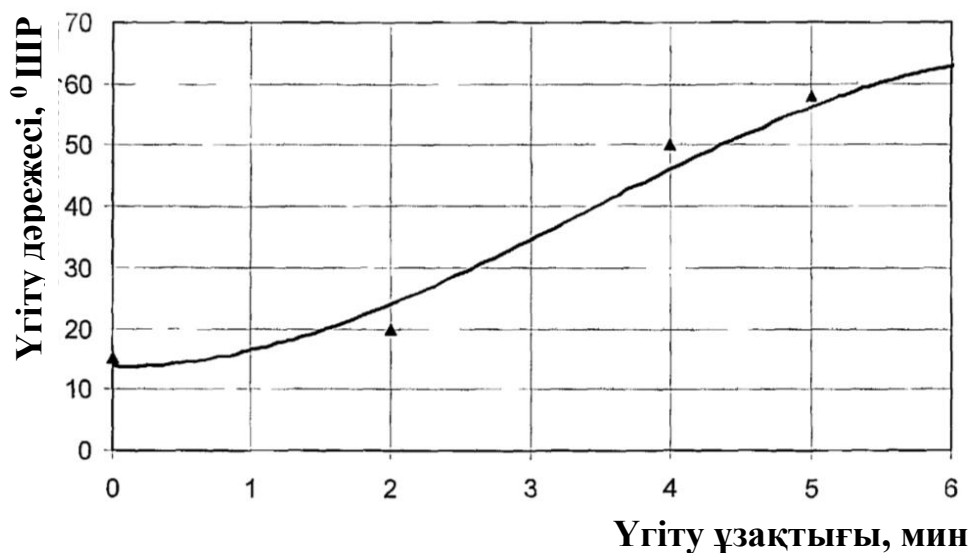
33-суреттен делигнификация үдерісін үш кезеңге бөлуге болады: бастауыш, қарқынды және қалдық. Барлық кезеңдерде, лигнинді жоюдан басқа, көмірсутекті бөліктің бұзылуы орын алады. Бірінші кезеңде лигнинді алып тастаумен бірге, суды шығаратын заттардың бұзылуы орын алады, бұл 31-суретте келтірілген деректермен расталады. Пісіруді аяқтаған кезде қалдық лигниннің құрамы 3,8% -ды құрайды, техникалық целлюлоза шығару 56,4% құрайды. Осылайша, органоглобирленген тағам дайындау барысында, лигниннің 75% шикізаттың жалпы көлемінен алынып тасталады. Миоскопиялық зерттеу кезінде (34-сурет) қамыс тұқымдық целлюлоза бас талшықтардан және торлы тамырдан тұрады, паренхималы жасушалар, спиральды ыдыстар, сондай-ақ сақиналы ыдыстар да кездеседі.



34 Сурет – Қамыстан жасалған целлюлозаның анатомиялық элементтерінің микросуреттері ($\times 300$)

Физикалық-механикалық сипаттамаларын бағалау үшін қамыстан жасалған техникалық целлюлозаны 60 ± 2 ° ШР дәрежесіне дейін үгітеді. Үгіту динамикасы 33-суретте көрсетілген. 33-суретте қамыстан жасалған целлюлоза бар материал 5 минутта қажетті ұнтақтау дәрежесіне жететінін көруге болады. Осылайша үгітілген техникалық целлюлозадан массасы 1 м^2 $75,0 \pm 2$ г құймалар жасалды. Алынған құймалардың фзмко-маханикалық көрсеткіштері анықталған. Нәтижелері 12-кестеде келтірілген.

12-кестеден көріп отырғанымыздай, қамыстан жасалған целлюлоза кейбір жағынан қылқан жапырақты ағаштан ағартылған сульфат целлюлозынан асып түсетіні анық, бұл оны қағаз және картон өндіруге арналған композиция ретінде ұсынуға мүмкіндік береді.



35 Сурет – Үгіту дәрежесінің ұзақтығына тәуелділігі

12 Кесте – Целлюлозаның физикалық және беріктік қасиеттері (үгітілу дәрежесі 59° ШР, массасы 1 м² - 75 г)

Көрсеткіштің атауы	Техникалық целлюлоза	
	қамыстан	ГОСТ 9571 б-ша
Тығыздығы, г/см ³	0,76	-
Үзілу ұзындығы, м	10500	9000
Кедергі	320	-
- жыртуға, мН	480	-
- қысуға, кПа	80,0	-
Созуға беріктік шегі, кгс/см ²	3,2	-
Созу кезіндегі ұзаруы, %	6,9	5,5...7,0
Су сорындысын суық экстрагирлеу рН	92,0	90,0

Жоғары беріктік көрсеткіштерімен қатар, қамыстан алынған техникалық целлюлоза ағартылған және мақта сульфитті целлюлоздар үшін бірдей көрсеткіштермен салыстырғанда жоғары сіңіру және сорбциялық қасиеттермен сипатталады (13-кесте).

13 Кесте – Қамыстан алынған целлюлозаның физико-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Техникалық целлюлоза			
	Қамыстан		сульфитті	мақталық
	бастапқы 18° ШР	үгітілген 60° ШР	бастапқы 17° ШР	-
Адсорбциялық қабілеті, мг/г	48,6	62,3	20,9	42,0
Йод бойынша сорбциялық қабілеті, %	57,7	92,0	41,5	45,0
α-целлюлозаның целлюлозадағы массалық үлесі, %	70,3		87	98
NaOH ерітіндісіндегі ісіну (17,5%),%	500	600	550	500
Су сақтау, %	150	210	220	250
Капиллярлы сіңіру, мм	-	15	-	-
Бір жақты сулаудағы сіңірімділік, г/м ²	-	100	-	-
Криссталдылық дәрежесі, %	45,0	45,0	63,0	68,0

13-кестеден қамыстан алынған целлюлозаның сіңіргіш және сорбциялық қасиеттерінде, әсіресе ұнтақталғаннан кейін, ағартылған және мақта сульфитінің целлюлозасынан айтарлықтай асып кететінін көруге

болады. Осындай қайнату тәсілінде гемицеллюлозды кешеннің сақталуымен байланысты α -целлюлозаның төменгі мөлшері.

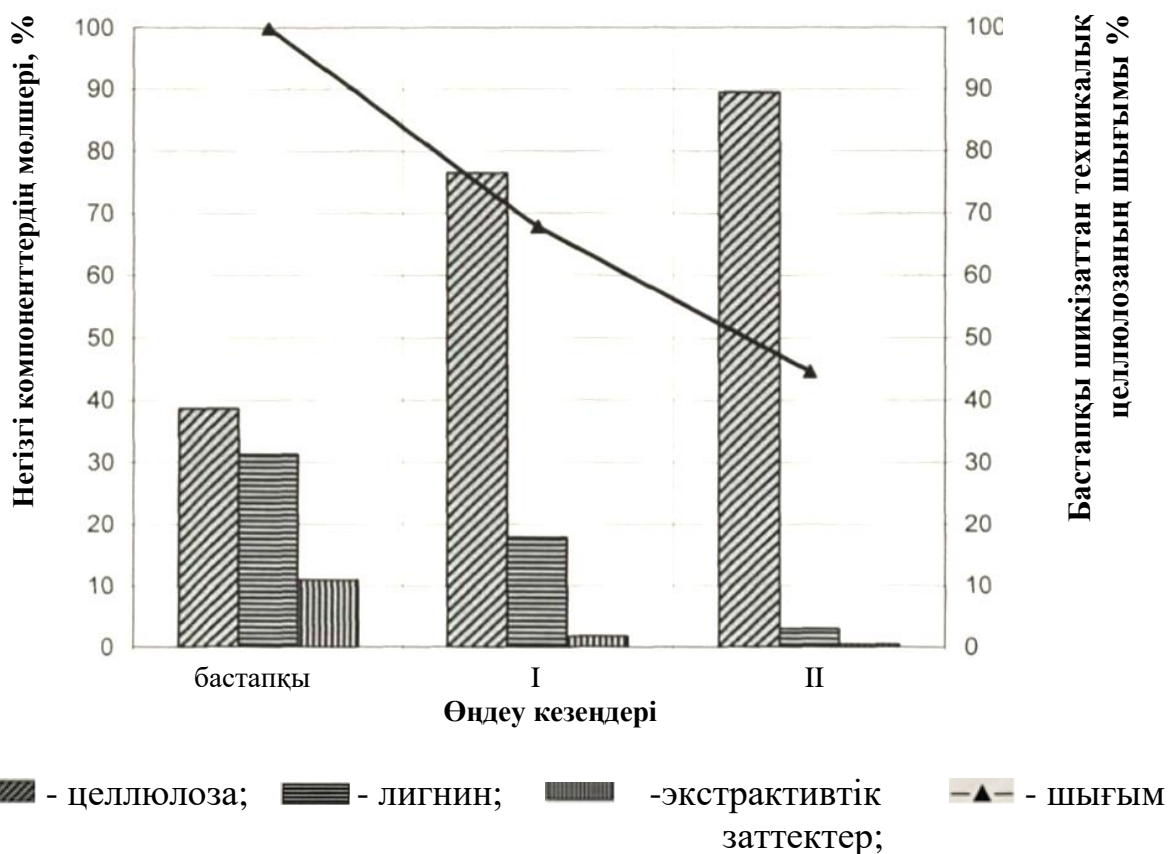
Алынған нәтижелерді ескере отырып, қамыстан жасалған целлюлоза санитарлық-гигиеналық және медициналық мақсаттағы өнімдер үшін де, жоғары берікті қағаз түрлерін өндіру үшін композиттік элемент ретінде де қолданыла алады.

3.2.4 Күріш қауызы

Күріш қауызы басқа бір жылдық өсімдіктерден ерекшеленеді, құрамында минералды компоненттердің көп мөлшері бар (14-кесте), оның ішінде 80 ... 95% кремний диоксиді. Өсіп келе жатқан күріш дақылдарының ерекшеліктеріне байланысты осындай бірегей химиялық құрамы. Су басқан өріс жағдайында дамыған жағдайда, күріш тамыры топырақтан оттегін ала алмайды, бірақ оны жапырақтар арқылы алады, сондықтан топырақ күріш тамырларының таралу аймағында тотығады. Мұндай жағдайларда, топырақтан алынған заттарды өсімдік оңай сіңіреді. Күріш өсетін жерлерде көп мөлшерде кездесетін кремний, тамырларға еніп, негізінен әуе ағзаларына шоғырланады. Органосольвентті пісіру кезінде кремнезем целлюлозалық материалда қалады, нәтижесінде күл мөлшері жоғарылайды, ақтығы азаяды және оны жою тек ағартқыш кезеңде мүмкін болады [47, 63, 67]. Сонымен қатар, күріш түйірінен алынған кремний диоксиді парфюмерлік, фармацевтикалық және бояу және лак өнеркәсібінде қолданылуы мүмкін екендігі белгілі [51].

Кремний диоксидін алу үшін күріш түйіршіктеріне 1н. натрий гидроксиді ерітіндісімен 60 минут 90 °С температурада өндейді [42]. Кремний диоксидін алдын-ала шығару минералды компоненттердің сандық шығарылуын және лигнин мен минералды толықтай жоюмен целлюлоза құрамын жоғарылатуды қамтамасыз етеді (34-сурет). Минералды компоненттерді күріш қопсытқышынан шығарғаннан кейін, ол пісірілген. ПУҚ тұтыну диапазоны бір уақытта 0,7 ... 1,0 г / г дейін болды. Нәтижелері 14-кестеде келтірілген.

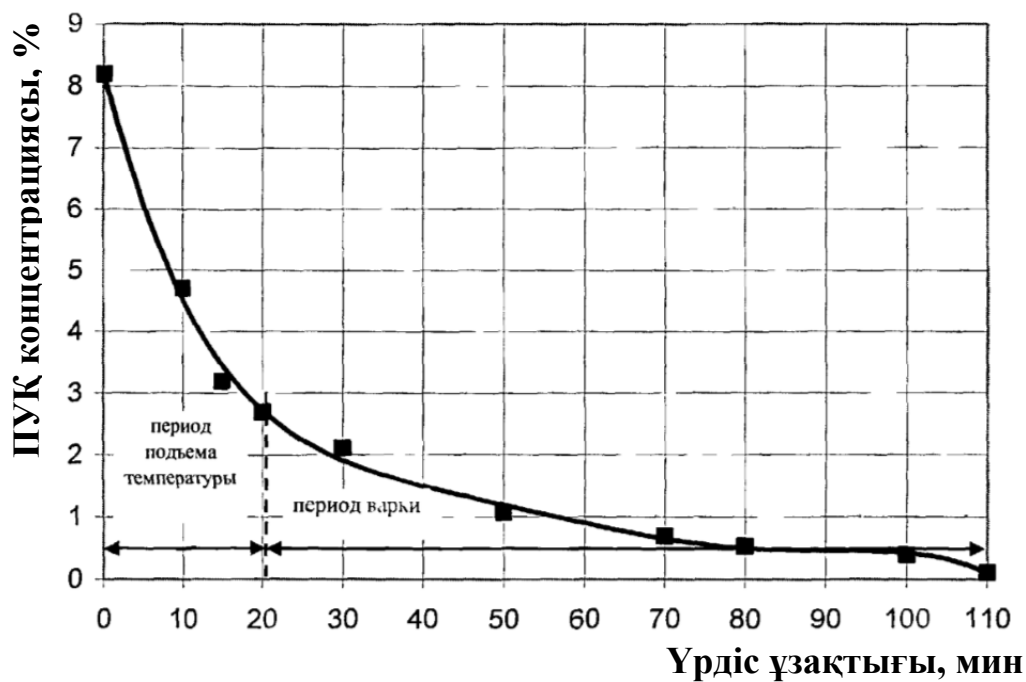
Температураның жоғарылауы кезінде қышқылдың негізгі бөлігі тұтынылады (67 %). Бұл күріштің қышқылының күрделі анатомиялық құрылымымен және лигниннің локализациясының тереңдігінен туындауы мүмкін. Пісіру процесінде делигнификация үрдісіндегі пекоксидтік қосылыстар жұмсалуы мен пісіру ұзақтығы арасындағы қатынас орнатылды. Кремнийі алып тасталынған күріш қауызын қайнату ұзақтығына байланысты ПУҚ шығыны мен лигнинді жоюдың өзгеруі 36-суретте көрсетілген.



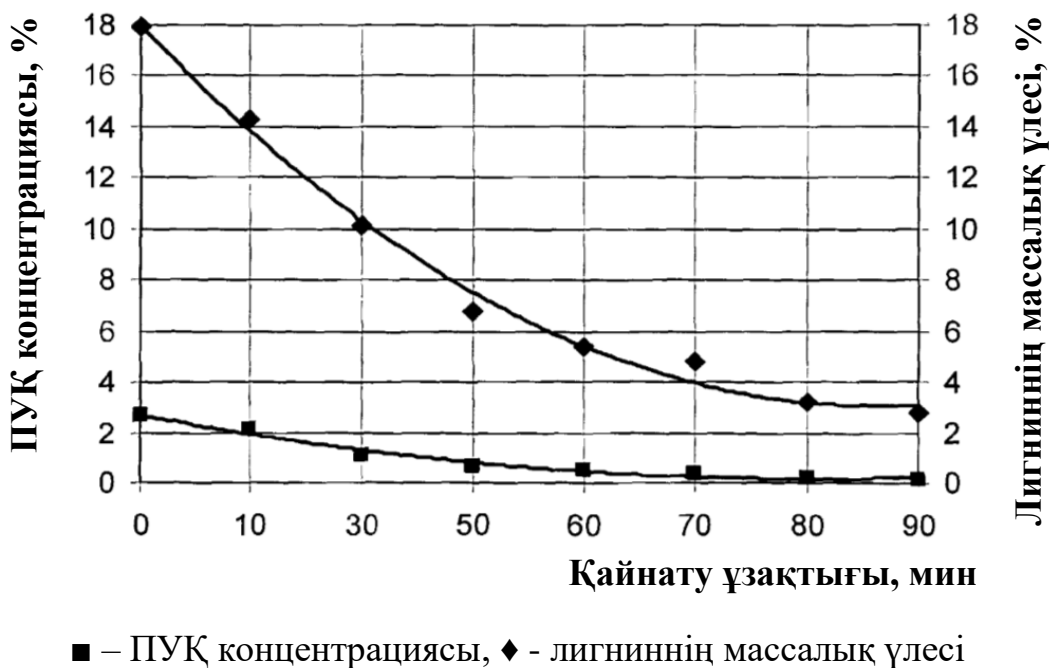
36 Сурет – Өңдеуге дейінгі және кейінгі негізгі компоненттердің мөлшері

14 Кесте – ПУҚ шығынының техникалық целлюлозаның қасиеттері мен шығымына әсері

ПУҚ шығыны, г/г а.қ.ш.-тан	Техникалық целлюлоза шығымы, %		Лигнин, %	Ақтығы, %
	от загружаемого на варку	от исходного		
0,7	73,2	47,0	4,5	72,0
0,8	69,5	44,6	3,0	79,5
0,9	64,5	41,4	3,0	80,0
1,0	60,2	38,6	2,8	82,0



37 Сурет – ПУҚ концентрациясының үрдіс ұзақтығына тәуелділігі



38 Сурет – ПУҚ шығыны мен лигниннің массалық үлесінің қайнату ұзақтығына тәуелділігі

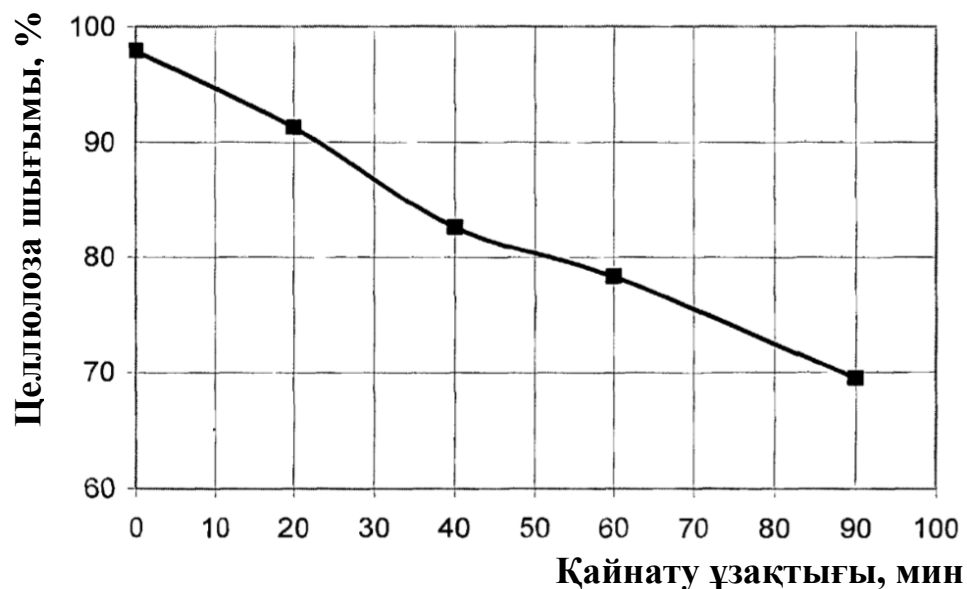
Күріш қауызын қайнату кезіндегі ПУҚ шығыны мен лигнинді жою 0,97...0,98 аппроксимация коэффициенттерімен екінші ретті полиномиальды теңдеулермен сипатталады:

$$C_{\text{пук}} = 3,6 - 0,97\tau + 0,07\tau^2$$

$$C_{\text{л}} = 22,8 - 5,2\tau + 0,34\tau^2$$

Делигнификация үдерісінің кинетикалық параметрлері бірінші ретті реакция теңдеуімен анықталады. Ерітіндідегі лигнин концентрациясын пісіруге және өзгертуге арналған ПУҚ тұтынуы $1,9 \cdot 10^{-4}$, с^{-1} деңгейінде болады.

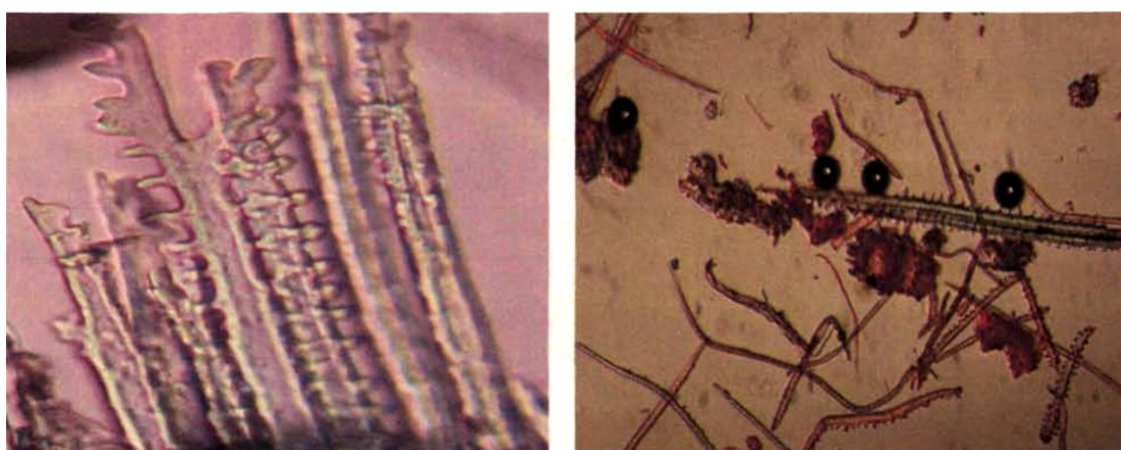
Пісіру кезінде техникалық целлюлоза мен пісірудің ұзақтығы арасындағы қатынас орнатылды (39 Сурет).



39 Сурет – Техникалық целлюлоза шығымының қайнату ұзақтығына қатынасы

39-суретте лигнинді алу көмірсутекті бөлігін дерлік сақтап қалу арқылы іріктеледі.

40-суретте күріш түйіршіктерінен алынған целлюлозаның анатомиялық элементтерін микроскопиялық зерттеу нәтижелері келтірілген.

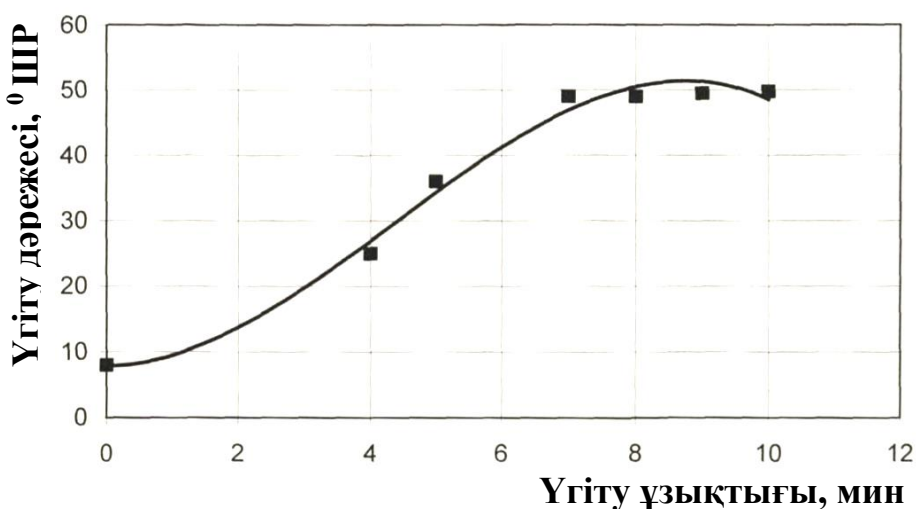


40 Сурет – Күріш қауызынан жасалған целлюлозаның анатомиялық элементтері

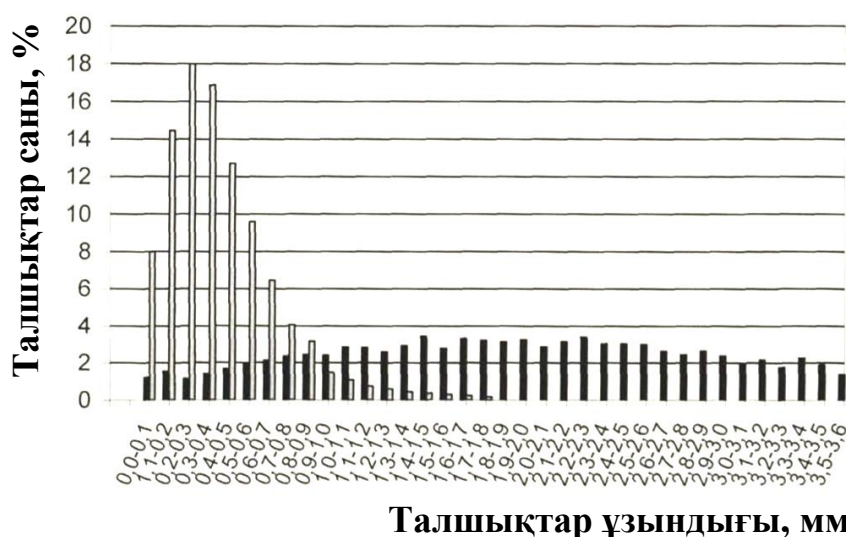
40-суретте күріштің қауызынан шыққан техникалық целлюлоза талшықты сипаттағы тін және эпидермиялық жасушадан тұрады. Дайындаудан кейін, жөкемен талшықтары бастапқы құрылымын сақтайды және бір-бірімен байланыстырылғандығын, басқатырғышқа ұқсас екендігін атап өткен жөн.

Күріш қауызының техникалық целлюлозасын үгіту кезінде ұнтақтау деңгейінің жоғарылауы тек алғашқы 5 минутта болады. Әрі қарай үгіту тегістеу деңгейінің жоғарылауына әкелмейді (41-сурет). Мұны целлюлозаның қысқа талшықтан тұратынымен түсіндіруге болады (42-сурет).

Талшықты материалды талшықтардың ұзындығы бойынша күріштің қауызымен салыстыру үшін санитарлық-гигиеналық өнімдердің талшықты-сіңіргіш негізі (бір рет пайдаланылатын нәресте аяқ-киімі) қарастырылады.



41 Сурет – Үгіту дәрежесінің ұзақтығына тәуелділігі



■ – сіңіруші негізден целлюлоза; □ – күріш қауызынан целлюлоза

42 Сурет – Күріш қауызынан және сіңіруші негізден жасалған целлюлоза талшықтарын ұзындықтары бойынша орналастыру

42-суретте талшық ұзындығы бойымен сіңіретін негізден целлюлоза талшықтарының таралуы біркелкі болатындығын көрсетеді, бұл талшықтардың алдын-ала сұрыпталғандығын көрсетеді. Күріштің қауызынан алынған целлюлоза талшығының диаграммасы барынша айқын, бұл талшықтардың ұзындығы 0,1...1,0 мм болатындығын көрсетеді. Демек, күріш қауызы целлюлозасы негізінен қысқа талшықтан тұрады. Кішкентай талшықты құрылымына байланысты күріш қауызынан алынған целлюлоза төменгі берік сипаттамаларға ие (15-кесте).

15 Кесте – Целлюлозаның физикалық және беріктік көрсеткіштері (үгіту дәрежесі 49° ШР, массасы 1 м² - 80 г)

Көрсеткіштің атауы	Техническая целлюлоза из шелухи риса
Тығыздығы, г/см ³	0,67
Үзілу ұзындығы, м	850
Кедергі	99,0
- жыртуға, мН	50,0
- қысуға, кПа	6,0
Созуға беріктік шегі, кгс/см ²	1,3
Созу кезіндегі ұзаруы, %	6,9
Ақтығы, %	89,6

Бірақ күріш қауызынан жасалған техникалық целлюлоза жоғарғы сіңірімділік, сорбциялық қасиеттерімен, сондай-ақ сульфитті ағартылған және тапшы мақталы целлюлозамен салыстырғанда ісінуге қабілеттілігімен ерекшеленеді (15 Кесте).

16-кестеден күріштің қауызынан жасалған целлюлоза абсорбция мен суды сіңірудің жоғары жылдамдығымен ерекшеленеді, өйткені күріш сабаны сияқты күріш қауызы да көптеген аморфты аймақтармен сипатталады.

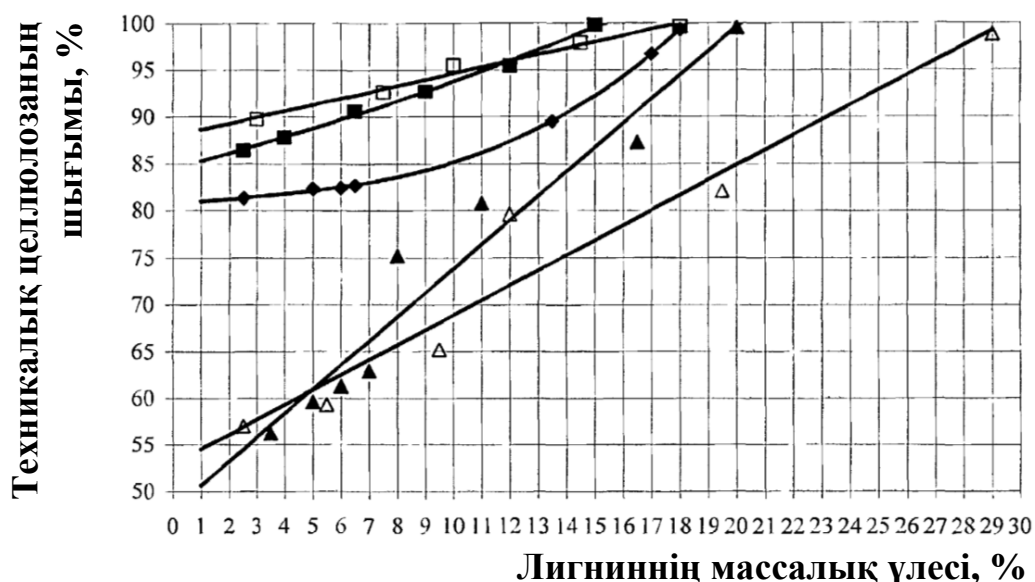
Алынған өнімді әртүрлі мақсаттарға арналған сіңіргіш материалдарды өндіруге ұсынуға болады. Сонымен қатар, күріштің қауызынан алынған целлюлозаның жоғары сорбциялық қабілеті бар, сондықтан фармацевтикалық және медициналық салаларда сорбент ретінде пайдалануға жарамды.

16 Кесте – Күріш қауызынан алынған целлюлозаның физико-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Техникалық целлюлоза			
	Күріш қабығынан		сульфитті	мақталық
	бастапқы 8° ШР	үгітілген 49° ШР	бастапқы 18° ШР	-
Адсорбциялық қабілеті, мг/г	48,0	95,0	20,9	42,0
Йод бойынша сорбциялық қабілеті, %	64,2	77,7	41,5	45,0
α -целлюлозаның целлюлозадағы массалық үлесі, %	79,3		90	98
NaOH ерітіндісіндегі ісіну (17,5%), %	500	900	550	500
Су сақтау, %	200	500	220	250
Капиллярлы сіңіру, мм	-	27	-	-
Бір жақты сулаудағы сіңірімділік, г/м ²	-	150	-	-
Криссталдылық дәрежесі, %	25,0	25,0	63,0	68,0

3.3 Зерттеліп отырған шикізаттарды қайнату нәтижелерін салыстырмалы түрде талдау

Талдау жасау үшін целлюлозаның шығымы мен лигниннің массалық үлесі арасында байланыс орнатылған. Көрсеткіштен 43-суретте көрсетілген.



■ – күріш сабаны; □ – күріш қауызы; ▲ - қамыс; ◆ - қарасора кенепшөп.

43 Сурет – Техникалық целлюлоза және лигниннің массалық үлесі арасындағы қатынас

Ең жоғары кірістілік лигнинді тиімді түрде алып тастайтын күріш сабаны және қауызымен сипатталады. Күріш сабаны және қауызына арналған дәнекерлеу коэффициенті тұрақты тиісінше $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ және $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ болып табылады. Алғашқы пісіру кезеңінде қамыс делигнификациялау кезінде лигнинді жою ғана емес, сонымен қатар кірістің азаюы байқалады. Қалдық делигнификациялау сатысында, тек лигнин көмірсулар бөлігін бұзбай жойылады. Лигнинді кетіру жылдамдығы тұрақты $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ болды. Бұл пісіру құрамының жоғары селективтілігін көрсетеді, ол лигниннің тотығу-тотықсыздануына әкеледі және оны еритін күйге аударуға ықпал етеді.

Қарасора кенепшөп делигнификациялау процесі көмірсулардың бөлігінің жойылуымен қатар жүреді, бұл судың құрамында көптеген заттардың болуына байланысты. Қарасора кенепшөп лигнинді алу жылдамдығы тұрақты $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ болып табылады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеулер нәтижелері бойынша келесідей қорытынды жасауға болады:

1. Бір жылдық өсімдіктердің қалдықтарынан ПУҚ негізіндегі композициямен сатылы сілтілі-органосольвентті әдіспен целлюлоза алу үрдісі зерттелді.

2. Композицияда делигнификациялайтын реагент рөлін ПУҚ атқаратыны, ал делигнификация үрдісі бірінші ретті реакция теңдеуімен көрсетілетіні анықталды.

3. Қосымша құрамдас бөліктердің алдын ала алып тасталынуы қайнатуға кететін ПУҚ мөлшерін азайтатыны анықталды.

4. Сабан мен қабықтың делигнификациялану жылдамдығы бастапқы шикізаттың морфологиялық және анатомиялық құрылымына байланысты.

5. Талшықты жартылай дайын өнім алу үшін ең тиімді шикізат қарасора кенепшөп екендігі анықталды. Оның анатомиялық құрылымы мен химиялық құрамының арқасында оны өңдеуге композицияның минималды мөлшері қолданылады - 0,3...0,5 г/г (ПУҚ-қа қайта есептегенде).

6. Күріш қауызы мен сабанына шығын – 0,4 және 0,8 г/г құраса, сәйкесінше қамыс үшін – 0,8 г/г. Бұл шикізаттан талшықты жартылай фабрикаттарды алудың экономикалық мүмкіндігі қалдықтарды терең өңдеуде және кремний диоксиді мен бояулар өндірісінде айқын көрінеді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Волокносодержащее сырье солома, содержание целлюлозы, химический состав растительного сырья [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://straw-house.ru/voloknosoderzhaschee-syre-soloma-s>.
- 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 Cellulose science and technology [Text] / Wertz, Jean-Luc [et al.] – Lausanna: EPFL press, 2010. – 364 p.
- 6 Митрофанов А.С. Митрофанова К.С. Овес. [Текст] / А.С. Митрофанов К.С. Митрофанова. -М.: Колос, 1972. - 74 с.
- 7 Кулев И.Г. Производство соломенной массы. [Текст] / И.Г. Кулев. М.-Л.: Гослестехиздат, 1933.-48 с.
- 8 Москалева В.Е. Диагностические признаки недревесных растительных и химических волокон [Текст] / В.Е. Москалева З.Е. Брянцева Е.В.Гончаров и др. - М.: Лесная пром-сть, 1981. - 120 с.
- 9 Шарков В.И. Количественный химический анализ растительного сырья [Текст] / В.И. Шарков и др. — М.: Лесная пром-сть, 1976. - 72 с.
- 10 Дербенцев Ф.Ф. Использование тростника в целлюлознобумажной промышленности [Текст] / Ф.Ф. Дербенцев, П.Б. ХейфецПолисская // Бумажная промышленность Т.33, 1959. - №5. - С.14-15.
- 11 Никитин В.М. О составе рисовой соломы Северной Кореи [Текст] / В.М. Никитин, Ким Ха Дин. // Бумажная промышленность Т.33, 1958. — №5. — С.15-16.
- 12 Шарков В.И. Химия гемицеллюлоз [Текст] / В.И. Шарков, Н.И. Куйбина. - М.: Лесная пром-сть, 1972. - 440 с.
- 13 Способ получения целлюлозосодержащего материала [Текст]: пат. 2257437 Рос. Федерация: МПК D 21 C 3/02 / А.В. Вураско, Б.Н. Дриккер – № 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 Евстигнеев Э.И. Химия древесины: Текст лекций [Текст] / Э.И. Евстигнеев. - СПб: СПбЛТА, 2001. - 92 с.
- 17 Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст]: Учебник для вузов. / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. — СПб: СПбЛТА, 1999. -628 с.

18 Сергиенко В.И. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи [Текст] / В.И. Сергиенко, Л.А. Земнухова, А.Г. Егоров, Е.Д. Шкорина, Н.С. Василюк // Российский химический журнал, том XLVIII, 2004. - №3. - С. 112-122.

19 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.

20 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.

21 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

22 Козьмина Е. П. Рис и его качество [Текст] / Е. П. Козьмина. - М.: 1976.-400 с.

23 Земнухова Л. А. Получение аморфного кремнезема из шелухи и соломы новых сортов риса [Текст] / Л. А Земнухова, Г. А. Федорищева, А. Г. Егоров, В. А. Ковалевская, А. Г. Ладатко //Аграрная наука, 2005. - № 3. -С. 13-15.

24 Колзунова Л. Г. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса [Текст] / Л. Г Колзунова, Л. А. Земнухова, Г. А. Федорищева, Л. Н. Куриленко, Сергиенко В. И. // Журнал прикладной химии, 2000. - Т. 73. – Вып. 10.

25 Рубин Б.А. Физиология сельскохозяйственных растений [Текст] / Б.А. Рубин. // Моск. ун-т, Физиология кукурузы и риса. — 1969 - Т.V.

26 Алексеева Е.С. Генетика, селекция и семеноводство гречихи [Текст] / Е.С. Алексеева, З.П. Паушева. – 2-е изд. перераб. и доп. - Киев: Выща. шк.: Головное изд-во, 1988. - 208 с.

27 Дудкин М.С. Воздействие азотной кислоты на полисахариды пленок оболочек зерна [Текст] / М.С. Дудкин, Н.С. Скорнякова, Н.Г. Шкантова // Журнал прикладной химии, 1961. - № 10. - С. 2320-2327.

28 Дудкин М.С. Строение арабoglукуронооксила на плодовых оболочек *Fagopyrum Gaertn* [Текст] / М.С. Дудкин, С.А. Озолина // Химия природных соединений, 1976. - № 4. - С. 417-419.

29 Hautala, M., Pasila, A., Pirila, J. Use of hemp and flax in composite manufacture: a search for new production methods.//Appl. Sci. Manuf. 2004. – V.35. – P.11-16.

30 [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]

31 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.

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

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

34 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.

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

36 Интернет ресурс [bi.http://www.pgpb.ru/svetgrad/2006/12/kremny/html](http://www.pgpb.ru/svetgrad/2006/12/kremny/html)

37 Пат. 2237083 Российская Федерация, МПК7 С 10 L 5/44/. Топливное средство [Текст] / Шапиро В. И., Крюков О. А. №2 003105998/04; заявл. 04.03.2003; опубл. 27.09.2004.

38 Алейников И.Н. Энергоресурсосберегающая технология для производства биофлавоноидных красителей [Текст] / И.Н. Алейников, В.Н. Сергеев // Пищевая промышленность. - 1998 - № 8- С. 43.

39 Абдулин И.Ш. Активация сорбентов на основе рисовой лузги и шелухи гречихи высокочастотным разрядом пониженного давления [Текст] / И.Ш. Абдулин, М.Ф. Шаехов, В.В. Кудинов//Материаловедение, 2005.-№ 3. - С. 51-56.

40 Михайлов Б.Р. Гречка против нефтяного пятна. [Текст] / Б.Р. Михайлов // Изобретатель и рационализатор. - 2000. - № 2. - С. 10-11.

41 Земнухова Л.А. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса. [Текст] / Л.А. Земнухова, Г.А. Федорищева, А.Г. Егоров, В.И. Сергиенко // Журнал прикладной химии, 2005. - Т. 78. Вып.2. - С. 324 - 328.

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

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

44 Maghchiche A., Naouam 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 Вураско А.В. Получение и свойства окислительно-органосольвентной целлюлозы из недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, А.Р. Галимова (Минакова), Б.Н. Дрикер // Лесной вестник, 2008. - № 3. - С. 145-149.

48 Комплексная технология получения целлюлозных материалов из недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Е.А. Мозырева, А.Р. Галимова (Минакова), // 9 международная научн.-техн. конференция PAP-FOR 2006. «Актуальные проблемы и перспективы развития российской целлюлозно-бумажной промышленности» Спб Россия, 2006. - С. 13-14.

49 Тихонова Е.В. Получение целлюлозы при комплексной переработке соломы риса / Е.В. Тихонова, А.В. Вураско, А.Р. Галимова (Минакова), Б.Н. Дрикер // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России Материалы III всероссийской научно – технической конференции студентов и аспирантов, Екатеринбург, 2007. - С. 43-45.

50 Вураско А.В. Получение волокнистых полуфабрикатов при комплексной переработке соломы риса / А.В. Вураско, А.Р. Галимова (Минакова), Б.Н. Дрикер, Л.А. Земнухова, Г.А. Федорищева // Журнал Химия растительного сырья, 2007. -№3. - С. 47-53.

51 Плотникова Е.М. Получение целлюлозного материала при комплексной переработке рисовой соломы и шелухи / Е.М. Плотникова, А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Галимова (Минакова) // Сборник материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно- практической конференции и выставки студентов, аспирантов и молодых ученых, Екатеринбург, 2006.

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

53 Вураско А.В. Получение целлюлозы окислительно-органосольвентным способом при комплексной переработке однолетних растений / А.В. Вураско, А.Р. Галимова (Минакова), Б.Н. Дрикер // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы III Всероссийской научной конференции, Книга I, Барнаул, 2007, С. 20-24.

54 Король П.В. Использование соломы в целлюлозобумажной промышленности. Використання соломи в целлюлозно-паперовш промисловості [Текст] / П.В. Король // Лю.ж. 1993. - № 2. - С. 39-41.

55 Гермер Э.И. Химизм делигнификации при органосольвентных варках / Э.И. Гермер // Лесной журнал-, 2003. - № 4. - С. 99-107.

56 Херирт Г. Исследования в области органосольвентной варки / Г. Херирт, Е. Пай // Матер. Научно - технич. конф. RAFFOR 4-6 октября СПб., 1993. - 28 с.

57 Вураско А.В. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса // Химия растительного сырья. – 2007. – № 2. – С. 21-25.

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

59 Способ получения полуцеллюлозы: 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.

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

61 Тан Лонг. Предупреждение загрязнения окружающей среды при обработке черного щелока от варки рисовой соломы // Pulp and Paper International. 1986. №6. С. 58–59

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

63 Патент №2353626. Способ получения волокнистой целлюлозы из целлюлозосодержащего волокна. Автор(ы): Прусов А.Н., Еремин С.В., Захаров А.Г., Воронько О.В., Прусова С.М., Михеев В.Г.

64 С.Barba et al. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulosees (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis // Cellulose. - 9. - 2002. - P.319-326

65 Патент №2353626. Способ получения волокнистой целлюлозы из целлюлозосодержащего волокна. Автор(ы): Прусов А.Н., Еремин С.В., Захаров А.Г., Воронько О.В., Прусова С.М., Михеев В.Г.

66 Патент №2448118. Способ получения целлюлозы из недревесного растительного сырья с содержанием нативной целлюлозы не более 50% и способ получения из нее карбоксиметилцеллюлозы. Автор(ы): Обрезкова М.В., Сысолятин С.В., Золотухин В.Н., Будаева В.В., Сакович Г.В.

67 Патент №2418122. Способ получения целлюлозы из соломы риса. Автор(ы): Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Мертин Э.В., Галимова А.Р., Чистякова К.Н.

Отчет подоби́я



Университет:	Satbayev University
Название:	Техникалық целлюлоза ағаш емес өсімдік шикізатынан алу үшін сатылы сілтілі органосольвенттік әдісін әзірлеу
Автор:	Мырзабекова Назым Ерланқызы
Координатор:	Жанар Ибраева
Дата отчета:	2019-05-30 09:23:16
Коэффициент подоби́я № 1: ?	0,2%
Коэффициент подоби́я № 2: ?	0,0%
Длина фразы для коэффициента подоби́я № 2: ?	25
Количество слов:	11 585
Число знаков:	92 738
Адреса пропущенные при проверке:	
Количество завершенных проверок: ?	95



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 28

>>

Самые длинные фрагменты, определенные, как подоби́ные

РЕЦЕНЗИЯ

Мырзабекова Назым Ерланқызының магистрлік диссертациясына.

6M072200 – Полиграфия

тақырыбы: «Техникалық целлюлоза ағаш емес өсімдік шикізатынан алу үшін сатылы сілтілі органосольвенттік әдісін әзірлеу»

Орындалды:

а) графикалық бөлімде _____ сурет

б) түсіндірме жазба _____ бетте

ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУЛЕР

Мырзабекова Н. диссертациялық зерттеуі ағаш емес өсімдік шикізатынан (қарасора, күріш қауызы, қамыс) целлюлозалық материал алу технологиясын әзірлеуге арналған.

Ескерту ретінде отандық зерттеушілердің жұмыстарына сілтемелер жеткіліксіз болғандығын атап өтуге болады. Сонымен қатар, аздаған стилистикалық және грамматикалық кемшіліктер бар.

Жұмысты бағалау

Мызабекова Н.Е. диссертациялық зерттеуі қазақстандық ағаш емес өсімдік шикізатынан экологиялық зиянсыз органосольвентті әдіспен техникалық целлюлоза алу мәселесіне арналған. Қазақстан Республикасының целлюлозды-қағаздық және химиялық өнеркәсібі үшін карбоксиметилцеллблоса мен сорбенттер алуға қолданылатын импорттық қымбат мақта мен сүректі алмастыру шикізат қорын кеңейтудегі маңызды сұрақ болып табылды. Өзектілігі, практикалық маңыздылығы, орындалған зерттеулер көлемі бойынша жұмыс зерттеудің осы түріне қойылатын талаптарға сәйкес келеді.

Магистрант Мырзабекова Н. 6M072200 – 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.

**ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ
ШКІРІ**

Мырзабекова Назым Ерланқызының

магистрлік диссертациясына

6M072200 – Полиграфия

Тақырыбы: «Техникалық целлюлоза ағаш емес өсімдік шикізатынан алу үшін сатылы сілтілі органосольвенттік әдісін әзірлеу»

Мырзабекова Н.Е. диссертациялық зерттеуі қазақстандық ағаш емес өсімдік шикізатынан техникалық целлюлоза алудың экологиялық зияны жоқ органосольвентті әдісіп әзірлеу актуалды мәселесіне арналған.

Қазақстан Республикасының целлюлозды-қағаз және химиялық өндірісіне карбоксиметилцеллюлоза мен сорбенттер алуда қолданылатын қымбат импорттық мақта мен сүректі алмастыру шикізат базасын кеңейтудің маңызды сұрағы болып табылады.

Ауыл шаруашылығының жетекші саласы дәнді дақылдарды өсіру болып саналатын біздің мемлекетімізде әлі күнге дейін кең қолданысқа ие бола алмай отырған ауыл шаруашылығының қалдықтарын бұл сұрақты шешуге қолдануға болады және қолдану керек.

Магистрант алдына қойған міндеттердің барлығын орындаған, яғни, бір жылдық өсімдіктердің қалдықтарынан ПУҚ негізіндегі композициямен сатылы сілтілі-органосольвентті әдіспен целлюлоза алу үрдісі зерттелді; композицияда делигнификациялайтын реагент рөлін ПУҚ атқаратыны, оның қайнатудағы шығыны қосымша элементтердің шығуына байланысты азаятыны анықталды; сабан мен қабықтың делигнификациялану жылдамдығы бастапқы шикізаттың морфологиялық және анатомиялық құрылымына байланысты; органосольвентті әдісте өсімдік шикізатының делигнификациялану заңдылықтары анықталды.

Жұмысты орындау барысында Мырзабекова Н. жоғарғы теориялық дайындық, мақсатына талпынушылық, ғылыми зерттеу тақырыбын, қолданылатын әдістерді және тәжірибелік жұмыстарды өткізуге база таңдауда дербестік көрсетті.

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

Магистрант Мырзабекова Н. 6M072200 – 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» 05 2019 ж.