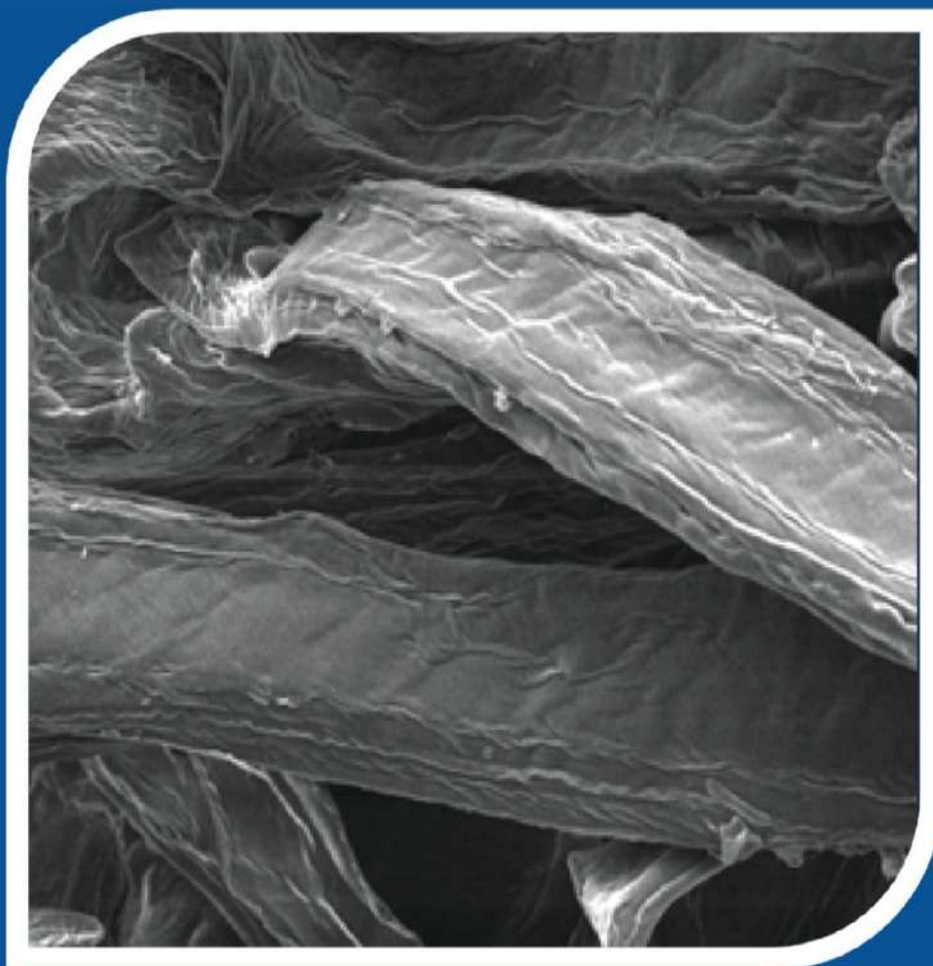


**МАТЕРИАЛЫ
ИЗ НЕТРАДИЦИОННЫХ
ВИДОВ ВОЛОКОН:
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ,
СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ
ПРИМЕНЕНИЯ**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Уральский государственный лесотехнический университет»
(УГЛТУ)

**МАТЕРИАЛЫ
ИЗ НЕТРАДИЦИОННЫХ
ВИДОВ ВОЛОКОН:
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ,
СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ
ПРИМЕНЕНИЯ**

Монография

Екатеринбург
2020

УДК 676.16-417
ББК 35.772.4
М34

Рецензенты:

кафедра технологии бумаги и картона Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна; зав. кафедрой д-р техн. наук, профессор А. С. Смолин;

Петров Л. А., д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник ФГБОУ ВО «Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского» УрНЦ РАН

Авторы:

Смирнова Е. Г., Лоцманова Е. М., Журавлева Н. М., Резник А. С.,
Вураско А. В., Дрикер Б. Н., Минакова А. Р., Симонова Е. И.,
Сиваков В. П., Первова И. Г., Маслакова Т. И., Казаков Я. В.,
Севастьянова Ю. В., Коптяев В. В., Дернова Е. В., Канарский А. В.,
Дулькин Д. А., Щербак Н. В., Дубовый В. К.

М34 **Материалы из нетрадиционных видов волокон : технологии получения, свойства, перспективы применения** : монография / Под ред. А. В. Вураско ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский государственный лесотехнический университет. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2020. – 252 с. : цв. ил.

ISBN 978-5-94984-723-7

Рассмотрен широкий спектр нетрадиционных видов волокон органической и неорганической природы и материалов из них, дан анализ их применения в медицинской, фармацевтической, целлюлозно-бумажной, упаковочной и оборонной промышленности, а также при экспрессном анализе потенциально токсичных веществ и мониторинге качества объектов окружающей среды. Монография предназначена для специалистов в области получения, переработки и применения волокон различной природы, для всех форм обучения (бакалавр, магистр, аспирант) в вузах по направлениям «Химическая технология», «Техносферная безопасность», «Технологии полиграфического и упаковочного производства».

Монография может быть полезна слушателям ФПК, а также исследователям в области создания новых материалов на основе природных и синтетических волокон с широким диапазоном практического использования.

Издается по решению редакционно-издательского совета Уральского государственного лесотехнического университета.

УДК 676.16-417
ББК 35.772.4

ISBN 978-5-94984-723-7

© ФГБОУ ВО «Уральский государственный
лесотехнический университет», 2020
© Коллектив авторов, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
1. Применение бактериальной целлюлозы в композиции специальных видов бумаги	7
1.1. Бумагообразующие свойства бактериальной целлюлозы	7
1.2. Исследование микроструктурных и микрохимических свойств бактериальной целлюлозы	11
1.3. Исследование устойчивости к старению бумаги из бактериальной целлюлозы	14
1.4. Влияние добавок бактериальной целлюлозы на свойства и стабильность бумаги в процессе старения	16
1.5. Применение бактериальной целлюлозы в композиции бумажной массы для механизированной реставрации документов на бумаге	24
1.6. Применение бактериальной целлюлозы в композиции электроизоляционной бумаги	28
1.7. Применение микрокристаллической целлюлозы, полученной из БЦ, для улучшения характеристик электроизоляционной бумаги	39
2. Свойства и применение технической целлюлозы из соломы и шелухи злаковых культур, полученной окислительно-органо-сольвентным способом	45
2.1. Морфологическое строение и химический состав соломы и шелухи злаковых культур	45
2.1.1. Общие сведения	45
2.1.2. Морфологическое строение культуры риса	48
2.1.3. Морфологическое строение культуры овса	49
2.1.4. Морфологическое строение культуры гречихи	51
2.1.5. Компонентный состав недревесного растительного сырья ...	52
2.2. Общие сведения о проведении окислительно-органо-сольвентных варок с предварительной щелочной обработкой недревесного растительного сырья	57
2.2.1. Проведение щелочной обработки растительного сырья	57
2.2.2. Проведение окислительно-органо-сольвентных варок волокнистого материала	59
2.2.3. Определение константы скорости реакции разложения пероксидных соединений	63
2.3. Получение технической целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом с предварительной щелочной обработкой соломы крупяных злаков	64
2.3.1. Получение технической целлюлозы из соломы риса	64
2.3.2. Получение технической целлюлозы из соломы овса	72
2.3.3. Получение технической целлюлозы из соломы гречихи	77
2.3.4. Физические и химические свойства целлюлозы из соломы ...	82

2.4.	Получение технической целлюлозы окислительно-органосольвентным способом с предварительной щелочной обработкой шелухи злаковых культур	93
2.4.1.	Получение технической целлюлозы из шелухи риса	93
2.4.2.	Получение технической целлюлозы из шелухи овса	98
2.4.3.	Получение технической целлюлозы из шелухи гречихи	107
2.4.4.	Физические и химические свойства целлюлозы из шелухи ...	111
2.5.	Совершенствование технологии получения целлюлозы окислительно-органосольвентным способом из недревесного растительного сырья	120
2.6.	Разработка твердофазных аналитических систем с применением матриц на основе технической целлюлозы ...	135
2.6.1.	Исследование закономерностей адсорбции на целлюлозную матрицу формазановых реагентов	137
2.6.2.	Исследование и разработка твердофазных реактивных индикаторных систем на основе целлюлозосодержащих матриц	151
3.	Использование рисовой шелухи при получении волокнистого полуфабриката для тарного картона	160
3.1.	Строение культуры риса	160
3.2.	Рисовая шелуха как сырье для производства полезной продукции	161
3.3.	Бумагообразующие свойства волокон из однолетних растений	164
3.4.	Обоснование технологических режимов получения ПЦ из отходов производства риса	175
3.5.	Исследование бумагообразующих свойств натронной ПЦ из рисовой шелухи	183
3.6.	Исследование свойств лабораторного флютинга на основе композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ из рисовой шелухи	187
4.	Материалы из базальтовых и стеклянных волокон	195
4.1.	Нетканые бумажные материалы. Область применения	196
4.2.	Штапельные волокна	203
4.3.	Геометрические размеры и фракционный состав стекловолокнистого сырья	207
4.4.	Технологические особенности получения нетканых бумажных материалов	226
	Библиографический список	230

ПРЕДИСЛОВИЕ

Применение природных (растительного и животного происхождения) волокон освоено человеком 10...12 тыс. лет тому назад и продолжается до настоящего времени. В истории получения волокон рассматривают три поколения использования их в жизнедеятельности человека. Во время первой промышленной революции, в середине XIX века, учеными-химиками разработано первое поколение химических волокон (гидратцеллюлозных – медно-аммиачных и вискозных). Возникновение второго поколения искусственных волокон (гидратцеллюлозных – лиоцелл), синтетических (полиамидные, полиэфирные, акриловые, поливинилхлоридные, поливинилспиртовые, полипропиленовые) относят к последней четверти XX века. Третье поколение химических волокон называют высокоэффективными. Их разработка началась с конца XX века. Разработаны волокна синтетические (ароматические пара- и метаполиамиды, полиэтиленовые с высокой молекулярной массой, полибензоксазольные, полибензимидазольные, углеродные), неорганические (керамические) и новые виды стеклянных волокон.

Основной признак волокна – это отношение поперечного сечения волокна к его длине (1:100 и выше). Важными характеристиками являются физико-химические и физико-механические свойства, полифункциональность.

В монографии рассмотрены все поколения волокон – природные (недревесные, биологические) и синтетические (штапельные стеклянные и базальтовые). Материалы, изготовленные из этих волокон, получены по бумажным технологиям, т. е. в лабораторной практике на листоотливных машинах, в производственной – на бумагоделательных машинах различных конструкций.

Монография подготовлена коллективом авторов и состоит из четырех глав. Первая глава посвящена применению бактериальной целлюлозы в композиции специальных видов бумаги. Глава написана Смирновой Е. Г., докт. техн. наук Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского университета промышленных технологий и дизайна, Лоцмановой Е. М., ведущим научным сотрудником Федерального центра консервации библиотечных фондов Российской национальной библиотеки, Журавлевой Н. М., канд. техн. наук Высшей школы высоковольтной энергетики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого и Резником А. С., канд. техн. наук Высшей школы высоковольтной энергетики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

Вторая глава «Свойства и применение технической целлюлозы из соломы и шелухи злаковых культур, полученной окислительно-органосольвентным способом» подготовлена специалистами Уральского государственного лесотехнического университета Вураско А. В., д-р техн. наук, Дрикером Б. Н., д-р техн. наук, Минаковой А. Р., канд. техн. наук, Симоновой Е. И., канд. техн. наук, Сиваковым В. П., д-р техн. наук, Первой И. Г., д-р хим. наук, Маслаковой Т. И., канд. техн. наук и Казаковым Я. В., д-р техн. наук Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова.

В третьей главе «Использование рисовой шелухи при получении волокнистого полуфабриката для тарного картона» изложены результаты исследований специалистов Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова кандидатов техн. наук Севастьяновой Ю. В., Коптяева В. В., Дерновой Е. В. и докторов техн. наук Дулькина Д. А. и Канарского А. В., профессора кафедры биотехнологии Казанского национального исследовательского технологического университета.

Четвертая глава содержит результаты научных разработок исследователей Щербак Н. В., канд. техн. наук (Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова) и Дубового В. К., д-р техн. наук (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна).

Монография может быть полезна специалистам, занимающимся технологиями целлюлозно-бумажного производства, химикам, занимающимся синтезом органических и синтетических полимеров и волокон из них, биохимикам, создателям штаммов для синтеза бактериальной целлюлозы и ее применения, аналитикам для мониторинга качества объектов окружающей среды при экспрессном анализе потенциально токсичных веществ, а также инженерно-техническим и научным работникам бумажной и упаковочной индустрии для разработки новых материалов и изделий с широким диапазоном практического использования.

1. Применение бактериальной целлюлозы в композиции специальных видов бумаги

В настоящее время биотехнологи работают с разными видами наноцеллюлозы: NFC (нанофибриллярная целлюлоза), NCC (нанокристаллическая целлюлоза), BC (БЦ – бактериальная целлюлоза) и др. Количество исследований и статей, посвященных бактериальной наноцеллюлозе, увеличивается в геометрической прогрессии. Интерес именно к этому виду производства огромный, особенно в Европе. Бактериальная наноцеллюлоза привлекательна тем, что не содержит целый ряд компонентов в отличие от наноцеллюлозы из растительного сырья [1].

Очевидно, что в перспективе БЦ будет востребована в целлюлозно-бумажной промышленности, где её особая структура и свойства дают большой потенциал для повышения прочности и барьерных свойств бумаги и картона [2] – [4]. Однако стоимость производства такого материала сегодня примерно в 50 раз выше, чем производства растительной целлюлозы, а промышленное производство бактериальной целлюлозы все еще ограничено рядом проблем: поиском более продуктивных штаммов бактерий, способов удешевления и оптимизации питательных сред. Экономическим и экологическим преимуществом производства БЦ являются новые технологии, которые используют отходы пищевой и целлюлозно-бумажной промышленности в качестве источника культуральной среды.

1.1. Бумагообразующие свойства бактериальной целлюлозы

Бактериальная целлюлоза представляет собой биоматериал, обладающий уникальными свойствами, такими, как высокие химическая чистота, механическая прочность и абсорбционная способность, а также инертность и нетоксичность, биосовместимость со многими материалами, биофункциональность и гипоаллергенность [5].

В наших исследованиях использовалась бактериальная целлюлоза, синтезированная отечественным штаммом *Komagataeibacter xylinus* (ранее *Gluconacetobacter xylinus*, *Acetobacter xylinum*) в Институте высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург). Штамм *Komagataeibacter xylinus* относится к группе аэробных, грамм-отрицательных бактерий и является наиболее изученным с точки зрения биотехнологии; БЦ представляет собой гель-пленку толщиной 8 мм.

Степень полимеризации полученной бактериальной целлюлозы – 2500 ед., степень кристалличности – 85 % [6], [7].

Гель-пленку (кусочки размером 20 × 20 мм) распускали на волокна в лабораторном ролле при концентрации массы 0,2 % в течение 1 ч 40 мин. Затем в течение 20 мин проводили размол при слабой присадке ролла и в течение 1 мин – при более сильной присадке ролла. Измерить степень помола БЦ не представлялось возможным, так как стандартным методом определяют, так называемый, «мертвый помол» (100 °ШР) [8].

Бумагообразующие свойства БЦ оценивали по сравнению с сульфатной беленой хвойной целлюлозой марки ХБ-1 Архангельского ЦБК (ГОСТ 9571 – 89) со степенью помола 55 °ШР. Бактериальная наноцеллюлоза имела близкую к беленой сульфатной хвойной целлюлозе с длиной волокна 1,2 мм среднеарифметическую длину волокон (0,8 мм), отличалась более однородным фракционным составом и содержала преимущественно волокна длиной от 0,4 до 1,1 мм. Беленая сульфатная хвойная целлюлоза, как оказалось, содержала набор волокон в широком диапазоне по длине: от 0,4 мм до 2,2 мм.

Отлив образцов бумаги выполняли на листоотливном аппарате ЛА-2 по стандарту ISO 5269/1–79 при концентрации волокнистой суспензии 0,016 % на синтетической полиэфирной сетке № 24-26. Масса 1 м² отливки бумаги составляла 45 г/м. Ввиду высокой вододерживающей способности пленки БЦ следовало ожидать, что суспензия этой целлюлозы будет обладать низкой способностью к фильтрации. Обезвоживание бумаги при отливе проводили в два последовательных этапа: 1 этап – обезвоживание под воздействием силы тяжести столба суспензии (высота столба 280 мм); 2 этап – принудительное обезвоживание под воздействием вакуума (1,5 Па) в течение 5 мин.

При отливе образцов бумаги из волокон БЦ в описанных выше условиях был отмечен ряд характерных особенностей. Это прежде всего чрезвычайно длительное обезвоживание на сетке под воздействием силы тяжести столба суспензии – 5400 сек. Суспензия беленой сульфатной хвойной целлюлозы в этих же условиях обезвоживалась за 30 сек. Кроме того, во время обезвоживания суспензия БЦ расслаивалась с образованием тонкой уплотненной целлюлозной папки на поверхности сетки листоотливного аппарата и объемной рыхлой целлюлозной папки на поверхности суспензии (рис. 1.1).

Образование тонкой целлюлозной папки на поверхности сетки происходит очень быстро – в течение первых 2...3 сек фильтрации,

после чего обезвоживание суспензии БЦ резко затормаживается и приобретает чрезвычайно медленный характер. После обезвоживания под действием силы тяжести столба суспензии 1 г БЦ удерживал 89 г воды, а после обезвоживания под вакуумом – 29 г; 1 г размолотой беленой сульфатной хвойной целлюлозы удерживал в данных условиях 21 г и 12 г воды соответственно.

Продолжительность обезвоживания суспензии волокон БЦ в 180 раз превысила этот показатель для суспензии беленой сульфатной хвойной целлюлозы. Конечная удельная степень водоудержания после отлива образца бумаги из БЦ оказалась в 2,5 раза выше, чем у образца бумаги из беленой сульфатной хвойной целлюлозы. Влажность отливок после обезвоживания на сетке листоотливного аппарата для бумаги из БЦ оказалось равным 96,5 %, а для бумаги из беленой сульфатной хвойной целлюлозы – 91,4 %.

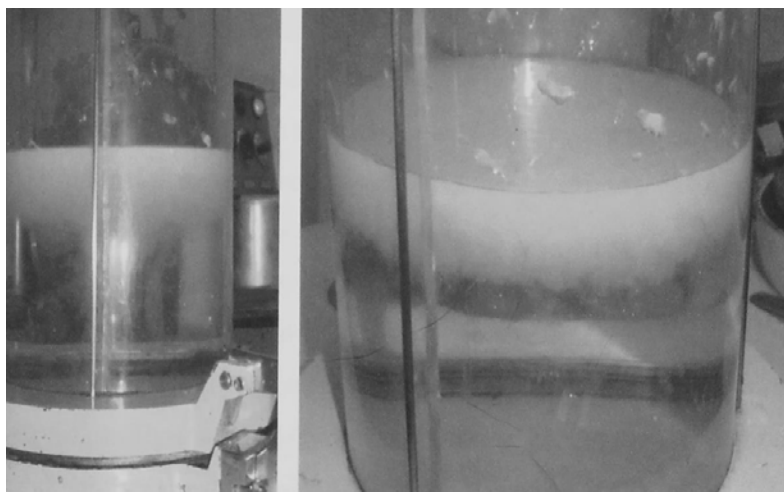


Рис. 1.1. Расслаивание суспензии бактериальной целлюлозы при отливе

Результаты выполненного исследования свидетельствуют о высокой степени гидратации волокон БЦ: молекулы трудно удаляемой воды находятся в порах, капиллярах и полостях волокон бактериальной целлюлозы.

Образованию целлюлозной папки на поверхности суспензии способствуют мелкие пузырьки воздуха, которые попадают в суспензию волокон БЦ при разбавлении водой и перемешивании перед отливом. Пузырьки прилипают к достаточно легким волокнам и в условиях практически стационарной системы (очень медленная фильтрация) поднимают их вверх и удерживают на поверхности, образуя «пенный», уплотняющийся во времени слой.

Для изучения взаимодействия волокон в суспензии помещенную в цилиндры БЦ разбавляли водой до концентрации от 0,05 % до 1,00 %, перемешивали и отстаивали в течение 1 ч. Для сравнения в этом же диапазоне концентраций готовили суспензии беленой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 55 °ШР. По окончании опыта определяли концентрацию волокон целлюлозы в суспензии, при которой начинается структурирование суспензии в результате коагуляционных контактов между волокнами. Так как волокна БЦ начинают взаимодействовать друг с другом при меньшей концентрации суспензии (0,1 %), чем волокна беленой сульфатной хвойной целлюлозы (0,5 %), можно ожидать, что при введении их в суспензию беленой сульфатной целлюлозы агрегация волокон наступит на более ранней стадии обезвоживания.

Для оценки обезвоживающей способности бумажной массы, содержащей в композиции БЦ и беленую сульфатную хвойную целлюлозу, определяли степень помола на аппарате СР-2. На рис. 1.2 приведена экспериментально полученная зависимость степени помола бумажной массы, состоящей из беленой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 45 °ШР и БЦ, вводимой в количестве от 2,5 % до 10 %, от массы а.с. беленой сульфатной хвойной целлюлозы.

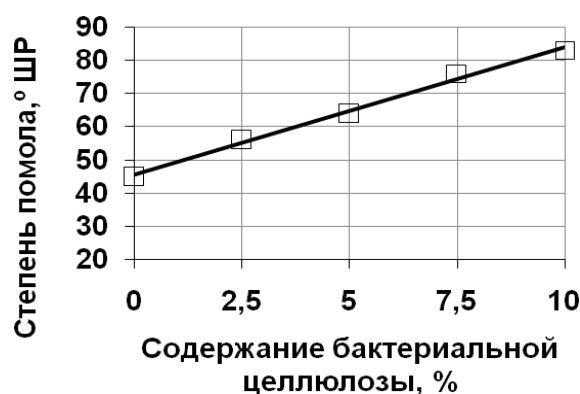


Рис. 1.2. Степень помола бумажной массы, состоящей из беленой сульфатной хвойной целлюлозы, размолотой до 45 ± 2 °ШР, с введением бактериальной целлюлозы

По мере увеличения количества вводимой БЦ обезвоживающая способность бумажной массы непрерывно и с постоянной скоростью понижается. Бумажная масса с содержанием 10 % БЦ имеет степень помола 84 °ШР, медленно обезвоживается на сетке, требует более высокой концентрации массы при отливе, а в условиях производства бумаги на бумагоделательной машине – мощных обезвоживающих элементов сеточного стола.

1.2. Исследование микроструктурных и микрохимических свойств бактериальной целлюлозы

Бактериальная целлюлоза наряду с особенностями бумагообразующих свойств обладает специфичными морфологическими признаками и различной окраской в зависимости от условий выращивания или переработки.

Микроскопические и микрохимические исследования выполняли в соответствии с ГОСТ 7500-85 на микроскопе Leika DM 2000, увеличение было обеспечено как оптической системой микроскопа, так и цифровой камерой, с использованием которой получены микрофотографии. Для окрашивания использовали реактив Херцберга (раствор хлор-цинк-йода), который применяется для определения групп, подгрупп и видов волокон. Объектами исследования были влажная гель-пленка БЦ и волокна БЦ в микропрепаратах, приготовленных из образцов бумаги, полученных на лабораторном листоотливном аппарате.

Как видно на рис. 1.3, поверхность гель-пленки в отраженном свете (косо падающие лучи) имеет складчатую структуру с микрошероховатостями. На микрофотографии в проходящем свете (рис. 1.4) видна слоистая структура из ориентированных элементов. На участках с большей толщиной пленки проявляется сине-фиолетовое окрашивание волокон БЦ, которое характерно в частности для древесной целлюлозы.

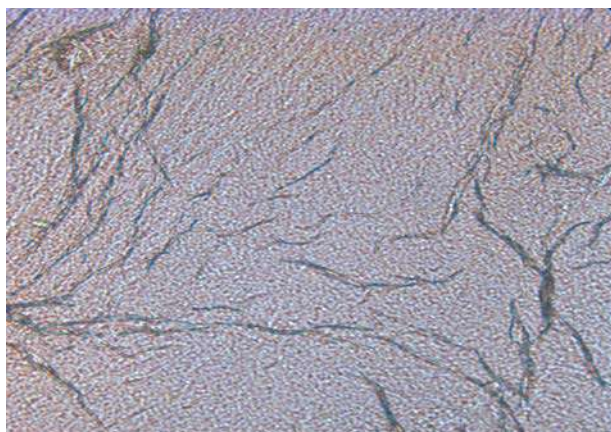


Рис. 1.3. Поверхность пленки бактериальной целлюлозы ($\times 400$)

Для получения суспензии БЦ применяли режим длительного фибриллирования и короткой рубки гель-пленки в ролле. Суспензия (рис. 1.5, а) состоит из волокон и большого количества фибрилл,

способствующих формированию сомкнутой структуры бумаги из БЦ. Хорошо видны тонкая стенка волокна и широкий канал, окончание волокна деформировано. Стенка состоит из звеньев, расположенных последовательно вдоль волокна. В средней части по длине этого же волокна (рис. 1.5, б) на стенке имеются поры.

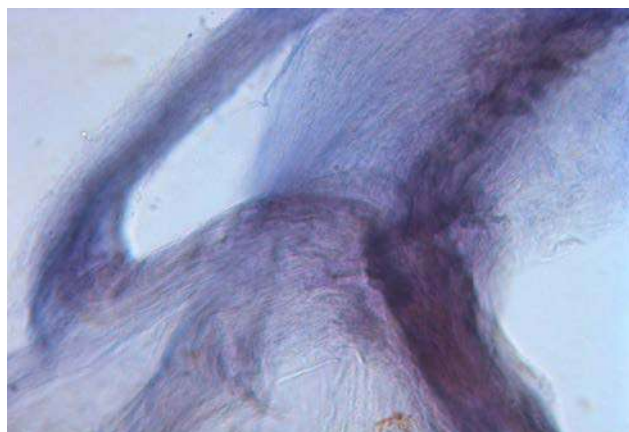
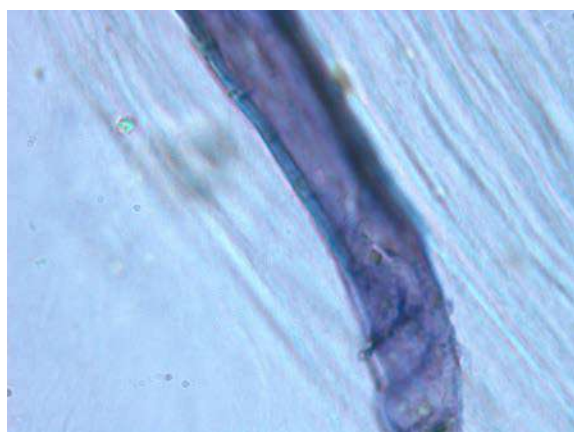
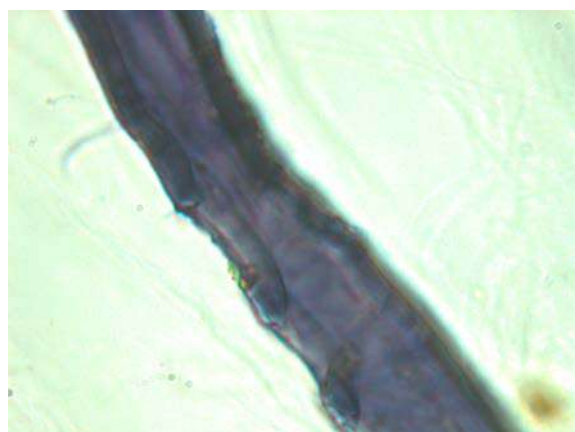


Рис. 1.4. Пленка бактериальной целлюлозы, окрашенная реактивом Херцберга, в проходящем свете ($\times 945$)



а



б

Рис. 1.5. Микропрепарат суспензии бактериальной целлюлозы ($\times 1260$):
а – окончание волокна, *б* – волокно с порами

Дальнейший анализ проводили с образцами бумаги, в композицию которой введена описанная суспензия БЦ. В микропрепаратах, окрашенных реактивом Херцберга, волокна БЦ имеют иную окраску, чем волокна сульфатной целлюлозы. Встречаются волокна полностью зеленого цвета (рис. 1.6, *а*) и с чередующейся зелено-желтой окраской (рис. 1.6, *б*). Возможно, что изменение окраски с сине-фиолетовой

на зелено-желтую связано с режимом сушки бумаги, так как в композиции бумаги не применялись никакие химические реактивы. На фотографиях хорошо видны поры как сквозные, так и глухие, напоминающие оконцевые поры древесной целлюлозы. Поры располагаются последовательно друг за другом. Окончание волокна (рис. 1.6, *в*) не имеет пор, далее располагаются поры, еще не сформированные (рис. 1.6, *г*), и только в основной части формируются поры прямоугольного сечения, причем участки стенки волокна в несколько раз меньше высоты пор.



а



б



в



г

Рис. 1.6. Структура бактериальной целлюлозы;
основная часть волокна:
а – $\times 400$, *б* – $\times 520$,
в – окончание волокна без пор ($\times 840$),
г – часть волокна с несформированными порами ($\times 1600$)

При большем увеличении хорошо видно своеобразное строение стенки волокна БЦ, на которой примерно на равном расстоянии располагаются участки, напоминающие усеченные конусы, а само волокно – стереоскопическую систему.

Таким образом, волокно БЦ представляет собой сетчатую структуру с большим количеством полостей (пор). В связи с такими морфологическими особенностями волокно способно содержать внутри большое количество воды, что объясняет его высокое влагосодержание.

1.3. Исследование устойчивости к старению бумаги из бактериальной целлюлозы

Из размолотой БЦ и сульфатной беленой хвойной целлюлозы были приготовлены образцы бумаги массой 45 г/м^2 . Определение показателей механической прочности бумаги, состоящей из БЦ, показало, что эта бумага обладает чрезвычайно высоким сопротивлением излому – в 30 раз большим, чем у бумаги, состоящей из беленой сульфатной хвойной целлюлозы (табл. 1.1) [8], [9].

Другие показатели механической прочности мало отличались от показателей бумаги, полученной из беленой сульфатной хвойной целлюлозы. В то же время бумага, полученная из БЦ, имеет значительно более низкие капиллярную впитываемость (в 5 раз меньше, чем у образца сравнения) и воздухопроницаемость (1700 с против 22 с).

Содержание карбонильных групп в образцах бумаги, определенное фотоколориметрическим методом по Саболюксу на спектрофотометре «Spescol-11» при длине волны 546 нм в кювете толщиной 10 мм, показало, что в бумаге, состоящей из БЦ, оно в 5 раз меньше, чем в бумаге из беленой сульфатной хвойной целлюлозы.

В результате искусственного тепло-влажного старения в течение 12 суток (ISO 56-30:1986 «Бумага, картон. Ускоренное старение. Часть 3. Обработка влажным теплом при температуре 80°C и относительной влажности 65 %») сопротивление излому у образца бумаги, содержащего 100 % БЦ, понизилось на 14 %, но при этом продолжало сохранять исключительно высокие значения этого показателя (13100 двойных перегибов). В этих же условиях бумага, полученная из 100 %-ной беленой сульфатной хвойной целлюлозы, уменьшила показатель сопротивления излому в 3 раза и практически исчерпала запас прочности по данному показателю. Бумага из БЦ также сохранила высокий резерв по воздухопроницаемости.

Таблица 1.1

**Физико-механические показатели бумаги
до и после искусственного старения**

Показатель	Бумага из 100 %-ной бактериальной целлюлозы			Бумага из 100 %-ной беленой сульфатной хвойной целлюлозы (55 ± 2 °ШР)		
	Продолжи- тельность старения, сутки		Изме- нение пока- зате- ля, %	Продолжи- тельность старения, сутки		Изме- нение пока- зате- ля, %
	0	12		0	12	
Разрушающее усилие, Н (расстояние между зажимами 100 мм)	43	48	+10	46	37	-20
Разрушающее усилие, Н (расстояние между зажимами 0 мм)	54	57	+5	53	43	-19
Сопротивление излому, ч.д.п.	15300	13100	-14	560	180	-68
Капиллярная впитываемость, мм	5	3	-40	26	25	-4
Воздухо- проницаемость, с	1700	1130	+34	22	16	+27
Содержание карбонильных групп, %	0,046	0,058	+26	0,25	0,32	+28
Показатель рН	6,7	6,6	-1	6,6	6,4	-3

Содержание карбонильных групп в обоих образцах бумаги после старения увеличивалось в процентном отношении примерно одинаково (26 % и 28 %), что свидетельствует о развитии процессов гидролитической и окислительной деструкции во время старения. При этом различия по содержанию карбонильных групп в исследованных образцах бумаги после старения сохранились на том же уровне, который отмечался до старения, т. е. в 5 раз ниже у бумаги, полученной из БЦ. Значения показателя рН, измеряемого контактным неразрушающим способом с помощью плоского электрода на поверхности бумаги в капле воды, были близкими для обоих образцов бумаги как до, так и после старения.

В целом, проведенные исследования позволяют заключить, что бумага, полученная из БЦ, – более долговечный материал, чем бумага, полученная из беленой сульфатной хвойной целлюлозы.

1.4. Влияние добавок бактериальной целлюлозы на свойства и стабильность бумаги в процессе старения

В дальнейших исследованиях в композицию бумаги вводили БЦ в количестве от 1 % до 6 % [10], [11]. Основу бумажной массы составляла беленая сульфатная хвойная целлюлоза со степенью помола (35 ± 2 , 45 ± 2 и 55 ± 2) °ШР. Образцы бумаги изготавливали массой $1 \text{ м}^2 - 45 \text{ г}$. Материалы исследования старения бумаги с добавкой БЦ приведены в табл. 1.2. Как видно из таблицы, замена в композиции бумаги всего 2 % белой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 35 °ШР на БЦ увеличивает показатель сопротивления излому на 100 двойных перегибов (почти на 30 %). При использовании в качестве основы хвойной целлюлозы со степенью помола 45 °ШР увеличение количества вводимой в бумажную массу БЦ до 6 % повысило сопротивление излому бумаги на 50 двойных перегибов (на 11 %), а целлюлозы со степенью помола 55 °ШР – на 90 двойных перегибов.

У исследованных образцов бумаги была определена когезионная способность по расслаиванию, которая характеризует прочность связи между волокнами, т. е. в направлении Z, перпендикулярном плоскости бумажного листа. Для определения когезионной способности по расслаиванию изготавливали два листа бумаги и до сушки накладывали их друг на друга. Между ними с одной стороны прокладывали полоску антиадгезионной сетки, которая разделяла их на соединенный и несоединенный сегменты. После сушки определяли когезионную способность с помощью универсальной разрывной машины «Hounsfield H25K-S» при скорости подвижного захвата 100 мм/мин (расстояние между зажимами 50 мм). Когезия листа бумаги может увеличиваться как за счет когезионной способности волокон, так и за счет увеличения их способности уплотняться во влажном состоянии. Фибриллирование волокон в процессе размола повышает их когезионную способность. Свойство волокон уплотняться во влажном состоянии, зависящее от их гибкости (пластичности) и упругости (эластичности), повышает площадь контакта между волокнами и создает условия для дополнительного образования водородных связей между ними.

Как показывают данные, приведенные в табл. 1.2, когезионная способность бумаги по расслаиванию увеличивается по мере повышения степени помола белой сульфатной хвойной целлюлозы от 35 °ШР до 55 °ШР с 56 до 66 г/15 мм. Введение в композицию бумаги

2 % БЦ дополнительно повышает когезионную способность бумаги примерно на 20 % независимо от степени помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы. Увеличение содержания БЦ до 6 % не приводит к дальнейшему росту когезионной способности бумаги. В целом, повышение степени помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы с 35 °ШР до 55 °ШР и введение в композицию 2 % БЦ позволяют увеличить когезионную способность бумаги суммарно почти в 1,5 раза (с 56 до 80 г/15 мм).

Таблица 1.2

Показатели бумаги, изготовленной из беленой сульфатной хвойной целлюлозы с различной степенью помола и введением разных количеств бактериальной целлюлозы

Показатель	Содержание бактериальной целлюлозы в композиции бумаги, %			
	0	2	4	6
Степень помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы 35 ± 2 °ШР				
Сопротивление излому, ч.д.п.	340	440	450	450
Когезионная способность, г/15 мм	56	65	64	64
Капиллярная впитываемость, мм	33	28	24	20
Поверхностная впитываемость, с	96	143	174	291
Воздухопроницаемость, с	7	15	21	42
Степень помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы 45 ± 2 °ШР				
Сопротивление излому, ч.д.п.	450	490	500	500
Когезионная способность, г/15 мм	59	72	70	68
Капиллярная впитываемость, мм	30	25	21	17
Поверхностная впитываемость, с	140	183	225	479
Воздухопроницаемость, с	13	26	51	84
Степень помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы 55 ± 2 °ШР				
Сопротивление излому, ч.д.п.	550	590	600	640
Когезионная способность, г/15 мм	66	80	82	82
Капиллярная впитываемость, мм	26	21	18	15
Поверхностная впитываемость, с	180	303	427	603
Воздухопроницаемость, с	23	56	126	159

Капиллярная и поверхностная впитываемость бумаги (см. табл. 1.2), состоящей только из беленой сульфатной хвойной целлюлозы, понижается по мере увеличения степени помола целлюлозы от 35 °ШР

до 55 °ШР в 1,3 и в 1,9 раза соответственно. Это подтверждает известное положение о том, что с увеличением степени помола бумажной массы в большей степени снижается впитывающая способность при полном погружении, чем впитываемость по капиллярному подъему. Присутствие БЦ в композиции бумаги уменьшает капиллярную и поверхностную впитываемость. Независимо от степени помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы, у всех образцов бумаги с содержанием в композиции 6 % БЦ капиллярная впитываемость понизилась в 1,7...1,8 раза, поверхностная впитываемость – в 3,0...3,5 раза по сравнению с образцами бумаги, изготовленными из 100 %-ной беленой сульфатной хвойной целлюлозы.

Снижение поверхностной впитываемости происходит как вследствие уменьшения капиллярной впитываемости, так и в результате потери способности волокон к набуханию (внешнему и внутреннему). Добавление БЦ в бумажную массу в количестве 2 % снижает воздухопроницаемость получаемой бумаги в 2 раза, в количестве 4 % – в 3...4 раза, в количестве 6 % – в 6...7 раз независимо от степени помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы (см. табл. 1.2).

Более низкие капиллярная впитываемость, поверхностная впитываемость и воздухопроницаемость при добавлении в композицию бумаги БЦ свидетельствуют об уплотнении структуры и возникновении дополнительных контактов между волокнами в бумаге.

На физико-механические свойства бумаги значительное влияние оказывает равномерность ее структуры. Степень однородности структуры бумаги, т.е. степень равномерности распределения в ней волокон, характеризует просвет бумаги. Для оценки просвета отливок бумаги использовали методику анализа, применяемую в Лаборатории кодикологических исследований и научно-технической экспертизы документов Отдела рукописей Российской национальной библиотеки. В основе данной методики лежит денситометрический анализ изображений объекта и его элементов, получаемых с помощью цифровой камеры и обработанных посредством пакета программ «Matisse». Фотографирование просвета исследуемых отливок выполняли цифровой камерой «MinoltaDiMAGEF300». Для этого отливки располагали на матовом стекле, под которым устанавливали источник света. Объекты фотографировали с использованием цветовой модели RGB (разрешение 72 точки/дюйм, глубина цвета 24, фокусное расстояние 23 мм (F/4,7), выдержка 1/90 с, скорость ISO: ISO – 160 – ISO – 200). Размер рисунка 1600 x 1200 точек. Особо контролировали оптические условия съемки с целью обеспечения их полной идентичности в рамках

каждой сравнительной серии. Обработку изображений проводили средствами пакета программ Adobe Photoshop 7,0. Равномерность просвета бумаги оценивали по коэффициенту изрезанности. Чем больше коэффициент изрезанности, тем меньшую равномерностью просвета имеет бумажный лист.

Как показано на рис. 1.7, величина коэффициента изрезанности при введении в композицию бумаги БЦ в количестве от 1 % до 4 % изменяется незначительно и практически не зависит от степени помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы. Увеличение количества вводимой БЦ до 6 % приводит к резкому росту данного коэффициента в 1,25 и 1,30 раза при степени помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы 45 °ШР и 55 °ШР соответственно.

Искусственное тепло-влажное старение образцов бумаги проводили в камере «Binder». Условия старения соблюдали такими же, как приведенные в параграфе 1.3.

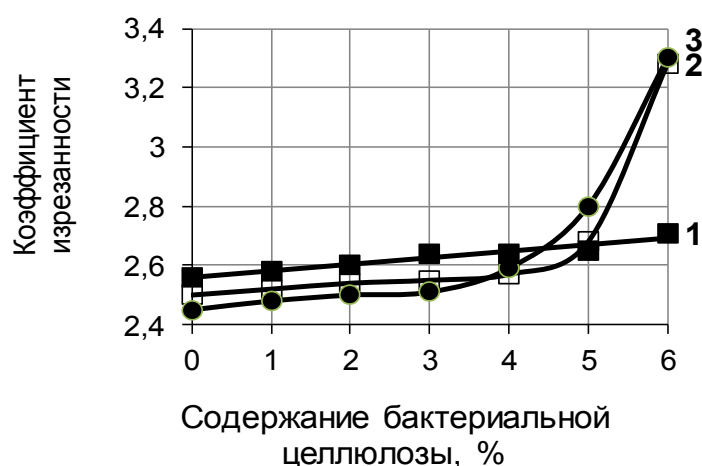


Рис. 1.7. Влияние содержания бактериальной целлюлозы на коэффициент изрезанности бумаги, изготовленной с применением беленой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 35 (1), 45 (2) и 55 (3) °ШР

Как видно из рис. 1.8, независимо от содержания БЦ сопротивление разрыву всех исследованных образцов бумаги в той или иной степени понижалось при старении.

В процессе старения композиционных образцов бумаги выявился ряд особенностей по воздействию на показатель когезионной способности количества вводимой БЦ. Введение в композицию бумаги от 2 % до 6 % БЦ, независимо от степени помола хвойной целлюлозы, повысило значение показателя когезионной способности по расслаиванию (рис. 1.9, б, в, г). В процессе старения композиционные образцы бумаги в большей (рис. 1.9, б) или меньшей (рис. 1.9, в, г) мере

сохраняют зависимость данного показателя от степени помола беле-
ной сульфатной хвойной целлюлозы.

Замена 2–4 % беленой сульфатной хвойной целлюлозы со степе-
нью помола 35 °ШР в композиции бумаги на БЦ привела к увеличе-
нию показателя сопротивления излому на 100 двойных перегибов
(см. табл. 1.2). При старении такая разница сохраняется в течение
9 суток.

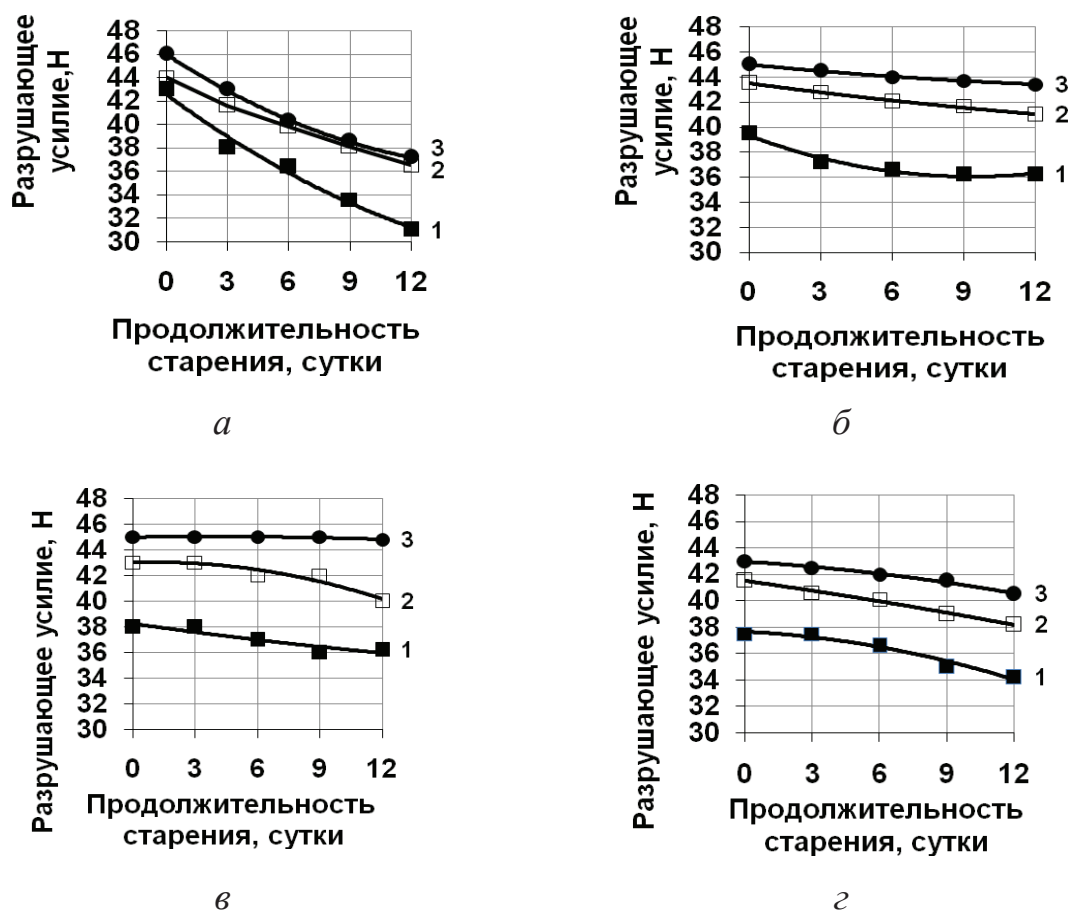
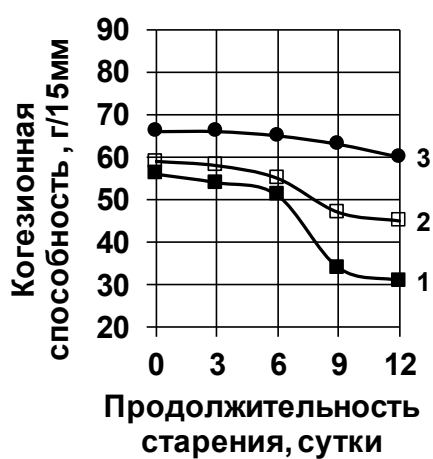
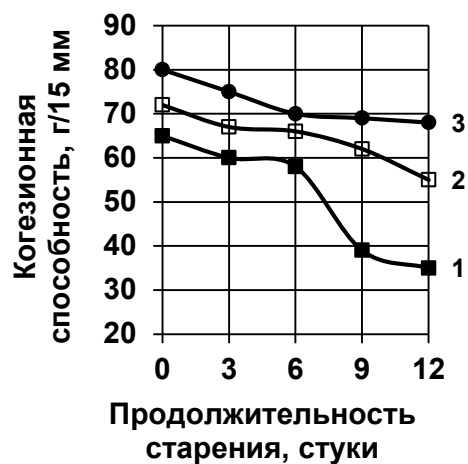


Рис. 1.8. Изменение прочности на разрыв при растяжении образцов бумаги, полученных из беленой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 35 (1), 45 (2) и 55 (3) °ШР, в зависимости от содержания бактериальной целлюлозы:
а – 0 % БЦ, б – 2 % БЦ, в – 4 % БЦ, г – 6 % БЦ и продолжительности старения

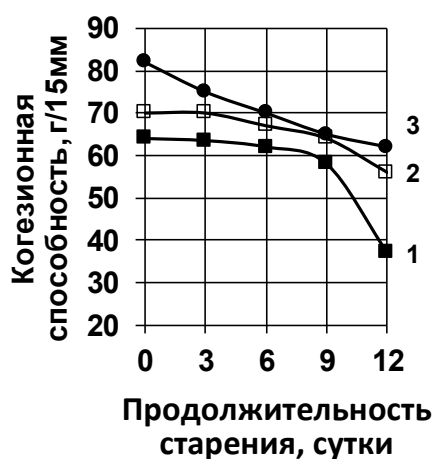
Повышение степени помола хвойной целлюлозы до 45 °ШР и 55 °ШР при введении в композицию бумаги такого же количества БЦ (рис. 1.10, б, в, кривые 2 и 3) обеспечивало удержание показателя сопротивления излому на более высоком уровне, чем у бумаги, полученной из 100 %-ной беленой сульфатной хвойной целлюлозы, до 9 и 6 суток старения соответственно.



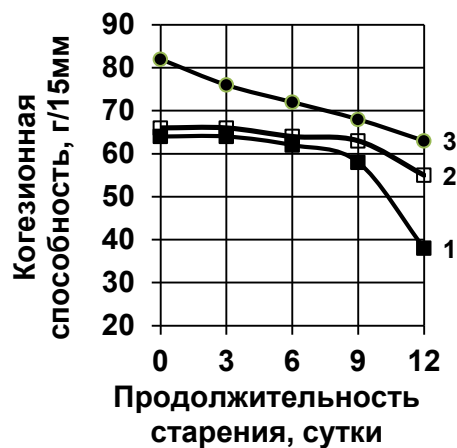
a



б



в



г

Рис. 1.9. Изменение когезионной способности по расслаиванию образцов бумаги, полученных из сульфатной беленой хвойной целлюлозы со степенью помола 35 (1), 45 (2) и 55 (3) °ШР, в зависимости от содержания бактериальной целлюлозы: *a* – 0 % БЦ, *б* – 2 % БЦ, *в* – 4 % БЦ, *г* – 6 % БЦ и продолжительности старения

Через 12 суток старения резервный запас прочности на излом, обеспечиваемый введением 2 % и 4 % БЦ, оказался примерно на 8 % выше, чем у бумаги, содержащей только беленую сульфатную хвойную целлюлозу с такой же степенью помола.

Присутствие БЦ в композиции бумаги влияет и на устойчивость ее структурных свойств в процессе старения (табл. 1.3). По сравнению с бумагой, полученной из 100 %-ной беленой сульфатной хвойной целлюлозы, капиллярная впитываемость у композиционной

бумаги непрерывно уменьшается по мере увеличения количества вводимой БЦ и мало изменяется в процессе старения, понижаясь по окончании старения на 6...12 %.

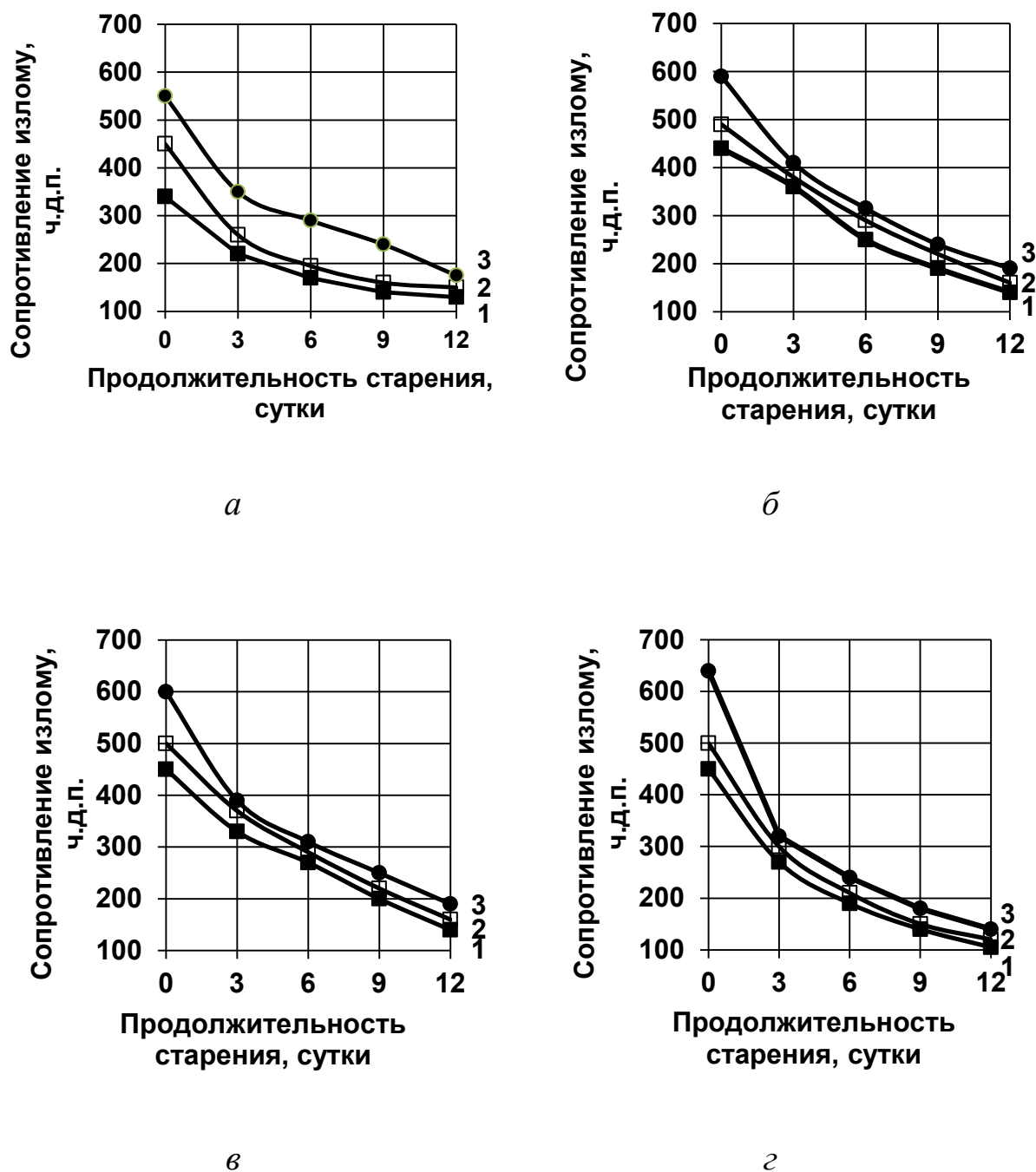


Рис. 1.10. Изменение сопротивления излому образцов бумаги, полученных из беленой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 35 (1), 45 (2) и 55 (3) °ШР, в зависимости от содержания бактериальной целлюлозы:

a – 0 % БЦ, *б* – 2 % БЦ, *в* – 4 % БЦ,
г – 6% БЦ и продолжительности старения

Таблица 1.3

Показатели бумаги, изготовленной из бленой сульфатной хвойной целлюлозы с различной степенью помола и введением разных количеств бактериальной целлюлозы после 12 суток тепло-влажного старения

Показатель	Содержание бактериальной целлюлозы в композиции бумаги, %			
	0	2	4	6
Степень помола бленой сульфатной хвойной целлюлозы 35 ± 2 °ШР				
Капиллярная впитываемость, мм	23	19	18	13
Поверхностная впитываемость, с	160	330	350	500
Воздухопроницаемость, с	5	10	21	40
Степень помола бленой сульфатной хвойной целлюлозы 45 ± 2 °ШР				
Капиллярная впитываемость, мм	26	24	20	15
Поверхностная впитываемость, с	210	350	460	610
Воздухопроницаемость, с	8	20	40	85
Степень помола бленой сульфатной хвойной целлюлозы 55 ± 2 °ШР				
Капиллярная впитываемость, мм	34	25	23	20
Поверхностная впитываемость, с	260	400	600	860
Воздухопроницаемость, с	24	40	110	122

Чем больше вводится бактериальной целлюлозы (6 %) и чем выше степень помола хвойной целлюлозы (55°ШР), тем меньше поверхностная впитываемость как у исходной (603 с) (см. табл. 1.2), так и у подвергнутой старению (860 с) бумаги (см. табл. 1.3). При старении композиционной бумаги отмечается более четко выраженное повышение воздухопроницаемости, особенно заметное при высокой степени помола бленой сульфатной хвойной целлюлозы. Показатель рН композиционной бумаги до старения находится в пределах 6,6...6,4, а после старения – в пределах 6,4...6,0.

На основании выполненных исследований можно заключить, что применение в композиции бленой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 35...45 °ШР и БЦ в количестве 2...4 % обеспечит повышение устойчивости бумаги к искусственному тепло-влажному старению.

1.5. Применение бактериальной целлюлозы в композиции бумажной массы для механизированной реставрации документов на бумаге

Особое внимание при механизированной реставрации документов уделяется прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью, для чего в восполняющую бумажную массу вводят связующие. Повышение когезионной способности бумаги к расслаиванию при введении в ее композицию БЦ позволило прогнозировать повышение прочности шва без применения связующих веществ.

Работу выполняли в Федеральном центре консервации библиотечных фондов при Российской национальной библиотеке (ФЦКБФ РНБ) на реставрационной машине РОМ-4. Для механизированной реставрации методом долива применяли бумажную массу из беленой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 35 ± 2 °ШР и 45 ± 2 °ШР, содержащую БЦ в количестве от 2 % до 6 %. Концентрация массы при отливе составляла 0,15 % [8], [12]. Реставрации подвергали:

- листы книги начала XX века на бумаге из беленой сульфитной целлюлозы;
- листы документа 1833 года на бумаге из тряпичной полумассы.

Прочность шва на разрыв между реставрируемым документом и восполняющей частью определяли на универсальной машине «Hounsfield» H25K-S при скорости подвижного захвата 100 мм/мин (расстояние между зажимами 50 мм).

В результате механизированного восполнения документов доливом бумажной массы, состоящей из 100 %-ной беленой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 35 °ШР, прочность шва с реставрируемой бумагой из тряпичной полумассы оказалась выше в 6 раз, а при степени помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы 45 °ШР – в 2,2 раза, чем прочность шва с реставрируемой бумагой из сульфитной целлюлозы (табл. 1.4). Повышение степени помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы с 35 °ШР до 45 °ШР оказалось более эффективным при реставрации бумаги из сульфитной целлюлозы. Прочность шва возросла с 1,5 до 5,0 Н, т. е. более чем в 3 раза, тогда как для бумаги, состоящей из тряпичной полумассы, этот показатель увеличился с 9,5 Н до 11,0 Н, т. е. примерно в 1,2 раза. В целом, прочность шва в листах документа 1833 г. при доливке бумажной массой, полностью состоящей из беленой сульфатной хвойной

целлюлозы, независимо от ее степени помола, оказалась существенно выше, чем при реставрации бумаги начала XX века.

Наиболее существенный прирост прочности шва для обоих видов реставрируемой бумаги происходит при введении в восполняющую бумажную массу всего 2 % БЦ (см. табл. 1.4). В результате введения в бумажную массу, состоящую из блененной сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 35 °ШР, БЦ в количестве 2 % и 4 % прочность шва с реставрируемым документом XX века увеличилась в 2,5 и 2,7 раза, а для документа 1833 г. – в 1,6 и 1,7 раза соответственно.

Таблица 1.4

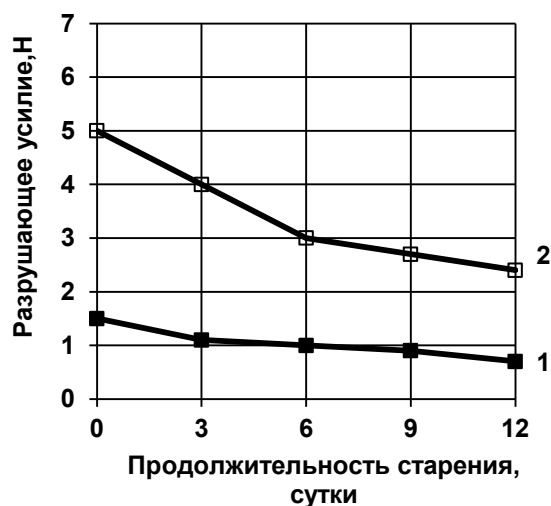
Прочность шва между реставрируемым документом
и восполняющей частью

Показатель	Степень помола блененной сульфатной хвойной целлюлозы, °ШР							
	35 ± 2				45 ± 2			
	Содержание бактери- альной целлюлозы в бумажной массе, %				Содержание бактериальной целлюлозы в бумажной массе, %			
	0	2	4	6	0	2	4	6
Прочность шва с листами книги начала XX в., Н	1,5	3,7	4,0	4,0	3,5	6,0	6,2	6,2
Прочность шва с листами документа 1833 г., Н	9,5	15,5	16,0	16,0	11,0	18,7	19,5	20,0

Для определения устойчивости прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью при дальнейшем хранении реставрированные образцы бумаги подвергали искусственному тепло-влажному старению в камере «Binder». Условия старения сохранялись такими же, как и описанные в параграфе 1.3. Старение проводили в течение 12 суток. Прочность шва у исследованных образцов определяли с интервалом в 3 суток.

Как видно из рис. 1.11 (а – г), прочность шва у отреставрированных листов книги начала XX века по истечении 12 суток искусственного тепло-влажного старения снижается примерно в 2,0 раза, но при этом остается в 2 раза выше, чем при доливе бумажной массой, состоящей из 100 %-ной блененной сульфатной хвойной целлюлозы, независимо от ее степени помола. Это свидетельствует о лучшей

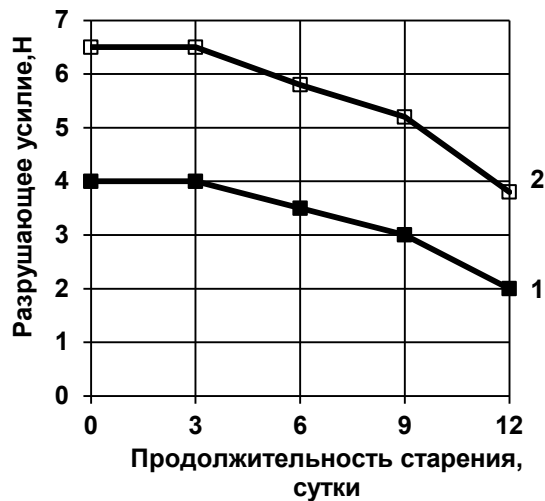
совместимости волокнистых компонентов реставрируемой бумаги с восполняющей бумажной массой по сравнению с бумажной массой, состоящей только из хвойной целлюлозы. Добавление в бумажную массу БЦ в количестве 4 % и 6 % (рис. 1.11, в, г) не приводит к дальнейшему увеличению прочности шва после старения.



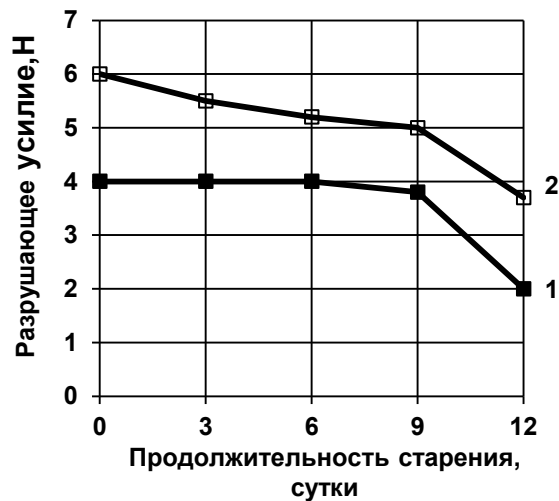
а



б



в



г

Рис. 1.11. Изменение прочности шва между реставрируемым документом начала XX века на бумаге из белой сульфитной целлюлозы и восполняющей частью при искусственном тепло-влажном старении:
 а – 0 % бактериальной целлюлозы; б – 2 % бактериальной целлюлозы;
 в – 4 % бактериальной целлюлозы; г – 6 % бактериальной целлюлозы;
 1 – сульфатная беленая хвойная целлюлоза со степенью помола 35 ± 2 °ШР;
 2 – сульфатная беленая хвойная целлюлоза со степенью помола 45 ± 2 °ШР

Для документа 1833 года, реставрацию которого проводили бумажной массой, состоящей из беленой сульфатной хвойной целлюлозы, происходит медленное почти с постоянной скоростью понижение прочности шва в процессе старения (рис. 1.12, *а*), и при этом разрушающее усилие проявляет слабую зависимость от степени помола используемой для восполнения хвойной целлюлозы.

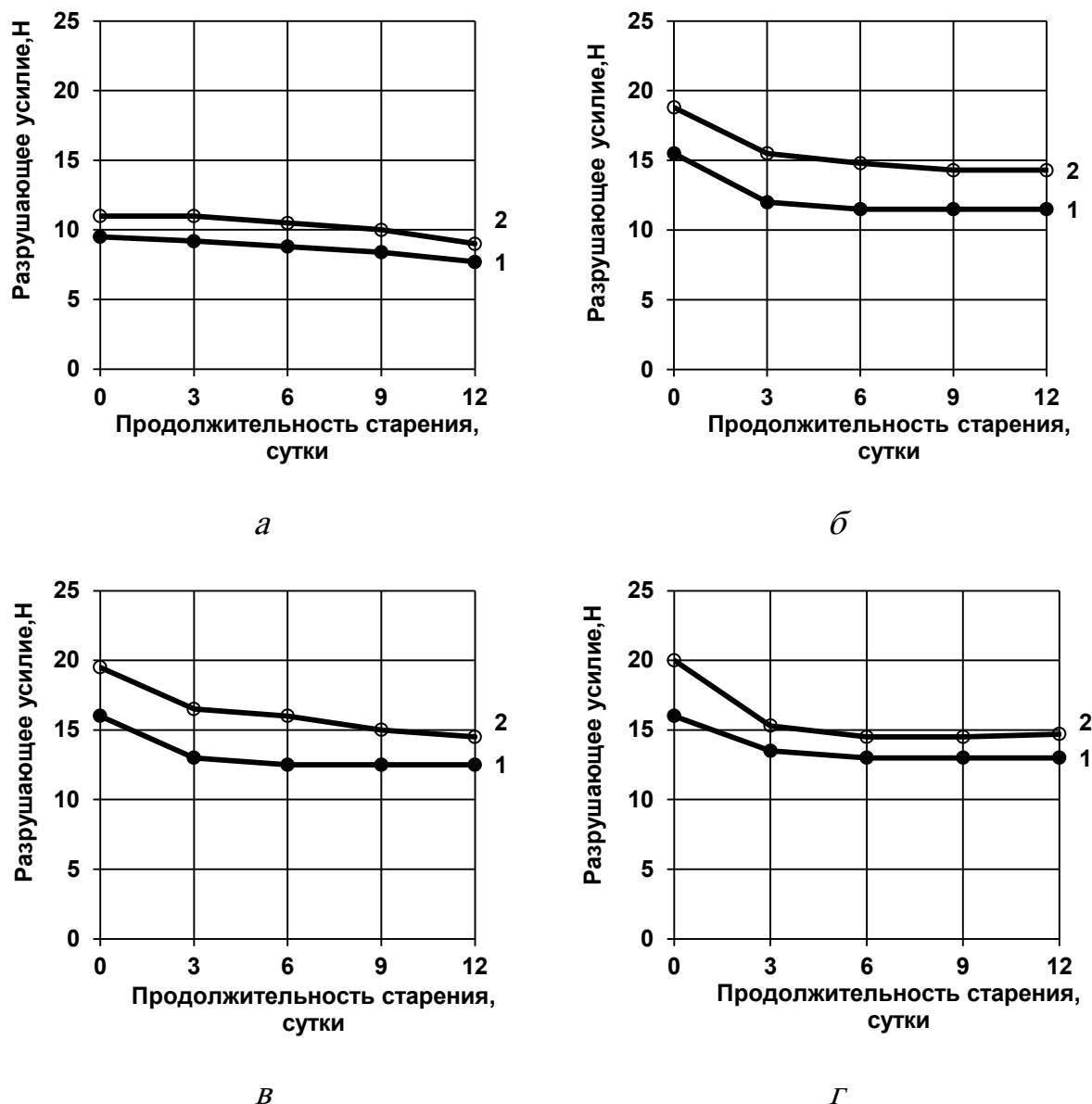


Рис. 1.12. Изменение прочности шва между реставрируемым документом 1833 года на бумаге из тряпичной полумассы и восполняющей частью при искусственном тепло-влажном старении:

- а* – 0 % бактериальной целлюлозы; *б* – 2 % бактериальной целлюлозы;
- в* – 4 % бактериальной целлюлозы; *г* – 6 % бактериальной целлюлозы;
- 1 – сульфатная беленая хвойная целлюлоза со степенью помола 35 ± 2 °ШР;
- 2 – сульфатная беленая хвойная целлюлоза со степенью помола 45 ± 2 °ШР

Введение БЦ в композицию восполняющей бумажной массы в количестве от 2 % до 6 % (рис. 1.12, б, в, г) примерно одинаково на 30 % повышает прочность шва перед началом старения. Этот показатель по завершении процесса старения сохраняется на более высоком уровне, чем при применении восполняющей бумажной массы, не содержащей БЦ.

Результаты проведенной реставрационной работы показали, что прочность шва между реставрируемым документом и восполняющей частью зависит от композиционного состава восполняющей бумажной массы и композиционного состава бумаги реставрируемого документа. Влияние композиционного состава восполняющей бумажной массы на повышение прочности шва происходит под воздействием двух факторов: упрочняющего влияния волокон БЦ и степени помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы. Очевидно, что волокна беленой сульфатной хвойной целлюлозы, с точки зрения связеобразования, вполне совместимы с волокнами тряпичной полумассы и плохо совместимы с волокнами беленой сульфитной хвойной целлюлозы (ср. рис. 1.11, а и рис. 1.12, а). Поэтому при реставрации документа из беленой сульфитной целлюлозы значительное влияние на прочность шва оказывает степень помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы, так как целлюлоза с высокой степенью помола имеет более разработанную поверхность и большую способность к связеобразованию (см. рис. 1.11, б, в, г).

1.6. Применение бактериальной целлюлозы в композиции электроизоляционной бумаги

Бумага является одним из старейших диэлектриков, однако благодаря комплексу уникальных свойств широко востребована в современной высоковольтной технике [13] – [20]. В то же время бумаге, как изоляционному материалу, присущи определенные недостатки, ограничивающие сферу и условия её применения. Более того, в силовых трансформаторах (важнейших элементах любой энергетической системы) базовая бумажно-пропитанная изоляция (БПИ) чаще всего ответственна за серьезные техногенные инциденты и отказ оборудования. Бумага, полученная из волокон древесной целлюлозы, имеет невысокую электрическую прочность и низкую нагревостойкость. Наличие заполненных воздухом пор и капилляров в волокнах целлюлозы, а также сквозных каналов, связанных с особенностями морфологии материала, предопределяет использование электроизоляционной бумаги (ЭИБ) в пропитанном состоянии. Вид пропитывающей

среды влияет не только на работоспособность БПИ, но и на скорость её разрушения при эксплуатации. Постоянный рост требований к свойствам целлюлозной изоляции (электрическим, механическим, теплофизическим и др.), а также необходимость увеличения её ресурса побуждают к поиску структурообразующих компонентов с целью разработки композиционного состава электроизоляционной бумаги, отличающейся улучшенными характеристиками.

В качестве такого компонента ЭИБ была использована БЦ, синтезированная в виде нано-гель-пленки бактериями *Gluconacetobacter xylinus*. Микрофотографии образцов из бактериальной и растительной целлюлозы были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) SUPRA-55VP-25-78 (Zeiss). Морфологические особенности БЦ (рис. 1.13), в частности надмолекулярная организация (рис. 1.13-2), а также тончайшие волокна (рис. 1.13-1) по сравнению с растительной целлюлозой (РЦ) (рис. 1.13-3, 4), гипотетически могли обеспечить структурирование полотна бумаги и как следствие повышение её электрической и механической прочности, а также устойчивости к длительному воздействию повышенных температур.

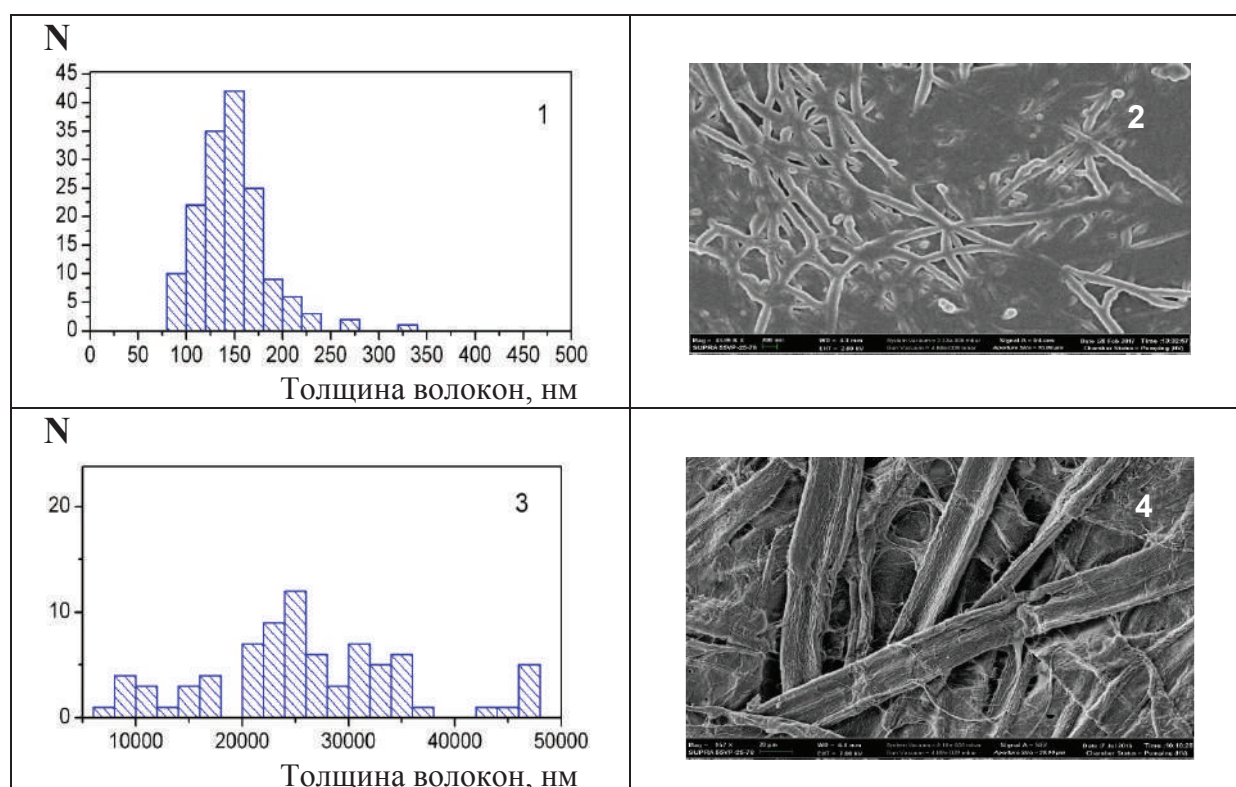


Рис. 1.13. Распределение волокон по толщине в образцах:

1 – БЦ, 3 – РЦ и микрофотографии структуры:

2 – БЦ ($\times 43.99$), 4 – РЦ ($\times 552$),

где N – количество волокон i -й толщины в исследуемом образце

При изготовлении образцов электроизоляционной бумаги в качестве основы служила небеленая сульфатная хвойная целлюлоза марки ЭКБ (ОАО ЦЗ «Питкяранта»), размол которой проводили в лабораторном ролле до степени помола 45 °ШР.

В промышленных условиях электроизоляционную бумагу вырабатывают многослойной, что способствует перекрытию воздушных каналов и устранению неровностей по толщине бумаги, а также увеличивает прочность и однородность материала в целом. Предварительными исследованиями было установлено, что введение БЦ только в средний слой трехслойной ЭИБ понижает показатели механической прочности. Поэтому в дальнейшем электроизоляционную бумагу изготавливали трехслойной с одинаковым содержанием БЦ в каждом слое.

К размолотой целлюлозной массе добавляли предварительно подготовленную БЦ (см. параграф 1.1) в количестве от 2 % до 10 % к массе а. с. волокна. В качестве образца для сравнения использовали трехслойную бумагу, полученную из небеленой сульфатной хвойной целлюлозы. Образцы бумаги изготавливали толщиной 120 ± 7 мкм и плотностью $0,77 \pm 0,05$ г/см³.

Существенную роль в БПИ играет природная сорбционная активность целлюлозы, т. е. её способность связывать продукты деградации компонентов БПИ и различные ионогенные примеси. Благодаря указанной очистке электроизоляционной жидкости непосредственно в процессе эксплуатации замедляется старение изоляции и снижается интенсивность образования шлама. Под шламом понимают субстанцию, формирующуюся в пропитывающей среде и состоящую из продуктов деградации, фрагментов целлюлозных волокон, различных механических примесей, переработанных фракций нефти и т. п. Постепенно мелкодисперсные фрагменты шлама агрегируют и осаждаются, в частности, на твердой изоляции, повышая электрическую проводимость бумаги и нарушая теплоотвод.

Сравнительную оценку сорбционной активности исследуемых образцов электроизоляционной бумаги проводили оптическим методом. Были выбраны два вида ЭИБ: образец № 1 – бумага из 100 %-ной небеленой сульфатной хвойной целлюлозы и образец № 2 – композиционная бумага, содержащая 90 % небеленой сульфатной хвойной целлюлозы и 10 % БЦ. Пропитывающую диэлектрическую среду – нефтяное масло марки ГК подвергали старению в течение 100 ч при температуре 100 °С в контакте с медным катализатором деградации (спираль из медного проводника длиной 100 мм, диаметром 2,3 мм) при жидкостном модуле 10:1.

Далее предварительно высушенные (в течение двух часов при температуре 100°C) образцы бумаги помещались в стеклянные бюксы, заливались подвергнутому старению трансформаторным маслом и выдерживались в течение 200 ч при комнатной температуре. По завершении указанной выдержки определяли коэффициент относительного светопропускания (K_{oc} , %) исследуемых проб масла.

Испытания проводились с помощью микроколориметра МКМФ–1 на длине волны 425 нм (K_{oc425}), чувствительной к присутствию в жидкости продуктов деструкции и механических примесей. В качестве эталона, K_{oc425} которого был принят за 100 %, использовался универсальный пропитывающий состав, применяемый при производстве конденсаторов, кабелей и трансформаторов наружной установки – фенилкселилэтан (ФКЭ) «Nisseki Condenser Oil S» фирмы «Nippon Petrochemical Co» (Япония). В исходном состоянии K_{oc425} трансформаторного масла, которым заливались образцы ЭИБ, составлял 59 %.

На момент заливки образцов бумаги (т. е. после предварительного термического старения жидкости в контакте с медным катализатором в течение ранее указанного срока) данный показатель масла понизился до 51 %. Однако светопропускание проб масла после выдержки в контакте с образцами бумаги № 1 и № 2 повысилось до 55 % и 57 % соответственно. Погрешность измерения с помощью микроколориметра МКМФ–1 составляет ± 1 %. Следовательно, введение БЦ в состав электроизоляционной бумаги как минимум не приводит к снижению её сорбционной активности.

На фотоснимках (рис. 1.14) представлены бюксы с пробами трансформаторного масла марки ГК после термического старения в течение 152 часов при температуре 140 °C в контакте с медным катализатором. Отчетливо видно, что в случае отсутствия бумаги масло интенсивно разрушалось (рис. 1.14, а), вследствие чего на дне емкости скопился шлам. В проведении термостарения проб указанного масла в контакте с медным катализатором и бумагой из 100 %-ной БЦ (рис. 1.14, б) и 100 %-ной РЦ (рис. 1.14, в) шлам в бюксах «б» и «в» соответственно отсутствовал благодаря сорбционной очистке жидкого диэлектрика целлюлозными материалами в процессе старения.

Исследования указанных проб масла с помощью аналитического микроскопа и видеокамеры «Celestron» (Digital microscope image) подтвердили отсутствие в них частиц шлама (рис. 15, б, в), в то время как масло из бюксы «а» содержало продукты разрушения жидкости (рис. 1.15, а).

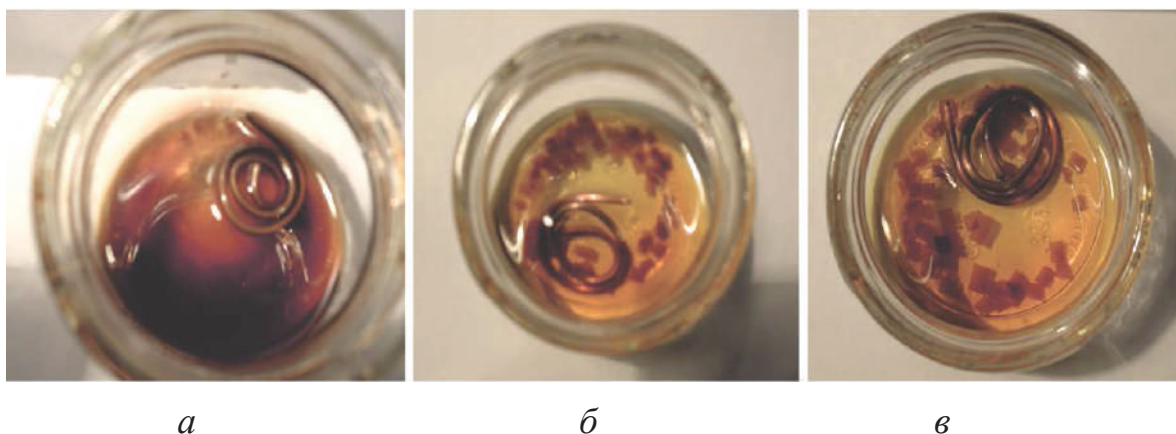


Рис. 1.14. Бюксы с трансформаторным маслом марки ГК после термического старения в течение 152 часов при температуре 140 °С в контакте с медной спиралью (*а*), а также с медной спиралью и образцами электроизоляционной бумаги состава: *б* – 100 % БЦ; *в* – 100 % РЦ

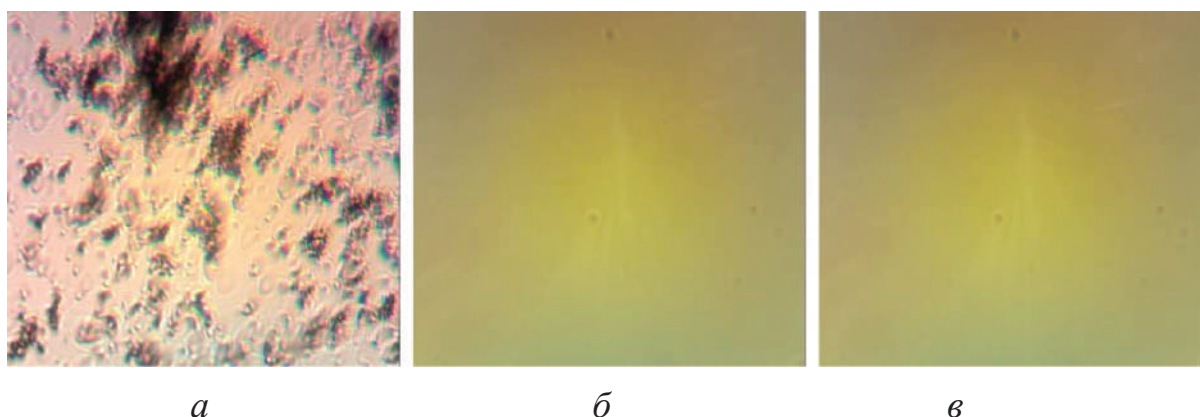


Рис. 1.15. Микрофотографии ($\times 400$) проб трансформаторного масла марки ГК после термостарения при температуре 140 °С в течение 152 часов в контакте с медной спиралью (*а*), а также с медной спиралью и ЭИБ: из 100 % БЦ (*б*) и 100 % РЦ (*в*)

В табл. 1.5 представлены электрофизические показатели образцов электроизоляционной бумаги с различным содержанием БЦ. Как видно из указанной таблицы и рис.1.16, *а* (прямая 1), по мере увеличения количества вводимой в композицию бумаги БЦ вплоть до 10 % значение предела механической прочности на разрыв линейно повышается. При введении БЦ в количестве 10 % этот показатель возрастает в 1,3 раза.

Важной характеристикой электроизоляционной бумаги является воздухопроницаемость, которая косвенно характеризует пористость бумаги. Наличие пустот в ЭИБ (включая сквозные), заполненных воздухом, влияет на формирование канала пробоя и как следствие

на электрическую прочность материала. В промышленных условиях электроизоляционную бумагу подвергают каландрированию для увеличения плотности и снижения воздухопроницаемости. Воздухопроницаемость исследуемых образцов ЭИБ значительно понизилась после введения в композицию бумаги 2 % БЦ (в 2,5 раза) и продолжала медленно понижаться вплоть до содержания БЦ в количестве 10 %. При этом введение в композицию бумаги БЦ не влияло на зольность материала (см. табл. 1.5).

Таблица 1.5

Электрофизические показатели образцов
электроизоляционной бумаги в зависимости
от содержания бактериальной целлюлозы

Показатель	Содержание бактериальной целлюлозы, % от массы а. с. волокна			
	0	2,0	5,0	10,0
Толщина бумаги, мкм	120±7	120±7	120±7	120±7
Плотность, г/см ³	0,78±0,05	0,78±0,05	0,78±0,05	0,78±0,05
Предел механической прочности на разрыв, МПа	75±2,0	78±2,0	86±2,0	96±2,0
Воздухопроницаемость, см ³ /мин	80	32	30	25
Кратковременная электрическая прочность, кВ/мм	7,2±0,2	8,5±0,2	10,3±0,2	13,1±0,2
Зольность, %	0,2	0,2	0,2	0,2

Кратковременную электрическую и механическую прочность исследуемых образцов бумаги определяли в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого на кафедре «Техника высоких напряжений, электроизоляционная и кабельная техника». Значения кратковременной электрической прочности ЭИБ получали с помощью лабораторной высоковольтной пробивной установки на переменном электрическом токе (частотой 50 Гц) в электродной системе «шар – плоскость». Указанная электродная система (шар диаметром 6 мм и плоскость диаметром 25 мм) была выбрана для получения статистически приемлемых результатов при небольшом количестве исходных образцов. Регистрация напряжения в момент пробоя ($U_{пр}$) и его плавный подъем (со скоростью 3,3 кВ/с) обеспечивались автоматически.

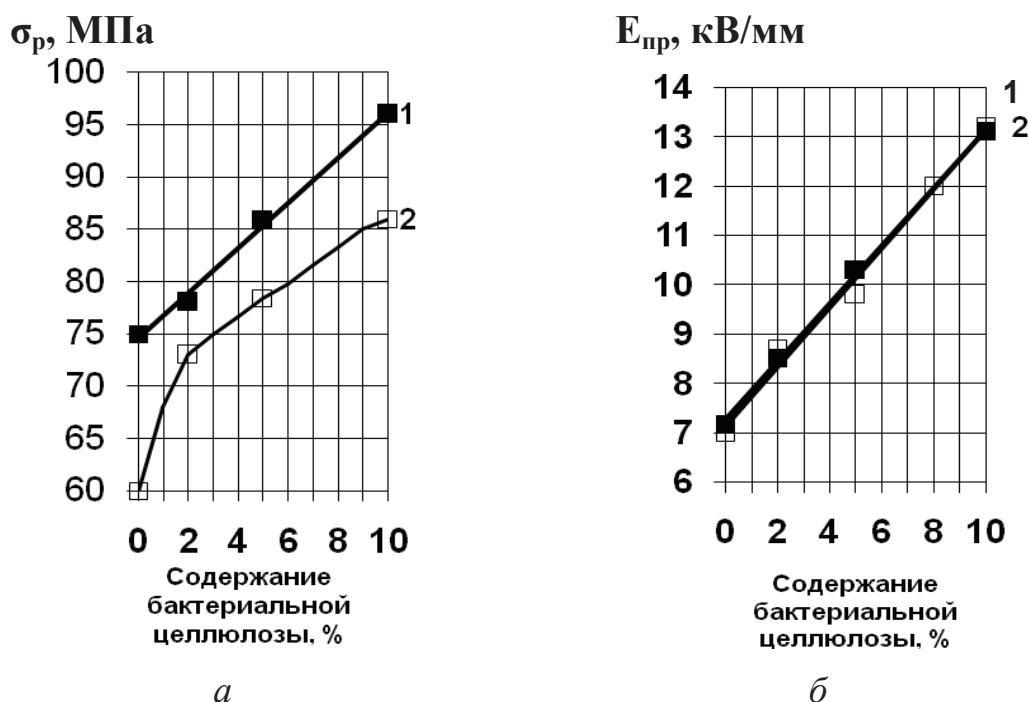


Рис. 1.16. Зависимости предела механической прочности на разрыв (а) и кратковременной электрической прочности (б) электроизоляционной бумаги в зависимости от содержания бактериальной целлюлозы: 1— до термического старения; 2 — после термического старения

Было установлено, что по мере увеличения количества вводимой в композицию электроизоляционной бумаги БЦ кратковременная электрическая прочность материала непрерывно повышается (см. табл. 1.5, рис. 1.16, б — прямая 1): при введении БЦ в количестве 2 % электрическая прочность увеличилась примерно в 1,2 раза, а при добавлении 10 % БЦ — в 1,8 раза.

Для оценки нагревостойкости опытной ЭИБ приготовленные образцы бумаги подвергали термическому старению в термостате в воздушной среде в течение 120 ч при температуре 140 °С. При проведении сравнительной оценки нагревостойкости целлюлозных материалов в качестве критериальной характеристики обычно принимают предел механической прочности на разрыв или среднюю степень полимеризации макромолекул целлюлозы (СП). Сопоставляя их значения для различных образцов бумаги после термического старения при одной и той же температуре и продолжительности испытаний, сравнительно диагностируют их термическую устойчивость.

В процессе термического старения значение предела механической прочности на разрыв ЭИБ обычно снижается вследствие развития термоокислительной деструкции материала. Результаты

испытаний исследуемых образцов бумаги показали, что в целом введение в композицию бумаги БЦ существенно замедляет ее старение и, следовательно, повышает нагревостойкость (табл. 1.5 и 1.6). При введении только 2 % БЦ в композицию бумаги прочность модифицированной ЭИБ на разрыв после термического старения практически сохранялась на уровне аналогичной характеристики контрольного образца бумаги (состоящей из небеленой сульфатной хвойной целлюлозы), не подвергавшейся старению.

Таблица 1.6

Электрофизические показатели образцов
электроизоляционной бумаги после термического старения
в зависимости от содержания бактериальной целлюлозы

Показатель	Содержание бактериальной целлюлозы, % от массы а. с. волокна			
	0	2,0	5,0	10,0
Предел механической прочности на разрыв, МПа	60±2,5	74±1,5	77±2,0	87±1,8
Кратковременная электрическая прочность, кВ/мм	7,0±0,8	8,7±0,2	9,8±0,3	13,2±0,5

При проведении сравнительных испытаний устойчивости опытных образцов бумаги к длительному воздействию повышенной температуры в качестве контрольного образца (№ 1) была выбрана ЭИБ промышленного изготовления. Одновременно испытывались опытные образцы бумаги состава: № 2 – 100% БЦ; № 3 – 90 % РЦ + 10 % БЦ.

Предварительно была измерена кратковременная электрическая прочность образцов № 1 – № 3 (рис. 1.17), после чего определялась их устойчивость к длительному воздействию повышенной температуры. Термическое старение при температуре 140 °С проводилось в воздушной среде (рис. 1.18), в ходе которого оценивалось изменение предела механической прочности на разрыв. Для образцов из 100 %-ной РЦ и 100 %-ной БЦ с помощью «Fiber Tester» также был проведен анализ состояния волокна (рис. 1.19). Из рис. 1.17 следует, что введение в состав бумаги 10 % БЦ способствовало увеличению средней электрической прочности материала с 9,1 кВ/мм (образец № 1) до 13,8 кВ/мм (образец № 3). Значение кратковременной электрической прочности образца № 2 (из 100 %-ной БЦ) составило 29,7 кВ/мм.

Рис. 1.18 демонстрирует рост нагревостойкости бумаги (в сухом состоянии по показателю изменения предела механической прочности на разрыв) образца № 3 (ЭИБ, модифицированная путем введения в основу из РЦ 10 % БЦ) и особенно образца № 2 (из 100 % БЦ) по сравнению с промышленной ЭИБ (образец № 1).

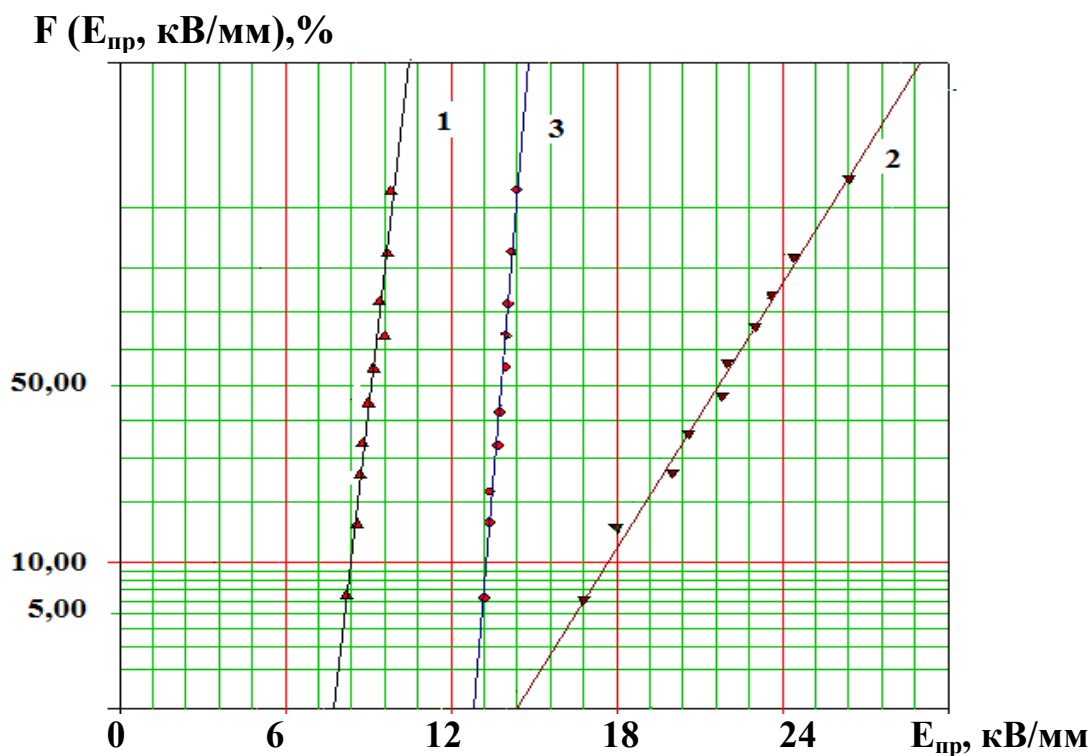


Рис. 1.17. Функции нормального распределения кратковременной электрической прочности образцов:
 № 1 – промышленная ЭИБ (из 100 % РЦ); № 2 – ЭИБ из 100 % БЦ;
 № 3 – ЭИБ композиционного состава: 90 % РЦ + 10 % БЦ

Как отмечалось выше, дезинтегрирование нано-гель-пленки БЦ затруднено вследствие морфологических особенностей биополимера. Поэтому параметры волокна (соотношение длины – L и ширины – b) были получены для волокон РЦ (рис. 1.19, а) и более крупных, чем отдельное волокно, структурных элементов БЦ (рис. 1.19, б, в). Видно, что в исходном состоянии (см. рис. 1.19, а, б) средняя длина последних (0,875 мм) почти вдвое меньше, чем у волокон РЦ (1,386 мм), ширина которых (31,3 мкм) оказалась близка к ширине структурных элементов БЦ (34,8 мкм). После термического старения в воздушно-сухой среде в течение 120 часов при температуре 140 °С ширина элементов БЦ увеличилась в среднем до 41,9 мкм (см. рис. 1.19, в).

Гипотетически указанный эффект может быть связан с развитием деструктивных явлений в материале, следствием чего могут являться морфологические нарушения и некоторое снижение плотности упаковки макромолекул биополимера.

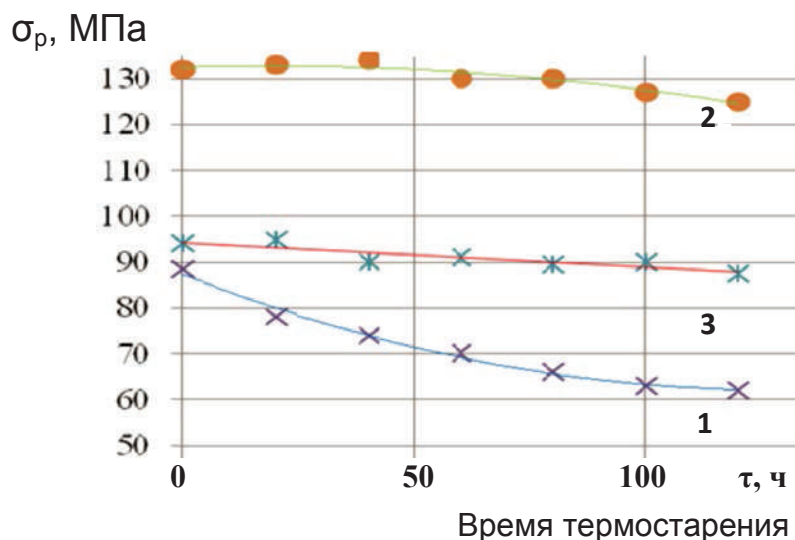


Рис. 1.18. Зависимости предела механической прочности на разрыв от времени термического старения образцов:

№ 1 – промышленная ЭИБ (из 100 % РЦ); № 2 – ЭИБ из 100 % БЦ;
 № 3 – ЭИБ композиционного состава: 90 % РЦ + 10 % БЦ

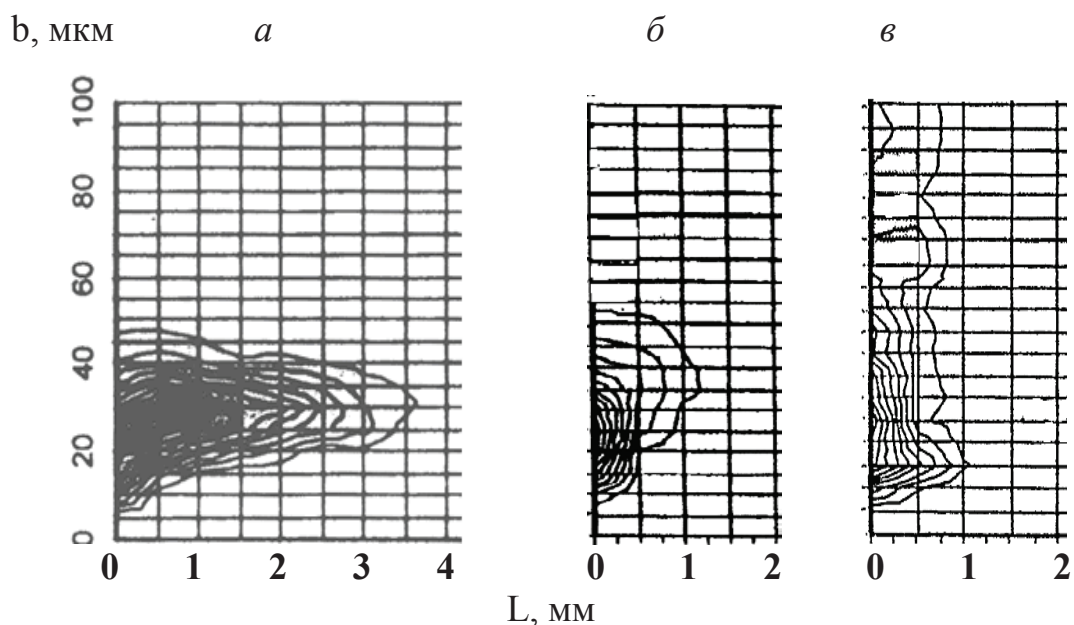


Рис. 1.19. Соотношения длина (L) – ширина (b):

а – волокна растительной электроизоляционной целлюлозы;
 б – исходное состояние; в – после термического старения

В процессе термического старения образцов ЭИБ № 1 – № 3 в среде трансформаторного масла марки ГК (при температуре 140 °С в условиях каталитического влияния меди) фиксировалось состояние фрагментов бумаги и проб жидкости, которое (после 220 часов испытания) иллюстрируют микрофотографии, представленные на рисунках 1.20 и 1.21 соответственно. Их анализ выявил, что степень разрушения ЭИБ, изготовленной из растительной целлюлозы по традиционной технологии (рис. 1.20, *а*), значительно (на полотне видны крупные пустоты) по сравнению с композитом из РЦ и БЦ (рис. 1.20, *б*), а также с опытной ЭИБ из БЦ (рис. 1.20, *в*), что подтверждает структурирующую роль биополимера.

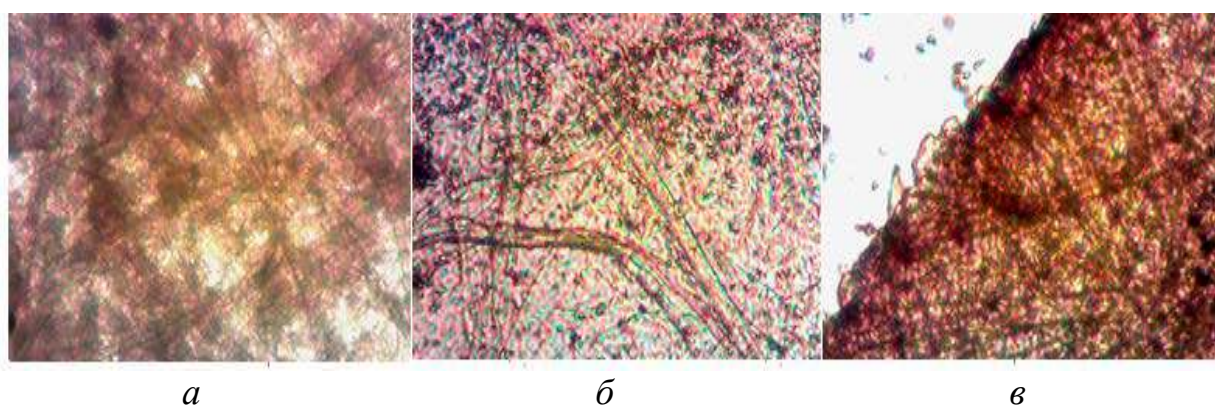


Рис. 1.20. Микрофотографии ($\times 400$) фрагментов ЭИБ состава:
а – 100 % РЦ, *б* – 90 % РЦ + 10 % БЦ, *в* – 100 % БЦ,
 состаренных в среде трансформаторного масла марки ГК в контакте
 с медной спиралью при температуре 140 °С в течение 220 часов

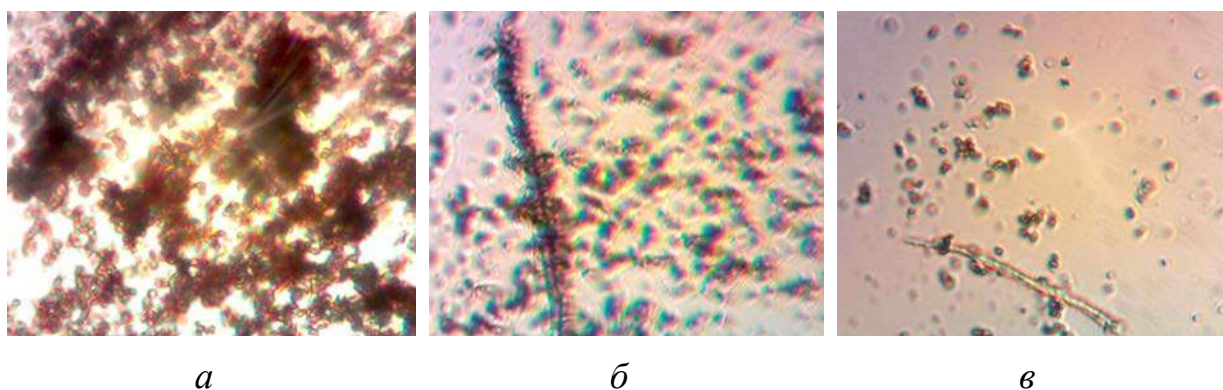


Рис. 1.21. Микрофотографии ($\times 400$) проб трансформаторного масла марки ГК
 после термостарения при температуре 140 °С:
а – с медным катализатором без бумаги; с медным катализатором
 и бумагой состава: *б* – 90 % РЦ + 10 % БЦ; *в* – 100 % БЦ

Микрофотографии проб масла ГК (см. рис. 1.21), в среде которого проводилось старение исследуемых образцов, свидетельствуют о высокой сорбционной активности БЦ. Видно, что в случае отсутствия бумаги (рис. 1.21, *а*) в пробе жидкого диэлектрика содержатся крупные конгломераты шлама, тогда как в присутствии материала из БЦ (рис. 1.21, *б, в*) частиц шлама намного меньше.

Приведенные результаты (см. рис. 1.17 – рис. 1.21) наглядно иллюстрируют перспективность предлагаемого способа модификации электроизоляционной бумаги путем введения в её состав БЦ, так как при этом происходит повышение электрической и механической прочности целлюлозных диэлектриков (особенно из 100 %-ной БЦ), а также их устойчивости к длительному воздействию повышенной температуры (как в сухом, так и в пропитанном состоянии) по сравнению с промышленной ЭИБ при одновременном замедлении старения жидкого диэлектрика.

1.7. Применение микрокристаллической целлюлозы, полученной из БЦ, для улучшения характеристик электроизоляционной бумаги

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) – гидролизованная до «предельно низкой» степени полимеризации целлюлоза, диспергируемая в воде до анизодиаметрических частиц типа иголок, обычно собранных в агрегаты – пучки. Основой для получения МКЦ может служить практически любое целлюлозосодержащее сырье, но обычно применяют хлопковую целлюлозу. Классическим способом получения МКЦ принято считать гетерогенный гидролиз 2,5 н. соляной кислотой при 105 °С. МКЦ обладает целым рядом уникальных свойств, что дает возможность использовать ее в различных отраслях промышленности.

Для исследования влияния МКЦ на свойства электроизоляционной бумаги (ЭИБ) были изготовлены однослойные лабораторные образцы ЭИБ, полученные из сульфатной небеленой хвойной электроизоляционной целлюлозы (ЭИЦ) с введением в композицию 3 % МКЦ к массе а. с. волокна (табл. 1.7) [21] – [23].

У всех полученных образцов были определены толщина, механическая прочность, удлинение до разрыва и модуль упругости (табл. 1.8). Из табл. 1.8 видно, что у всех образцов бумаги, модифицированной МКЦ (№ 2 – № 5), по сравнению с контрольным образцом без МКЦ (№ 1) снизился (в среднем на 20–40 %) показатель удлинения

до разрыва, который характеризует динамическую прочность материала. Наиболее высокий модуль упругости обнаружил образец бумаги № 5, содержащий в композиции МКЦ, полученную из БЦ гидролизом с раствором соляной кислоты. К росту модуля упругости бумаги приводит увеличение межволоконных сил взаимодействия. Известно, что БЦ обладает высокой способностью к образованию водородных связей. Очевидно, эту способность сохраняет и МКЦ, полученная из БЦ.

Таблица 1.7

Состав опытных образцов бумаги

Номер образца	Состав образцов опытной электроизоляционной бумаги
1	100 %-ная сульфатная небеленая хвойная электроизоляционная целлюлоза (ЭИЦ) – контрольный образец
Образцы модифицированной бумаги: 97 % ЭИЦ + 3 % МКЦ вида	
2	МКЦ из хлопкового линтера, полученная гидролизом с HCl
3	МКЦ из хлопкового линтера, полученная методом сухого размола в планетарной мельнице
4	МКЦ из БЦ, полученная методом сухого размола в планетарной мельнице
5	МКЦ из БЦ, полученная гидролизом с раствором 2,4 н. HCl

Таблица 1.8

Физические свойства опытных образцов электроизоляционной бумаги, модифицированной МКЦ

Номер образца	Толщина, мкм	Предел прочности на разрыв, МПа	Удлинение до разрыва, %	Модуль упругости, ГПа
1	190–210	$19,4 \pm 0,9$	$3,6 \pm 0,4$	$1,19 \pm 0,06$
2	180–210	$18,0 \pm 0,9$	$2,5 \pm 0,3$	$1,19 \pm 0,06$
3	170–200	$24,0 \pm 1,3$	$2,7 \pm 0,3$	$1,19 \pm 0,06$
4	180–210	$22,0 \pm 1,0$	$2,4 \pm 0,3$	$1,56 \pm 0,06$
5	150–170	$32,0 \pm 1,8$	$2,6 \pm 0,2$	$2,32 \pm 0,15$

Определение кратковременной электрической прочности (рис. 1.22) показало отсутствие заметного роста значения характеристики при модификации бумаги МКЦ (образцы № 2 – № 4) по сравнению

с контрольным образцом (№ 1). Наиболее высокое значение этого показателя обнаружено у образца № 5, который содержит МКЦ из БЦ (полученную гидролизом с соляной кислотой).

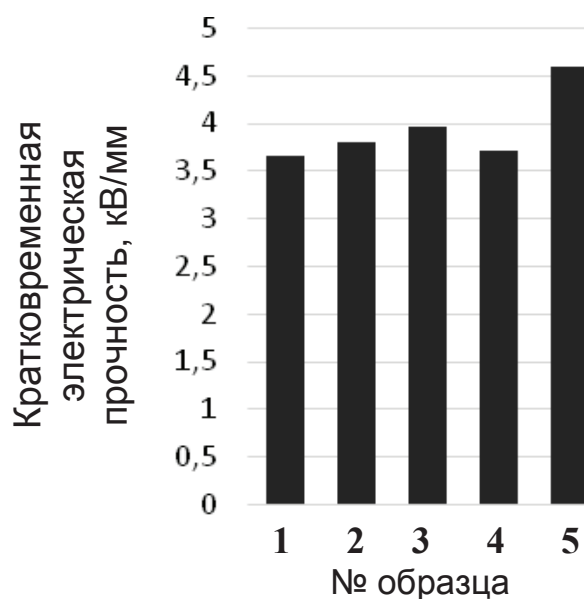


Рис. 1.22. Кратковременная электрическая прочность опытных образцов электроизоляционной бумаги № 1 – № 5

Для сравнительной оценки нагревостойкости опытной бумаги все образцы были подвергнуты термическому старению при температуре 140 °С, в ходе которого оценивалось изменение предела механической прочности на разрыв. Из рис. 1.23 видно, что у образца бумаги без добавок (№ 1) механическая прочность в процессе термовоздействия непрерывно снижалась, и после 360 ч старения ее потери составили 70%.

Потеря прочности на 50 % (принятая за критический показатель) была достигнута уже после 110 ч термического старения. Образцы модифицированной бумаги (№ 2 – № 5), содержащие в композиции 3 % от массы а.с. волокна МКЦ, критического снижения прочности на момент окончания испытаний (360 ч) не достигли, что свидетельствует об их повышенной устойчивости к длительному воздействию высокой температуры.

Как следует из представленных результатов, наибольший эффект от модификации бумаги продемонстрировал образец № 5, содержащий МКЦ из БЦ, полученной гидролизом с раствором 2,4 н. HCl. Поэтому данный образец был выбран для оценки сорбционной активности модифицированной бумаги по сравнению с контрольным

образцом (№ 1 – из 100 %-ной ЭИЦ). С этой целью было проведено термическое старение (при температуре 140 °С) проб нефтяного трансформаторного масла марки ГК в контакте с медным катализатором без бумаги (проба «а»), а также в контакте с медным катализатором и образцами ЭИБ: № 1 (проба «б») и № 5 (проба «в»). В ходе старения с помощью микроколориметра МКМФ-1 определялся коэффициент относительного светопропускания жидких сред на длине волны 458 нм. Выбор синего светофильтра, обеспечивающего измерения на указанной длине волны, обусловлен необходимостью расширения предела измерений, так как в качестве эталона, светопропускание которого приравнивалось к 100 %, было использовано указанное масло в исходном состоянии. В процессе испытания, помимо оценки оптической характеристики, фиксировались изображения проб масла и фрагментов исследуемой бумаги с помощью увеличительной техники, сопряженной с видеокамерой «Celestron» (Digital microscope image). На рис. 1.24 представлены кадры, иллюстрирующие состояние масла в пробах «а – в» на момент окончания измерения коэффициента относительного светопропускания (183 ч), когда коэффициент относительного светопропускания пробы «а» снизился до 0 %.

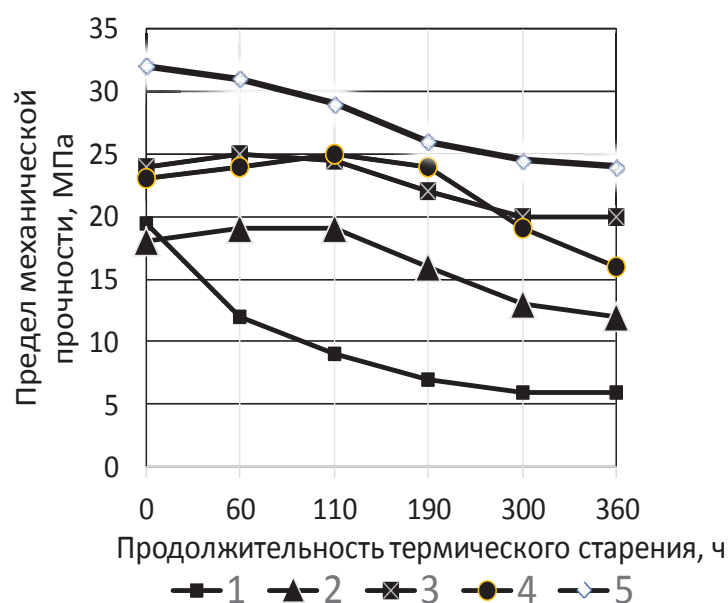


Рис. 1.23. Зависимости предела механической прочности на разрыв опытных образцов электроизоляционной бумаги № 1 – № 5 от времени термического старения

Отчетливо видно, что оба вида бумаги чистят трансформаторное масло (рис. 1.24, пробы «б», «в»). Однако образец № 5 с МКЦ из БЦ (рис. 1.24, проба «в») по сорбционной активности превосходит контрольный образец № 1 (проба «б»), что подтверждено как значениями коэффициента относительного светопропускания указанных проб, так и визуальными наблюдениями. На рис. 1.25 и 1.26 представлены микрофотографии фрагментов исследуемых образцов бумаги на момент полного окончания испытаний, когда коэффициент относительного светопропускания проб масла «б» и «в» (старение которых велось с образцами бумаги № 1 и № 5 соответственно) снизился до 0 %.

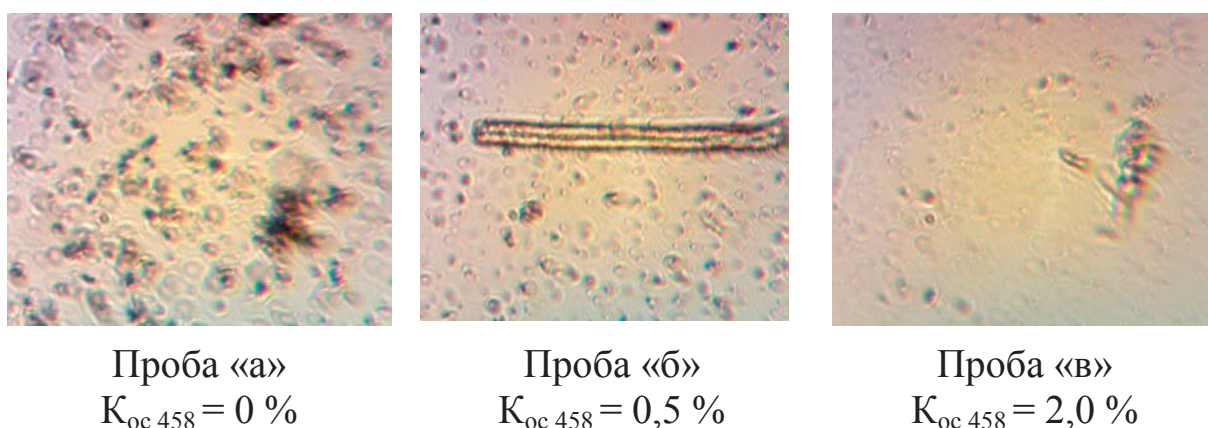


Рис. 1.24. Микрофотографии ($\times 400$) и значения $K_{oc\ 458}$ проб трансформаторного масла марки ГК после термического старения в течение 183 ч в контакте с медным катализатором без бумаги (проба «а»), а также с образцами опытной бумаги состава: 100 % ЭИЦ (проба «б») и 97 % ЭИЦ + 3 % МКЦ из БЦ (проба «в»)

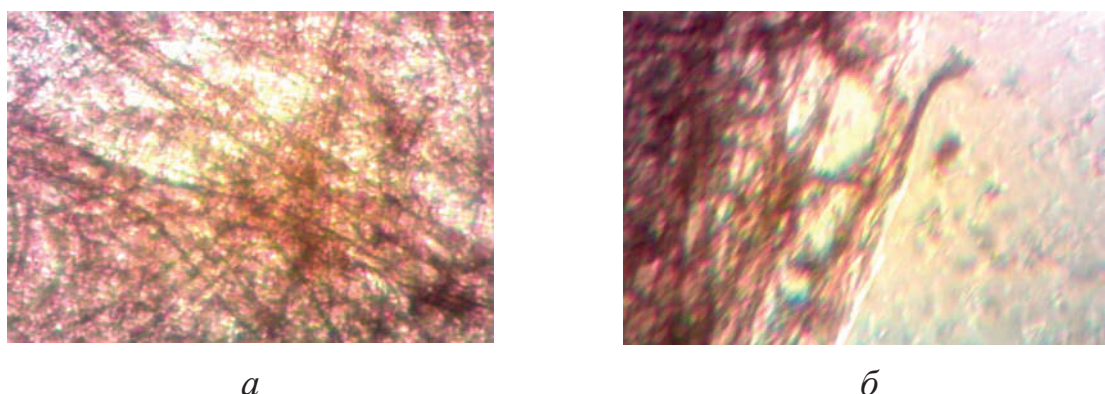
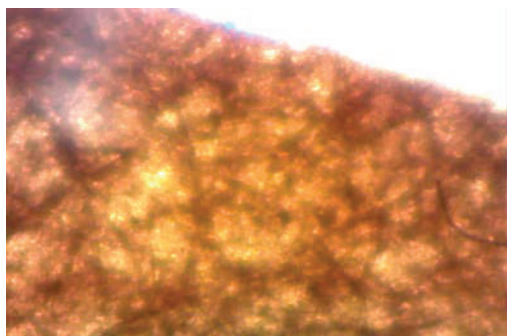
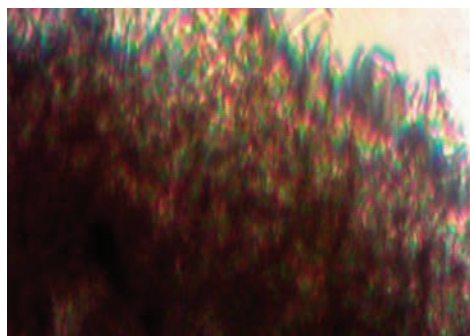


Рис. 1.25. Микрофотографии ($\times 400$) контрольного образца № 1 из 100 %-ной ЭИЦ (*а* – полотно фрагмента, *б* – край фрагмента) на момент окончания испытаний (коэффициент относительного светопропускания пробы масла = 0 % через 197 ч термического старения в контакте с медным катализатором и образцом № 1)



а



б

Рис. 1.26. Микрофотографии ($\times 400$) модифицированного образца № 5 из 97 %-ной ЭИЦ + 3 % БЦ (*а* – полотно фрагмента, *б* – край фрагмента) на момент окончания испытаний ($K_{oc\ 458}$ пробы масла = 0 % через 220 ч термического старения в контакте с медным катализатором и образцом № 5)

Представленные фотофакты (см. рис. 1.25 и 1.26) подтверждают повышенную нагревостойкость опытного образца бумаги № 5, модифицированного МКЦ из БЦ, полученной гидролизом с раствором 2,4 н. HCl, по сравнению с контрольным образцом № 1 из 100 %-ной ЭИЦ.

Таким образом, можно заключить, что введение в состав электроизоляционной бумаги из сульфатной небеленой хвойной целлюлозы (традиционно используемой при производстве диэлектрических материалов) структурообразующих компонентов из БЦ приводит к повышению электрической и механической прочности, нагревостойкости и сорбционной активности бумаги.

Полученный эффект от новой технологии производства ЭИБ путем её модификации биополимером в перспективе может способствовать увеличению ресурса бумажнопропитанной изоляции энергетических устройств, в частности силовых трансформаторов, в которых данный вид изоляции в настоящее время незаменим.

2. Свойства и применение технической целлюлозы из соломы и шелухи злаковых культур, полученной окислительно-органо-сольвентным способом

Основное место среди видов недревесного растительного сырья занимают отходы сельского хозяйства. В процессе выращивания и очистки зерна образуются многотонные отходы в виде соломы, плодовых оболочек (шелухи), которые по химическому составу представляют собой ценное возобновляемое сырье. Особо остро проблема переработки отходов сельского хозяйства стоит для тех территорий (Китай, Индия, страны СНГ, ряд российских регионов), где воспроизводство крупяных и хлебных злаков является основной отраслью, на которой строится их благосостояние.

Основными достоинствами недревесного сырья являются его ежегодная воспроизводимость и невысокая стоимость. В то же время однолетние растения являются источником ряда ценных продуктов природного происхождения, в том числе целлюлозы. Получение целлюлозы из недревесного растительного сырья возможно как традиционными щелочными способами делигнификации, так и современными, например, окислительно-органо-сольвентными. Органо-сольвентные способы делигнификации, являясь экологически малоопасными, позволяют получать техническую целлюлозу с высоким выходом и уникальными свойствами в одну стадию без применения хлорсодержащих реагентов, что существенно расширяет области применения. Это свидетельствует об актуальности исследований по разработке современных технологий, обеспечивающих комплексное использование отходов крупяных и злаковых культур как сырьевого материала для целлюлозно-бумажной и химической промышленности.

2.1. Морфологическое строение и химический состав соломы и шелухи злаковых культур

2.1.1. Общие сведения

При переработке крупяных и злаковых культур образуется два вида отходов: солома, которая остается на полях, и шелуха, которая после обмолота зерна локализуется на перерабатывающих заводах. Зёрна находятся в оболочке, её называют по-разному, например,

плодовой оболочкой, лузгой, цветковой чешуей или шелухой, которая представляет собой жесткие чешуйки светло-желтого цвета. Шелуха как крупнотоннажные отходы представляет собой доступное, однородное по составу сырье для целлюлозного производства.

Волокна однолетних растений отличны от древесных многообразием анатомических элементов. Основную массу составляют длинные волокна с заостренными концами, толщина и размер полостей могут изменяться от очень широких до узких. В значительном количестве встречаются сосуды, паренхимные и эпителиальные клетки, клетки эпидермиса, различные по форме, величине и структурным особенностям [24]. Для клеток эпидермиса характерно наличие устьиц, редких пор и зубчатых краев. Диагностическими признаками анатомических элементов волокнистого сырья из однолетних растений принято считать форму и размер волокон, наличие, размер и форму канала, характер окончаний в естественном виде и после механического действия размалывающей аппаратуры, наличие, размер и форму сосудов, паренхимных и эпителиальных клеток, характер поверхности, наличие, размеры и расположение пор у сосудов и паренхимных клеток [25].

Ткань соломины состоит из разнообразных анатомических элементов. Толщина стеблевой трубки (соломины) составляет 0,3...1,2 мм. По аналогии с древесиной в соломине различают мягкий луб (флоэму) и одревесневшую ткань (ксилему). Снаружи стебель защищен слоем покровной ткани – эпидермиса, слоя мертвых плоских чешуйчатых клеток с зубчатыми краями (рис. 2.1) [26].

К характерным признакам относят наличие устьиц, редких пор и зубчатых краев. Под эпидермисом расположен слой ситовидной склеренхимы, содержащей большое количество лубяных волокон (рис. 2.2). Средняя длина лубяных волокон соломы составляет 1...1,5 мм и представляет наибольший интерес для целлюлозного производства [26].

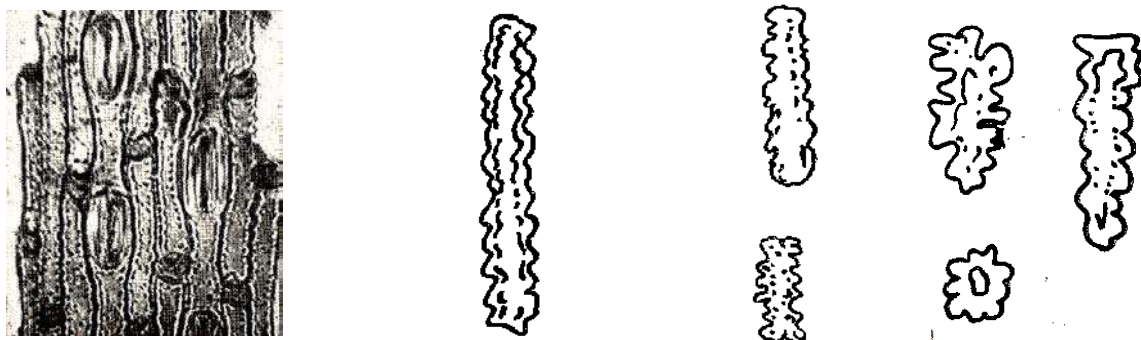


Рис. 2.1. Клетки эпидермиса ($\times 140$)

Следующий большой слой составляет паренхимная ткань (рис. 2.3).

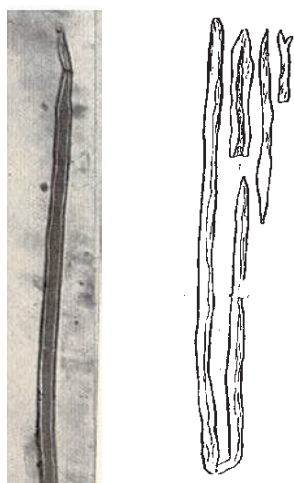


Рис. 2.2. Лубяные
волокна
склеренхимы



1



2

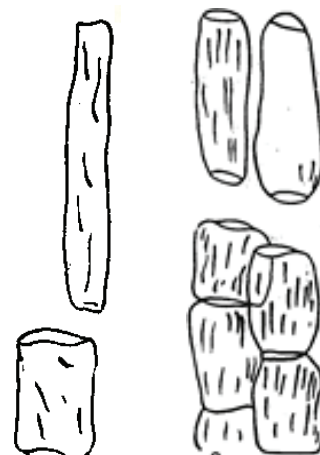


Рис. 2.3. Паренхимные клетки ($\times 140$):
1 – бочковидная паренхимная клетка;
2 – длинная паренхимная клетка

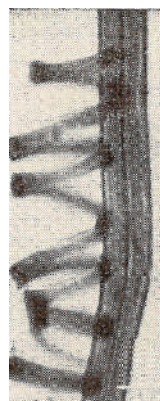
Паренхимные клетки имеют бочонкообразную форму и различны по длине. В паренхимной ткани до 30 % составляют сосуды трех типов: пористые, со спиральными и с кольчатыми утолщениями (рис. 2.4) [25].



1



2



3



4

Рис. 2.4. Сосуды ($\times 140$):
1 – членик пористого сосуда; 2 – спиральные сосуды;
3 – спиральные утолщения сосуда; 4 – кольцевые сосуды

Размеры перечисленных элементов приведены в таблице 2.1 [27].

Таблица 2.1

Размеры и характеристика клеток соломы

Клетки соломы	Размеры, мм		Характеристика
	длина	ширина	
Лубяные волокна	0,45...1,9	0,01...0,025	Острые концы, узкий канал
Паренхимные клетки	0,06...0,3	0,02...0,08	Тонкостенные
Сетчатые сосуды	До 0,6	До 0,05	Открыты по концам
Кольцевые и спиральные сосуды	0,015...0,135	До 0,005	Легко распадаются
Одревесневшие прозенхимные клетки	0,15...0,2	0,025...0,035	Похожи на клетки сердцевинных лучей древесины
Клетки эпидермиса	0,075...0,3	0,01...0,02	Имеют зазубренные края

2.1.2. Морфологическое строение культуры риса

Общий вид надземных органов и анатомические элементы культуры риса в период созревания представлены на рис. 2.5. Рис образует куст из нескольких узловатых стеблей (соломин) с обособленными листьями [28], [29].

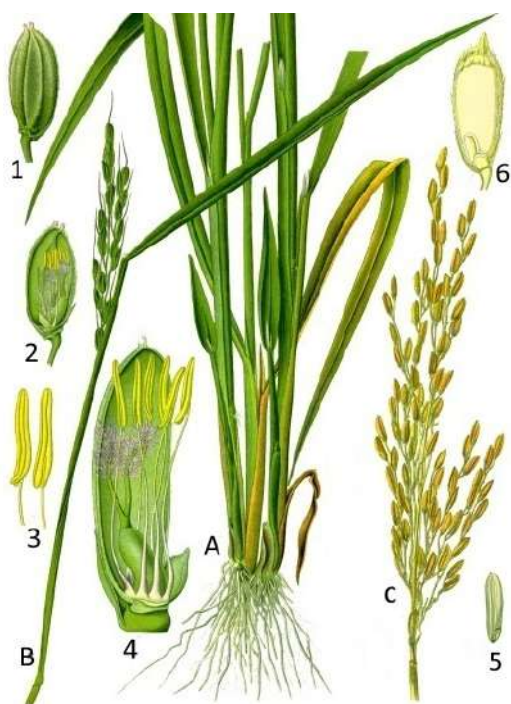


Рис. 2.5. Анатомические элементы культуры риса:

А – цветущий экземпляр растения, нижняя часть; В – метелка; С – часть растения с плодами (зерновками); 1 – колосок растения А; 2 – то же в продольном разрезе; 3 – тычинка; 4 – колосок, увеличенный, после удаления нижней цветковой чешуи; 5 – эндосперм и зародыш; 6 – зерновка растения в продольном разрезе

Рисовая шелуха (по данным [30]) – это один из наиболее трудно реализуемых, но значительных по объему отходов сельскохозяйственного производства. Она составляет около 20 % от массы производимого товарного риса. Рисовую шелуху, как и рисовую солому, используют в качестве низкокалорийной пищи, некачественного топлива или удобрения из-за высокого содержания в ней двуоксида кремния.

Анализ научно-патентной информации показал, что современная утилизация рисовой шелухи проводится по следующим направлениям: получение энергии, пара и газа путем сжигания, получение неорганических соединений (силикат углерода, соединения кремния: диоксид, карбид, нитрид, тетрахлорсилан), получение органических соединений (полисахариды, фурфурол, ксилоза, этиловый спирт, кислоты: уксусная, левулиновая, фитиновая и щавелевая и др.), получение наполнителей для пластмасс, огнестойких и термоизоляционных материалов, строительных смесей, получение кормов для животных, производство удобрений в сельском хозяйстве, получение сорбентов для удаления различных ионов из растворов, нефтепродуктов, получение ингибиторов и волокнистых материалов [31].

2.1.3. Морфологическое строение культуры овса

Стебель овса – соломина с 2...4 узлами и полыми междоузлиями (3...5), по форме округлая, полая, неопушенная, зеленого или сизого (ввиду воскового налета) цвета. Стеблевые узлы широкие, реже узкие, голые или опушенные, зеленые или окрашенные антоцианом. Число междоузлий равно числу листьев. Листья линейные, состоят из листового влагалища и листовой пластинки. Листовая пластинка голая или покрыта волосками. Соцветие – метелка, состоящая из главного стержня и боковых веточек, собранных полумутовками (ярусами), обычно в метелке 5...7 полумутовок. От главного стержня отходят ветви первого и последующих порядков. Колосок состоит из двух тонких колосковых чешуй и цветков. У пленчатых форм колосок имеет 1...4, у голозерных – 2...7 и более цветков. Цветок имеет две цветковые чешуи, пестик с перистым двухлопастным рыльцем, три тычинки и две одноцветковые пленочки (лодикулы). Наружная цветковая чешуя у остистых форм несет ость. Внутренняя цветковая чешуя узкая, тонкая, развита слабее, чем наружная.

Плод – зерновка, опушенная, продолговатой или веретеновидной формы с выраженной продольной бороздкой на брюшной стороне.

У пленчатых форм зерновка не срастается с цветковыми чешуями, а плотно охвачена ими. Зерновка состоит из оболочки, эндосперма и зародыша. Наружная часть оболочки образована из стенок завязи и служит плодовой оболочкой (околоплодником). Вся остальная часть зерновки представляет собой семя. Зерновки овса пленчатые, но чешуи не срослены с зерновкой, а свободно ее обволакивают (у голозерных овсов пленок нет). Они имеют удлинленную, сильно суженную форму, а у пленчатых – веретеновидную с сильным заострением к верхушке. Поверхность чешуй гладкая, а самой зерновки – слабо опушенная, бороздка широкая, имеется хохолок.

Механическую прочность стеблю придают утолщения или узлы, внутри которых заключены поперечные перегородки, разделяющие стебель на ряд сочленений, или междоузлий [32]. Общий вид культуры овса посевного представлен на рис. 2.6.

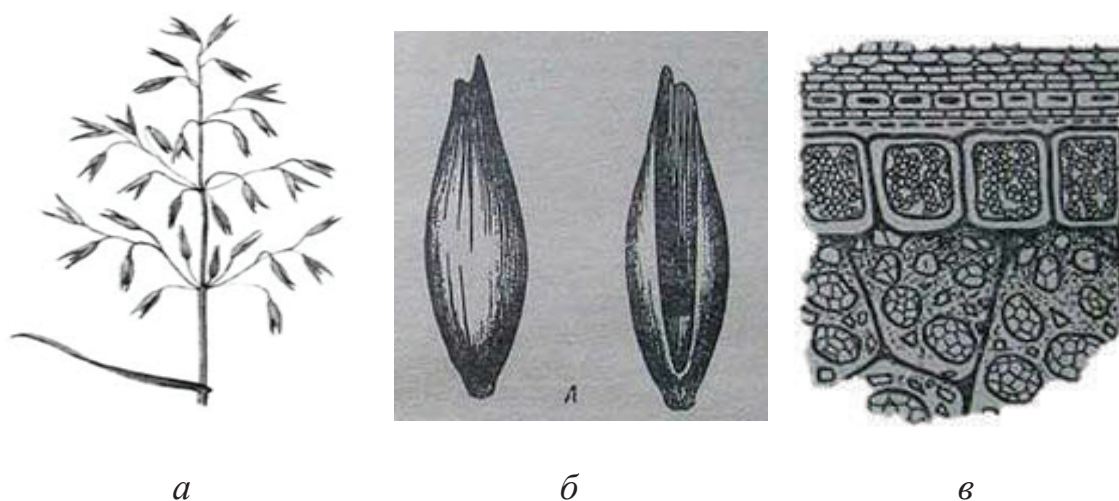


Рис. 2.6. Анатомические и морфологические элементы культура овса:
а – общий вид; *б* – общий вид зерновки со стороны бороздки и спинки;
в – строение оболочек:
1 – перикарп; *2* – остатки перисперма; *3* – алейроновый слой;
4 – слой клеток с мелкими зёрнами крахмала и бедна; *5* – эндосперм

Размеры волокон овсяной соломы следующие: длина – 1,5 мм, ширина – 17 мкм [33]. Длина волокон стеблей соломины близка к длине волокон древесины лиственных пород (0,8...1,7 мм у осины, 0,8...1,6 мм у березы). По ширине волокна культуры овса несколько уступают древесине лиственных пород (20...45 мкм у осины, 24...40 мкм у березы) [25].

2.1.4. Морфологическое строение культуры гречихи

При выращивании и переработке зерна гречихи образуются отходы его производства, в частности гречишная солома, доля которой в общей надземной массе растений составляет 42...62 %, и гречишная шелуха, доля которой составляет 20...30 % от массы зерна. Гречиха относится к семейству гречишных (*Polygonaceae*) к роду *Fagopyrum*. Растения чаще однолетние, с голыми ветвистыми коленчатыми стеблями, несущими очередные стреловидные треугольные листья (рис. 2.7).

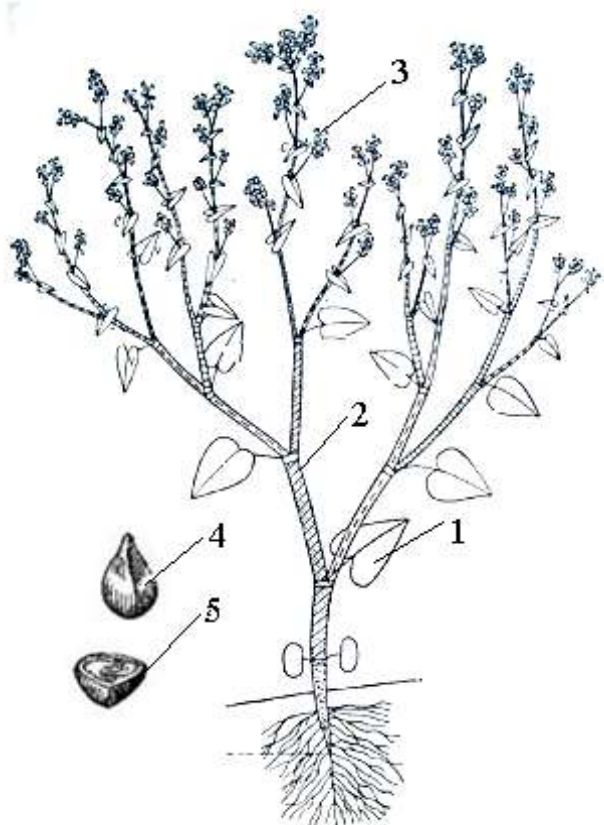


Рис. 2.7. Растение обыкновенной гречихи (*F. Sagittatum Gilib.*), подвид обычная (*ssp. vulgare*): 1 – стреловидные треугольные листья; 2 – голые коленчатые стебли; 3 – соцветия; 4 – общий вид плода; 5 – трёхгранный орешек в разрезе

Соцветие гречихи – сложная кисть. Плод гречихи обыкновенной (*Fagopyrum esculentum Moench.*) – трехгранный орешек серой, коричневой или черной окраски длиной 5,75...1,00 мм, шириной 3,0...3,5 мм. Иногда встречаются единичные плоды гречихи с 2...4 или 10...12 гранями. Оболочка защищает зародыш и эндосперм от повреждений и влияния неблагоприятных внешних условий. Во время созревания плода она приобретает разнообразную, характерную для каждого сорта окраску: коричневую, рыже-коричневую, черную, ярко-серую (серебристую) с разными оттенками и тонами, однотонную или с рисунком в виде точек, штрихов [34].

Шелуха гречихи твердая, не сросшаяся с семенем, сформирована из трех плодолистиков (редко 2...12) и стенок плодопочки [34]. Шелуха гречихи (околоплодник) состоит из четырех слоев: эндосперма наружного, клетки которого расположены по длине плода и имеют утолщенные стенки; склеренхимного толщиной 0,05...0,11 мм, толщина которого в отдельных частях плода неодинакова (у ребер наибольшая – шесть рядов клеток, по середине грани наименьшая – три слоя клеток); коричнево-красного прозенхимного слоя толщиной 0,04...0,06 мм; внутреннего однослойного эпидермиса.

2.1.5. Компонентный состав недревесного растительного сырья

Основными компонентами растительных тканей являются углеводный комплекс (гемицеллюлозы, целлюлоза), лигнин, экстрактивные и минеральные вещества. Отличительными особенностями химического состава такого сырья являются повышенная зольность, высокое содержание гемицеллюлоз, водорастворимых веществ. По компонентному составу солома злаковых культур ближе к листовенной древесине. В табл. 2.2 приведен состав соломы в сравнении с древесиной (по результатам исследований) [25], [35] – [38].

Таблица 2.2

Химический состав соломы и древесины

Компоненты, %	Солома		Древесина	
	риса	овса	ели	осины
Целлюлоза	45,6	47,0	46,1	41,8
Лигнин	14,6	18,0	28,1	21,8
Пентозаны	23,4	29,0	5,1	16,3
Водный экстракт	12,7	2,4	2,8	2,8
Смолы, жиры, воски	6,0	3,5	1,0	0,8
Легкогидролизуемые полисахариды	28,8	30,5	17,3	20,3
Зола	17,2	3,0	0,3	0,3

Отличительными особенностями недревесного растительного сырья являются высокое содержание минеральных компонентов, экстрактивных веществ, неоднородность фракционного состава волокон. Имеющиеся в литературе сведения о составе растительного сырья

несколько отличны по числовым показателям, что обусловлено различными сортами и условиями его произрастания.

Химический состав *соломы овса* наиболее «сбалансирован» по отношению к прочим видам недревесного сырья. Углеводный комплекс соломы овса характеризуется высоким содержанием гемицеллюлоз (особенно пентозанов), поэтому волокнистые полуфабрикаты из нее легко подвергаются размолу и имеют хорошие бумагообразующие свойства. Гексозанов в соломе содержится меньше. К основным полисахаридам гемицеллюлоз соломы относят глюкуроноксиланы, молекулы которых построены из остатков D-ксилозы и содержат небольшие количества L-арабинозы и D-глюкуроновой кислоты или 4-O-метил-D-глюкуроновой кислоты [39].

По данным [40], около 40 % общего количества пентозанов в соломе являются трудногидролизуемыми и прочно связаны с целлюлозой в единый комплекс. Солома содержит относительно немного гексозанов, но имеется довольно значительное количество полиуроновых кислот, легко растворимых при щелочной варке.

Солома овса содержит малое количество лигнина, экстрактивных и минеральных веществ. Строение лигнина *соломы овса* напоминает лигнин лиственной древесины: кроме пирокатехиновых, он содержит пирогаллоловые остатки. Однако при окислении нитробензолом лигнин соломы дает меньший выход сиригила, что является признаком меньшего одревеснения. Кроме того, лигнин соломы менее полимеризован и, возможно, менее прочно связан с углеводными компонентами, чем лигнин древесины. В результате он обладает большей реакционной способностью, легче поддается действию делигнифицирующих реагентов с меньшим их расходом [26].

Шелуха овса содержит значительное количество лигнина и веществ, растворимых в горячей воде.

Высокое содержание целлюлозы в соломе свидетельствует о целесообразности использования такого сырья для переработки. Однако затруднения при варке соломы могут вызывать содержащиеся в ней минеральные и жировосковые вещества, препятствующие проникновению варочных реагентов внутрь лигноуглеводной матрицы.

Содержание экстрактивных веществ в соломе примерно такое же, как и в древесине лиственных пород. Экстрактивные вещества имеют важное практическое значение для растения, обладая фунгицидным, бактерицидным и инсектицидным действием, обеспечивая устойчивость к разрушающим грибам, микроорганизмам и насекомым (фенольные соединения), защищают при повреждениях (экссудаты).

Вещества, экстрагируемые из древесины органическими растворителями (экстрактивные вещества), условно называют смолами. К ним относятся смоляные высшие и жирные кислоты (насыщенные и ненасыщенные), жиры, воски, неомыляемые вещества (фитостерины и др.). Особенность соломы злаковых культур состоит в том, что основное количество жировоскового слоя сосредоточено на внешней и внутренней поверхности соломины. Он выполняет защитную функцию и придает поверхности соломины гидрофобные свойства.

Результаты химического анализа недревесного растительного сырья представлены в табл. 2.3 [41] – [44].

Таблица 2.3

Компонентный состав соломы и шелухи крупяных культур

Компоненты, %	Солома			Шелуха		
	риса	гречихи	овса	риса	гречихи	овса
Целлюлоза Кюршнера-Хоффера	43,6±0,5	38,4±0,5	47,0±0,5	38,6±0,5	29,4±0,5	48,8±0,5
Пентозаны	11,6±0,5	9,8±0,5	24,0±0,5	–	19,8±0,5	–
Лигнин (ГОСТ 11960)	22,3±0,5	20,0±0,5	18,0±0,5	31,3±0,5	34,7±0,5	23,2±0,5
Вещества, растворимые: – в хлористом метиле (ГОСТ 6841)	5,1±0,2	4,7±0,2	2,3±0,5	2,0±0,2	1,6±0,2	1,4±0,2
– в горячей воде	3,7±0,5	20,4±0,5	4,0±0,5	11,0±0,5	7,4±0,5	14,8±0,5
Минеральные вещества (ГОСТ 18461)	13,7±0,5	5,8±0,5	3,0±0,5	16,9±0,5	5,0±0,5	4,4±0,5

Как видно из табл. 2.3, *солома риса* содержит больше целлюлозы, но меньше лигнина, минеральных и водорастворимых веществ, чем шелуха, но больше веществ, растворимых в органических растворителях [45] – [48].

Шелуха риса представляет собой жесткие чешуйки светло-желтого цвета, состоящие, как и древесина, из лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз (в основном, пентозанов). По качественному составу органической части шелуха риса мало отличается от лиственной древесины. Углеводов в *рисовой шелухе* больше, чем в соломе риса (34...42 %) [39]. Однако углеводный комплекс содержит больше

гемицеллюлоз [30]. Это значительно меньше, чем в древесине, поэтому *рисовую шелуху* практически не используют для производства целлюлозы. Отличием соломы и шелухи риса является особое строение гемицеллюлозного комплекса [49], включающего арабиноглюкуроноксилян с молекулярной массой 22100 и степенью полимеризации 167.

Особенность компонентного состава шелухи и соломы риса заключена в высокой зольности (от 8 до 32 %). Зола сосредоточена главным образом в узлах, листьях и рубашках, причем в составе золы преобладает диоксид кремния (до 60 % от общего количества золы у соломы). Это происходит из-за окисления почвы в зоне распространения корней, в результате чего кремний, в больших количествах содержащийся в почвах, где произрастает рис, поступает в растение. Кремний распространен в растении в виде монокремниевой кислоты, которая сконцентрирована преимущественно у внешних поверхностей растительных тканей, где и образует в результате полимеризации целлюлозно-кремнеземную структуру, хорошо растворимую в воде [49], [50]. Кремний в рисовой шелухе находится в виде аморфного диоксида опаловой структуры [30]. Высокое содержание опалового кремнезема обеспечивает относительно постоянную равновесную влажность рисовой шелухи, зависящую от влажности воздуха и составляющую 8...13 % [51]. Кроме того, кремнезем придает рисовой шелухе значительную твердость и, следовательно, высокую абразивность, что приводит к быстрому износу измельчающего оборудования, а при пневматической транспортировке шелухи – износу трубопроводов.

Малая насыпная плотность рисовой шелухи (0,1...0,14 кг/м³) [50], [51] делает ее транспортировку основной статьей затрат при переработке, поэтому перерабатывать шелуху целесообразно недалеко от предприятий, осуществляющих шелушение риса. Высокая себестоимость перевозок представляет основное препятствие утилизации рисовой шелухи, поскольку из всех видов переработки себя оправдывают лишь те, в результате которых получают достаточно дорогие или дефицитные продукты [30].

Содержание лигнина в *рисовой шелухе* зависит от сорта риса и условий его произрастания и колеблется в интервале от 19 до 25 % [38], [50], [51].

Солома овса обладает наиболее приемлемым составом для химической переработки. Солому овса можно охарактеризовать малым количеством лигнина, экстрактивных и минеральных веществ, высоким

содержанием целлюлозы [43]. *Шелуха овса* содержит значительное количество лигнина и веществ, растворимых в горячей воде. Высокое содержание целлюлозы в шелухе и соломе свидетельствует о целесообразности использования такого сырья для переработки. Однако затруднения при варке могут вызывать содержащиеся в нем минеральные и жировосковые вещества, препятствующие проникновению варочных реагентов внутрь лигноуглеводной матрицы [52].

Солома и шелуха гречихи содержат значительное количество веществ, растворимых в горячей воде (красители, пигменты), и лигнина, но меньше целлюлозы (см. табл. 2.3) [42]. Согласно литературным данным [38] в растительных сельскохозяйственных отходах гречихи много пентозанов [38], но в отличие от лиственной и хвойной древесины в гидролизатах практически отсутствует манноза, и, следовательно, в составе гемицеллюлоз отсутствуют глюкоманнаны и галактоглюкоманнаны. Основную часть гемицеллюлоз стеблей и оболочек гречихи составляют ксиланы. Эти полисахариды имеют сходный мономерный состав и отличаются от ксиланов ряда однолетних растений высоким содержанием уроновых кислот в сочетании с небольшим количеством арабинозы [25]. Уроновые кислоты в основном представлены галактуроновой кислотой. Глюкуроновая кислота обнаружена в следовых количествах и не во всех сортах гречихи.

Содержание полисахаридов, полученных из отходов переработки гречихи, и их моносахаридный (качественный и количественный) состав зависят от вида сырья (шелуха или солома), от сорта растения и способа извлечения. Суммарный выход полисахаридов из шелухи гречихи изменяется в интервале 3,2...6,3 % от массы сухого сырья, из соломы – 7,6...12,2 % [53].

В лаборатории Института химии ДВО РАН проведены исследования состава неорганических компонентов в золе и экстрактах из отходов производства гречихи посевной в зависимости от сорта растения (род *Fagopyrum*), вида сырья (солома или шелуха) и условий его переработки [34]. Согласно данным анализа зола из шелухи и соломы гречихи имеет кристаллическое состояние. Выход золы из шелухи гречихи составляет 1,5...2,3 %, а из соломы – 2,8...11,1 % в зависимости от сорта растения. В составе зольных остатков шелухи и соломы гречихи обнаружен одинаковый набор элементов: ионы калия, магния, фосфора, кремния, кальция, железа, натрия, марганца, алюминия, цинка, меди, никеля, хрома и серебра. Их концентрация в золе зависит от сорта растения и места произрастания. Содержание кремнезема в золе гречишной шелухи составляет примерно 4 %,

а в золе гречишной соломы – до 2 %. Исследование SiO_2 , выделенного из золы данного сырья, показало, что это вещество находится в кристаллической форме: в золе из шелухи гречихи – в формах α -кварца и кахчолонга, а в золе из соломы гречи – α -кварца, кахчолонга и тридимита. Поскольку содержание зольных веществ в соломе и шелухе гречихи невелико, они не представляют интереса для получения полезных продуктов.

Шелуха гречихи представляет собой пористое тело. Ее структура состоит, в основном, из соединений углерода, которые связаны за счет радикальных связей, а остальные элементы за счет Ван-дер-Ваальсовых связей. Это позволяет рассматривать применение шелухи гречихи в качестве сорбентов с регулируемыми сорбционными свойствами [54] и экосорбентов [55].

Сообщений о применении соломы гречихи очень мало. В России солому гречихи используют в качестве удобрения в сельском хозяйстве, и лишь незначительную ее часть применяют в гидролизной промышленности. В зависимости от условий гидролиза получают разные по составу растворы полисахаридов, некоторые из них обладают биологически активными свойствами. В большей части гидролизаты используют для выращивания пищевых дрожжей или в качестве субстрата для различных ферментационных процессов [50].

2.2. Общие сведения о проведении окислительно-органо-сольвентных варок с предварительной щелочной обработкой недревесного растительного сырья

2.2.1. Проведение щелочной обработки растительного сырья

Выделение минерального компонента из растительного сырья проводили в лабораторной реакторной системе LR-2.ST (рис. 2.8), которая состоит из штатива в сборе с крышкой LR-2.ST, привода EUROSTAR power control vise P4, якорной мешалки с отверстиями LR 2000.11, отсекающего потока LR 2000.20, двустенного реакторного сосуда со сливным клапаном LR-2000.2.

Порядок проведения обработки сырья:

- продолжительность подъема температуры до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 15 минут; температура обработки $90\text{ }^{\circ}\text{C}$; жидкостный модуль 10:1;
- навеска соломы риса 150 г а.с.с.; концентрация раствора едкого натра 24 г/л, продолжительность обработки 240 минут;

- навеска соломы овса и гречихи 150 г а.с.с., концентрация раствора NaOH 40 г/л, продолжительность обработки 60 минут;
- навеска шелухи риса, овса и гречихи 200 г а.с.с., концентрация раствора щелочи 40 г/л, продолжительность обработки 60 минут.

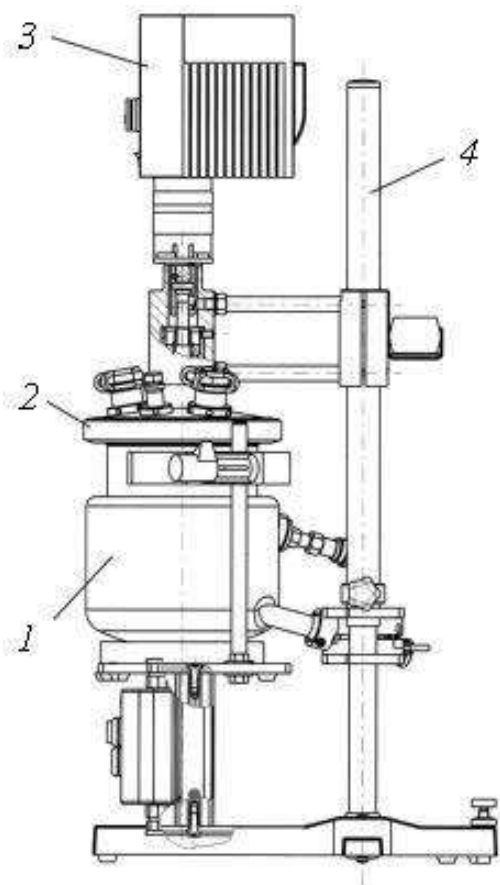


Рис. 2.8. Лабораторная реакторная система LR-2.ST:

1 – двустенный реакторный сосуд со сливным клапаном LR-2000.2;
2 – крышка LR-2.ST; 3 – привод EUROSTAR power control vise P4;
4 – штатив

Для получения технической целлюлозы из рисовой шелухи с сохранением минеральной части щелочную обработку не проводили. По окончании стадии щелочной обработки получают волокнистый материал. После обработки щелочной раствор отфильтровывали под вакуумом и приступали к стадии варки без промежуточной промывки волокнистого материала.

Приготовление и анализ щелочного раствора. Щелочной раствор готовят в необходимом количестве в зависимости от навески а.с.с. и вида растительного сырья. Навеску едкого натра растворяют в мерной колбе дистиллированной водой и охлаждают, затем доводят до метки.

Приготовленный щелочной раствор анализируют титриметрическим методом, основанным на нейтрализации едкого натра соляной кислотой известной концентрации в присутствии индикатора – фенолфталеина.

2.2.2. Проведение окислительно-органо-сольвентных варок волокнистого материала

Окислительно-органо-сольвентные варки проводят в лабораторной реакторной системе LR-2.ST (см. рис. 2.8). Для поддержания необходимой температуры используют циркуляционный термостат, который состоит из погружного модуля терморегулирования LT-205 и ванны в кожухе с крышкой.

В реактор подают варочный раствор, состоящий из варочной композиции рПУК, воды и стабилизатора пероксидных соединений. В качестве стабилизатора используют органофосфонат – ИОМС (ТУ 2439-369-0576344-2003). К волокнистому материалу или, в случае получения технической целлюлозы с минеральным компонентом, подготовленному сырью в реактор лабораторной реакторной системы приливают необходимый объем варочного раствора в соответствии с жидкостным модулем 10:1 и расходом 0,4...0,8 г/г к а.с.с. Начало варки фиксируют с момента достижения температуры 90 °С. Продолжительность варки при температуре 90 °С – 90...120 минут в зависимости от требуемого качества технической целлюлозы. По окончании процесса варки отработанный варочный раствор отбирают под вакуумом. Целлюлозную массу промывают дистиллированной водой до нейтральной pH, отжимают, сушат и анализируют.

Приготовление и анализ рПУК. Для получения рПУК нужной концентрации необходимо рассчитать количества входящих в состав композиции реагентов. Для этого проводят анализ исходных компонентов.

Анализ исходных химических реагентов. Определение концентрации пероксида водорода в водном растворе пероксида водорода проводят перманганатометрическим методом [56].

Из анализируемого раствора пероксида водорода пипеткой отбирают 1 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора пипеткой отбирают пробу 10 мл и переносят в колбу для титрования, добавляют 1 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 30 мл дистиллированной воды. Полученную смесь титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления устойчивой розовой окраски. Концентрацию пероксида водорода ($C_{H_2O_2}$, %) рассчитывают по формуле

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

где V_{KMnO_4} – объем раствора $KMnO_4$, пошедший на титрование пробы, мл;

N_{KMnO_4} – нормальность перманганата калия (0,1 н.);

$mЭ$ – миллиэквивалент пероксида водорода (0,017 мг/моль);

V_{PP} – объем пробы, взятой на титрование (10 мл).

Определение концентрации уксусной кислоты в водном растворе ледяной уксусной кислоты проводят прямым титрованием раствором гидроксида натрия. Из анализируемого раствора уксусной кислоты отбирают пипеткой 1 мл, который переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора пипеткой отбирают аликвоту 10 мл и переносят ее в колбу для титрования, туда же добавляют 10 мл дистиллированной воды, 3...5 капель фенолфталеина. Затем смесь титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия до появления устойчивой розовой окраски. Концентрацию уксусной кислоты (C_{CH_3COOH} , %) рассчитывают по формуле

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

где V_{NaOH} – объем раствора NaOH, пошедший на титрование пробы, мл;

N_{NaOH} – нормальность гидроксида натрия (0,1 н.);

$mЭ$ – миллиэквивалент уксусной кислоты (0,06005 мг/моль);

V_{PP} – объем пробы, взятой на титрование (10 мл).

Расчет количеств исходных реагентов, необходимых для приготовления рПУК. Для получения рПУК смешивают ледяную уксусную кислоту (не менее 96,0 %) с пероксидом водорода (33,0...35,6 %) при температуре 20 ± 5 °С. Соотношение уксусной кислоты и пероксида водорода поддерживается равным 1,5:1. В качестве катализатора используют концентрированную серную кислоту [57].



Пусть требуется получить 850 г рПУК. Теоретическое количество уксусной кислоты m_{CH_3COOH} , необходимое для получения 850 г рПУК, составит:

$$m_{CH_3COOH} = \frac{60 \cdot 850}{76} = 671,05 \text{ г.} \quad (2.3)$$

При эквимольных количествах реагентов (1:1) необходимо 671,05 г уксусной кислоты, а при избыточном соотношении (1,5:1) количество уксусной кислоты составит:

$$m_{CH_3COOH} = 671,05 \cdot 1,5 = 1006,56 \text{ г.} \quad (2.4)$$

Объем уксусной кислоты (V_{CH_3COOH} , мл) рассчитывали с учетом плотности и концентрации раствора:

$$V_{CH_3COOH} = \frac{m_{CH_3COOH} \cdot 100}{C_{CH_3COOH} \cdot \rho_{CH_3COOH}}, \quad (2.5)$$

где ρ_{CH_3COOH} – плотность уксусной кислоты ($\rho_{CH_3COOH} = 1,06$ г/см³);

C_{CH_3COOH} – концентрация уксусной кислоты, определенная по справочнику [58], в зависимости от плотности (96,0 %).

Для расчета необходимого количества пероксида водорода использовали аналогичные соотношения (2.3; 2.4; 2.5):

$$m_{H_2O_2} = \frac{34 \cdot 850}{76} = 380,26 \text{ г.}$$

Объем пероксида водорода ($V_{H_2O_2}$, мл) рассчитывали с учетом плотности и концентрации раствора:

$$V_{H_2O_2} = \frac{m_{H_2O_2} \cdot 100}{C_{H_2O_2} \cdot \rho_{H_2O_2}}, \quad (2.6)$$

где $\rho_{H_2O_2}$ – плотность пероксида водорода ($\rho_{H_2O_2} = 1,136$ г/см³);

$C_{H_2O_2}$ – концентрация пероксида водорода, определенная путем титрования перманганатом калия (35,6 %).

Масса серной кислоты $m_{H_2SO_4}$ составляет 2 % от массы пероксида водорода и уксусной кислоты:

$$m_{H_2SO_4} = (1006,56 + 380,26) 0,02 = 27,74 \text{ г.}$$

Объем серной кислоты ($V_{H_2SO_4}$, мл) с учетом плотности и концентрации раствора

$$V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4} \cdot 100}{C_{H_2SO_4} \cdot \rho_{H_2SO_4}},$$

где $\rho_{H_2SO_4}$ – плотность серной кислоты ($\rho_{H_2SO_4} = 1,811$ г/см³);

$C_{H_2SO_4}$ – концентрация серной кислоты, определенная по справочнику [58], в зависимости от плотности (95,4 %).

Необходимый объем уксусной кислоты помещают в колбу на 2000 мл. В эту же колбу добавляют расчетное количество серной кислоты при перемешивании. К полученной смеси дозируют необходимое количество пероксида водорода со скоростью 5 мл/мин. Смесь

оставляют на 24 часа при комнатной температуре. Готовую рПУК хранят в холодильнике.

Анализ рПУК. В готовой композиции рПУК определяют концентрацию перуксусной кислоты и пероксида водорода. Из анализируемой композиции рПУК пипеткой отбирают 1 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора пипеткой отбирают в колбу для титрования аликвоту 10 мл, туда же добавляют 1 мл 2 н. серной кислоты и 30 мл дистиллированной воды. Полученную смесь титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 , до слабой розовой окраски (V_1). После этого добавляют 1 шпатель сухого иодида калия KI и 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до полного обесцвечивания (V_2).

Концентрацию пероксида водорода ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, г/л) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_1 \cdot N_1 \cdot m\mathcal{E}_1 \cdot 100}{V_{np} \cdot 10 \cdot \rho}, \quad (2.7)$$

где V_1 – объем перманганата калия, пошедший на титрование пробы, мл;

N_1 – нормальность перманганата калия (0,1 н.);

$m\mathcal{E}_1$ – миллиэквивалент пероксида водорода (0,017 мг/моль);

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

ρ – плотность H_2O_2 , г/см³.

Концентрацию рПУК ($C_{\text{рПУК}}$, г/л) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{рПУК}} = \frac{V_2 \cdot N_2 \cdot m\mathcal{E}_2 \cdot 100}{V_{np} \cdot 10 \cdot \rho}, \quad (2.8)$$

где V_2 – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы, мл;

N_2 – нормальность тиосульфата натрия (0,1 н.);

$m\mathcal{E}_2$ – миллиэквивалент надуксусной кислоты (0,038 мг/моль);

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

ρ – плотность рПУК, г/см³.

Определение остаточного количества перуксусной кислоты и пероксида водорода в отработанном растворе. Из анализируемого отработанного раствора пипеткой отбирают 1 мл в колбу для титрования, добавляют 1 мл 2 н. серной кислоты, 30 мл дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 до слабой розовой окраски (V_1). После этого добавляют шпатель

сухого КJ, 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до полного обесцвечивания (V_2).

Концентрацию пероксида водорода ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, г/л) в отработанном растворе рассчитывали по формуле

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_1 \cdot N_1 \cdot m\mathcal{E}_1 \cdot V_{p-pa}}{V_{np}}, \quad (2.9)$$

где V_1 – объем перманганата калия, пошедший на титрование пробы, мл;

N_1 – нормальность перманганата калия (0,1 н.);

$m\mathcal{E}_1$ – миллиэквивалент пероксида водорода (0,017 мг/моль);

V_{p-pa} – объем отработанного раствора, мл;

V_{np} – объем пробы отработанного раствора, взятой на титрование, мл.

Концентрацию перуксусной кислоты ($C_{\text{ПУК}}$, г/л) в отработанном растворе рассчитывали по формуле

$$C_{\text{ПУК}} = \frac{V_2 \cdot N_2 \cdot m\mathcal{E}_2 \cdot V_{p-pa}}{V_{np}}, \quad (2.10)$$

где V_2 – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы, мл;

N_2 – нормальность тиосульфата натрия (0,1 н.);

$m\mathcal{E}_2$ – миллиэквивалент перуксусной кислоты (0,038 мг/моль);

V_{p-pa} – объем отработанного раствора, мл;

V_{np} – объем пробы отработанного раствора, взятой на титрование, мл.

2.2.3. Определение константы скорости реакции разложения пероксидных соединений

Скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Обработку экспериментальных данных по кинетике разложения пероксидных соединений в композиции рПУК проводили по уравнению реакции первого порядка:

$$K_p = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0 - C_p}{C_\tau - C_p}, \quad (2.11)$$

где K_p – константа скорости реакции, с^{-1} ;

τ – продолжительность процесса, с;

C_0 – концентрация рПУК с учетом термического разложения, моль/л;

C_p – равновесная концентрация рПУК, моль/л;

C_τ – концентрация рПУК в момент времени τ .

В данной работе для определения констант скорости реакций разложения пероксидных соединений использовался графический метод, заключающийся в построении графика, выражающего для реакции первого порядка линейную зависимость функции $\lg (C_0 - C_p / C_\tau - C_p)$ или, как в данном случае, $\lg (C_0 / C_\tau)$ при $C_p = 0$ от продолжительности процесса (рис. 2.9).

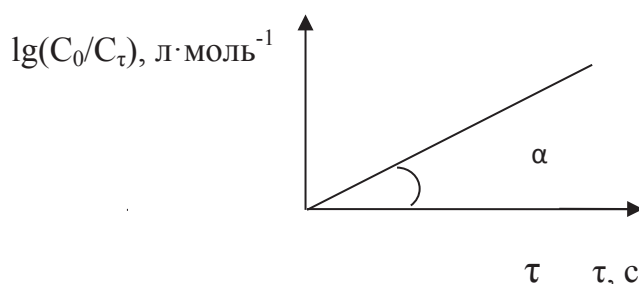


Рис. 2.9. Зависимость $\lg (C_0/C_\tau)$ от продолжительности процесса

Таким образом, $K_p = \operatorname{tg} \alpha$.

2.3. Получение технической целлюлозы окислительно-органо-растворителем способом с предварительной щелочной обработкой соломы крупяных злаков

2.3.1. Получение технической целлюлозы из соломы риса

Проведение щелочной обработки соломы риса. Стадия щелочной обработки необходима для удаления из сырья минеральных компонентов. Сопутствующими процессами являются частичное удаление лигнина и экстрактивных веществ, набухание и разрыхление структуры клеточной стенки волокон. Под воздействием щелочи липидный слой, локализованный на поверхности соломины (как внешней, так и внутренней), разрушается (омыляется) и эпидермис становится доступным действию химических реагентов. После щелочной обработки растительного сырья получаем волокнистый материал.

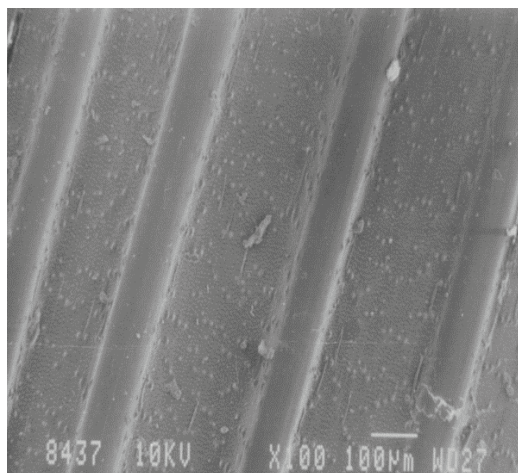
В отсутствие щелочной обработки весь минеральный компонент сохраняется в растительном материале и при дальнейшей окислительно-органосольвентной варке не удаляется.

Для полного удаления минерального компонента и сохранения углеводной части при щелочной обработке соломы риса была проведена серия однофакторных экспериментов щелочной обработки при трёхкратном повторении каждого опыта. Переменные факторы варьировались в следующем диапазоне: концентрация водного раствора NaOH (Z_2 , н.) – 0,2...1 н., продолжительность обработки (Z_1 , мин) – 60...240 мин. Контролируемыми параметрами были выход волокнистого продукта от а.с.с. (y_1 , %), массовая доля в нём остаточного лигнина (y_2 , %) и минерального компонента (y_3 , %). Для получения экспериментально-статистической модели объекта был проведен регрессионный анализ результатов экспериментов для плана первого порядка 2^2 . Полученные результаты расчётов и статистического анализа позволили определить адекватные для доверительной вероятности 0,95 регрессионные математические зависимости (формулы) параметров волокнистого продукта. С использованием этих зависимостей была составлена математическая модель оптимизационной задачи по поиску значений входных факторов, обеспечивающих минимальное содержание минерального компонента в волокнистом материале, следующего вида:

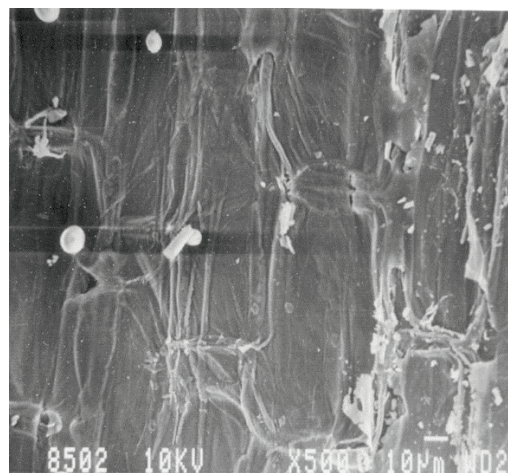
$$\left\{ \begin{array}{l} y_3 = 11,3 - 0,023Z_1 - 2,5Z_2 + 0,003Z_1Z_2 \rightarrow \min \text{ (целевая функция)} \\ y_1 = 70,3 - 0,0139Z_1 - 20,6Z_2 \geq 52 \\ y_3 = 11,3 - 0,023Z_1 - 2,5Z_2 + 0,003Z_1Z_2 \geq 0 \\ y_2 = 12,3 - 0,016Z_1 - 3,6Z_2 + 0,002Z_1Z_2 \geq 0 \\ 0 < Z_1 \leq 240 \text{ (граничные условия)} \\ 0,5 < Z_2 \leq 1 \text{ (граничные условия).} \end{array} \right.$$

Оптимизационную задачу решали путем применения метода обобщённого приведённого градиента с использованием процедуры «поиск решения» программы Excel [59]. Найденное решение показывает, что оптимальными являются следующие значения входных факторов: продолжительность щелочной обработки соломы риса 240 минут, концентрация щелочи 0,69 н. При оптимальных условиях щелочной обработки был получен волокнистый материал с выходом 79,0 %, содержанием лигнина 6,5 %, минерального компонента 3,5 %, содержанием смол и жиров 0,01 % от а.с.с. [60], [61].

В условиях щелочной среды клеточные стенки набухают, происходит разрушение липидного слоя. Отделение части волокон от основной массы позволяет реагентам проникать вглубь тканей соломины риса (рис. 2.10 и 2.11).

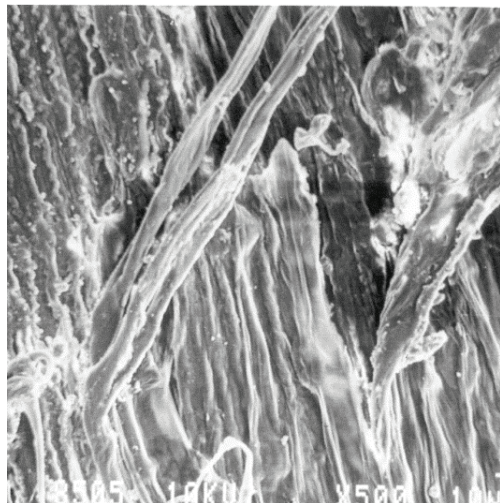


a ($\times 100$)



б ($\times 500$)

Рис. 2.10. Стебель риса с внешней (*a*) и с внутренней (*б*) сторон



($\times 500$)



($\times 100$)

Рис. 2.11. Микрофотографии волокнистого материала после извлечения минеральной части из соломы риса

Как видно из рис. 2.10 и 2.11, процесс разрушения защитного слоя происходит как с внутренней, так и с внешней стороны стебля. Следствием является более глубокое и быстрое взаимодействие лигнина

с компонентами варочного раствора, что приводит к повышению скорости делигнификации [47], [48].

Проведенная оптимизация позволяет получать волокнистый материал с максимально сохраненным выходом углеводной части и минимальным содержанием остаточного лигнина и минерального компонента, что актуально для последующей окислительно-органо-сольвентной варки.

Проведение окислительно-органо-сольвентных варок волокнистого материала из соломы риса. Для получения технической целлюлозы без минерального компонента использовали волокнистый материал, полученный после щелочной обработки. Для получения технической целлюлозы с минеральным компонентом окислительно-органо-сольвентную варку проводили без предварительной щелочной обработки. Окислительно-органо-сольвентную варку соломы риса проводили при следующих условиях: жидкостный модуль 10:1; расход рПУК 0,4 г/г к а.с.с.; продолжительность подъема температуры до 90 °С – 20 минут; продолжительность варки при температуре 90 °С – 90 минут.

Основными активными варочными агентами при окислительно-органо-сольвентных варках являются пероксидные соединения: перуксусная кислота и пероксид водорода. Эти соединения чувствительны к ионам тяжелых и переходных металлов, являющихся катализаторами их разложения. Для повышения целевого использования пероксидных соединений в варочную композицию вводят стабилизаторы из ряда органофосфонатов, в качестве которых используют реагент ИОМС (ТУ 2439-369-0576344-2003) [62].

Основными компонентами ИОМС являются натриевая соль нитрилтриметиленфосфоновой кислоты и натриевая соль метилиминодиметиленфосфоновой кислоты (рис. 2.12). Расход стабилизатора составляет 0,01 % от массы а.с.с.

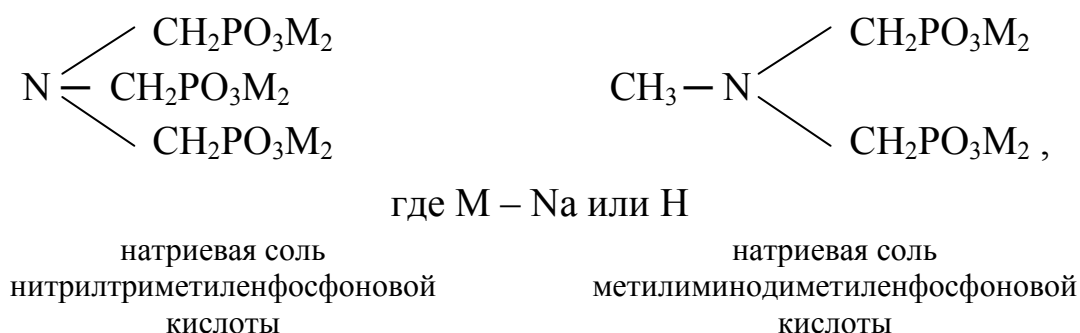


Рис. 2.12. Основные компоненты стабилизаторов пероксидных соединений

Для достижения необходимой степени делигнификации и получения качественной технической целлюлозы изучено влияние ИОМС и расхода рПУК на процесс делигнификации [41]. Данные представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Влияние условий варки на выход и свойства
технической целлюлозы из соломы риса

Расход ПУК, г/г от а.с.с.	ИОМС, % от а.с.с.	Выход технической целлюлозы, %		Лиг- нин, % ГОСТ 11960	Белиз- на, % ГОСТ 7690
		от загружаемого на варку сырья	от исходного сырья		
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

Анализ данных табл. 2.4 показывает, что лучшие результаты наблюдаются при расходе ПУК 0,4 г/г. При этом использование ИОМС позволяет значительно повысить избирательность варочной композиции.

Варка в аналогичных условиях без предварительных стадий извлечения компонентов, при практически одинаковом выходе, приводит к получению неравномерно проваренной технической целлюлозы с низкой степенью белизны (менее 60 %).

При выбранном расходе ПУК (0,4 г/г от а.с.с.) исследована кинетика процесса делигнификации. Кинетику варочного процесса исследовали при изотермическом режиме. Зависимость выхода технической целлюлозы от продолжительности варки представлена на рис. 2.13.

Исходное сырье содержит около 60 % холоцеллюлозы, а в полученной технической целлюлозе – 57 %. Очевидно, что окислительно-органо-сольвентный способ позволяет сохранить холоцеллюлозный комплекс на 97 %. Кинетические кривые окислительно-органо-сольвентной варки (рис. 2.14) позволяют оценить расходование ПУК в процессе делигнификации волокнистого материала из соломы риса.

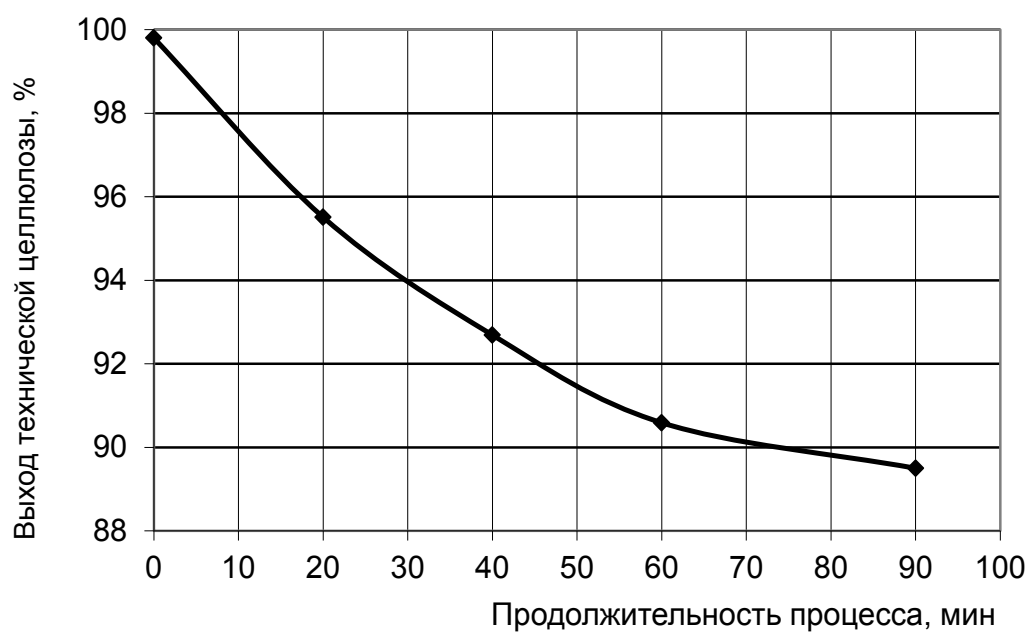


Рис. 2.13. Изменение выхода технической целлюлозы от продолжительности варки волокнистого материала из соломы риса

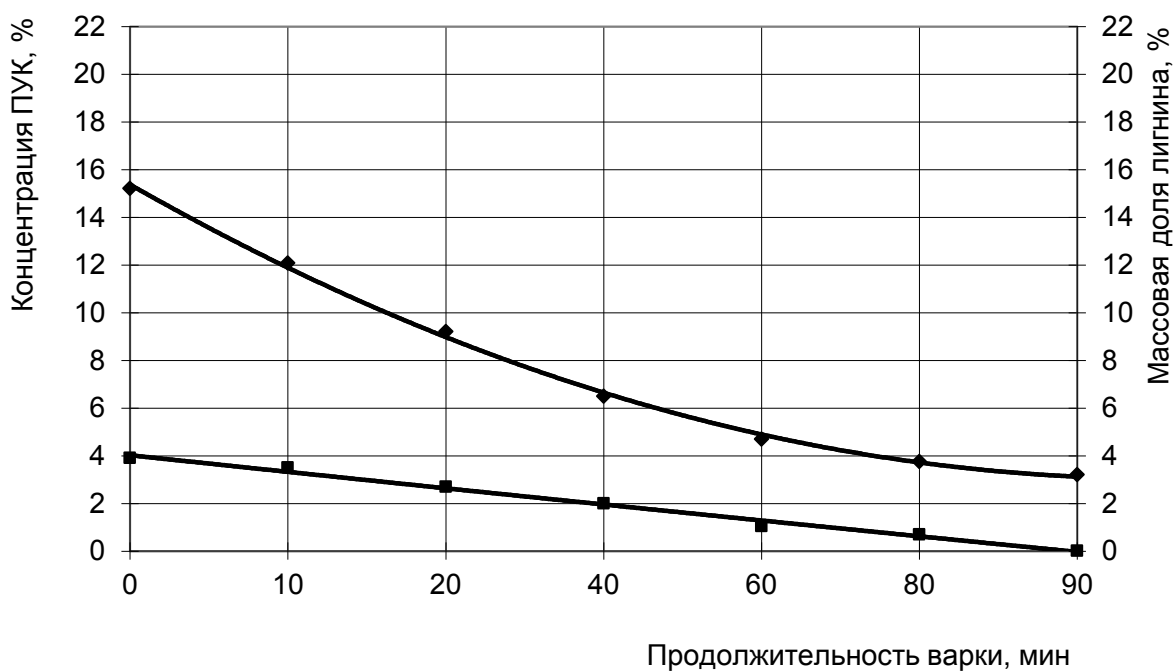


Рис. 2.14. Зависимость расходования ПУК и массовой доли лигнина от продолжительности варки:

■ – концентрация ПУК; ♦ – массовая доля лигнина

Расходование ПУК при делигнификации волокнистого материала из соломы риса оценивали по концентрации ее в варочной композиции (см. рис. 2.14). Расходование ПУК и удаление лигнина рассчитывали по полиномиальным уравнениям второй степени с коэффициентами аппроксимации 0,99:

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

$$C_{\text{Л}} = 27,7 + 6,5\tau - 0,45\tau^2, \quad (2.13)$$

где τ – продолжительность процесса, мин;

$C_{\text{ПУК}}$ – концентрация ПУК, %;

$C_{\text{Л}}$ – массовая доля лигнина, %.

Более строгая количественная оценка может быть сделана обработкой кинетических кривых делигнификации и расходования ПУК по уравнениям формальной кинетики с использованием уравнения реакции первого порядка (2.11).

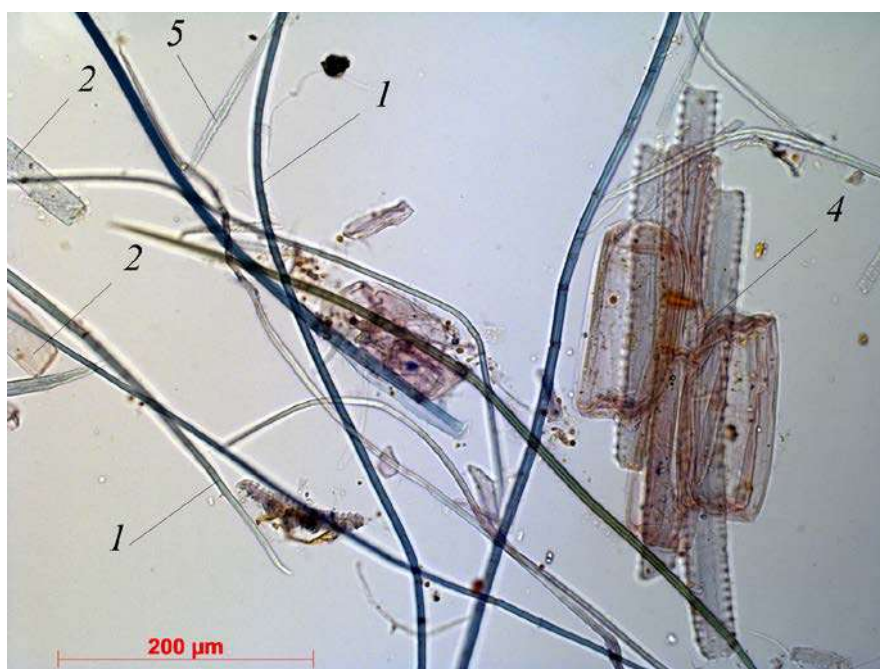
Изменение концентрации ПУК характеризуют константой скорости $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. В то же время изменение концентрации лигнина в растворе происходит со скоростью, близкой к расходуванию ПУК – $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Это подтверждает целенаправленное расходование ПУК на процесс делигнификации.

Анатомические элементы полученной технической целлюлозы из соломы риса исследованы микроскопическим способом. Данные представлены на рис. 2.15 (а, б).

На рисунке видно, что техническая целлюлоза из соломы риса содержит разнообразные волокна. Наряду с тонкими и длинными лубяными волокнами целлюлозная масса содержит различные паренхимные клетки и незначительное количество сосудов, которые при данном способе делигнификации сохранились. Эпителиальные клетки представлены двусторонними пилками различных размеров со слабо-выраженной пильчатостью [63]. Если при натронной варке клетки эпидермиса делигнифицированы незначительно и увеличивают сорность технической целлюлозы (по данным [64]), то при органосольвентном способе делигнификации клетки такого типа значительно делигнифицированы, что увеличивает выход технической целлюлозы.



a ($\times 200$)



б ($\times 500$)

Рис. 2.15. Анатомические элементы технической целлюлозы из соломы риса:

1 – лубяные волокна; *2* – паренхимные клетки (бочковидные и длинные);
3 – сосуды; *4* – клетки эпидермиса; *5* – клетки эпидермиса в виде двусторонних пилок со слабовыраженной пильчатостью

2.3.2. Получение технической целлюлозы из соломы овса

Проведение щелочной обработки соломы овса. Солому овса рассматривают как наиболее перспективное по химическому составу сырье для получения целлюлозы. Она имеет высокое содержание целлюлозы и пентозанов, малое количество лигнина, экстрактивных и минеральных веществ (см. табл. 2.3). Однако даже незначительные количества минеральных компонентов, переходящих из растительно-го сырья в варочный раствор с перуксусной кислотой, снижают избирательность процесса делигнификации. Минеральные компоненты удаляют из сырья щелочной обработкой.

На рисунке 2.16 представлены микрофотографии внешней и внутренней поверхностей соломины овса.

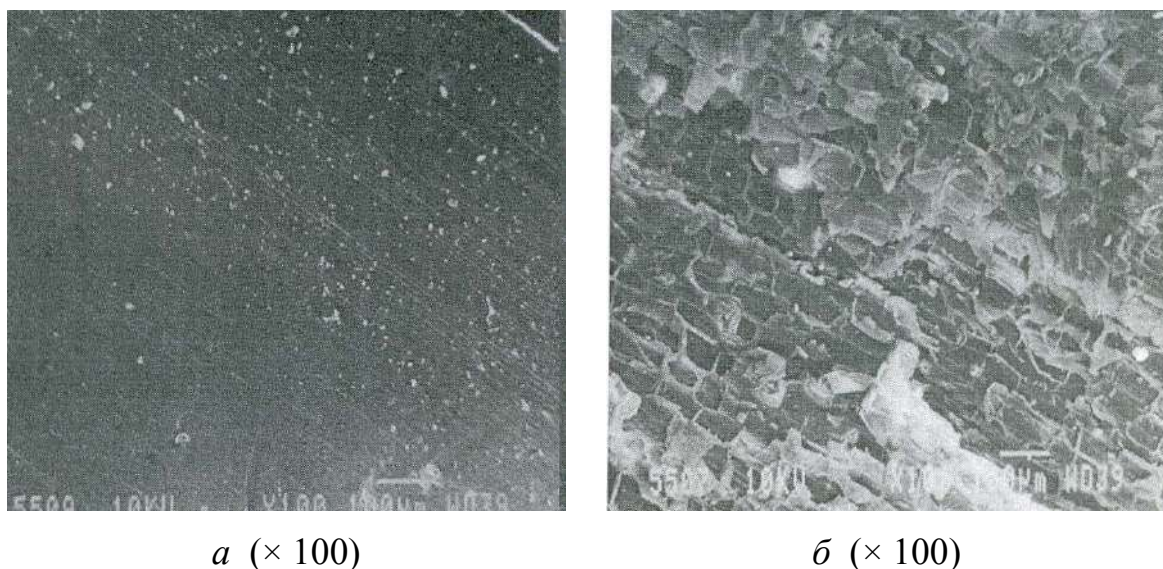


Рис. 2.16. Стебель овса с внешней (*a*) и внутренней (*б*) сторон

Из рисунка видно, что липиды (жировосковой слой) локализованы на поверхностях стебля, так же, как и у стеблей риса. Наличие гидрофобного слоя препятствует проникновению химических агентов внутрь лигноуглеводной матрицы и затрудняет извлечение прочих компонентов. При щелочной обработке жировосковой слой с поверхности соломины удаляют, облегчая доступ реагентам при варке. Изменения структуры жировоскового слоя на поверхности соломины с внешней стороны представлены микрофотографиями на рис. 2.17.

Щелочную обработку проводили при условиях: концентрация раствора едкого натра 40 г/л (1 н.), жидкостный модуль 10:1, температура 90 °С, продолжительность подъема температуры до 90 °С 20 мин, продолжительность обработки 60 мин [65]. Результаты щелочной обработки представлены в табл. 2.5.

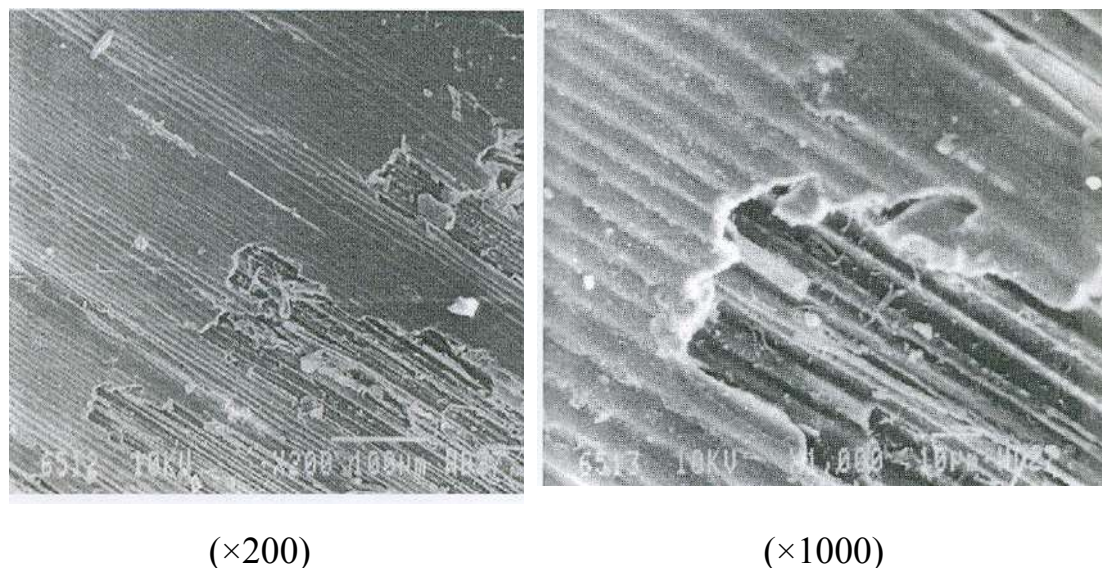


Рис. 2.17. Волокнистое сырье после щелочной обработки и удаления липидной фракции

Таблица 2.5

Содержание остаточного лигнина и выход волокнистого материала после щелочной обработки соломы овса

Показатели, % от а.с.с.	Значения
Выход волокнистого материала	80,0 ± 0,5
Содержание минерального компонента	1,5 ± 0,05
Содержание остаточного лигнина	8,3 ± 0,2

Полученный волокнистый материал направляют на делигнификацию окислительно-органо-сольвентным способом.

Проведение окислительно-органо-сольвентных варок волокнистого материала из соломы овса. Варку проводят при условиях: расход ПУК в варочной композиции от 0,1...0,5 г на 1 г а.с.с. Результаты для обоснования выбора расхода ПУК для варки соломы овса приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Влияние расхода ПУК на выход
и состав волокнистого полуфабриката

Расход ПУК, г/г а.с.с.	Выход, %		Лигнин, %	Белизна, %
	от загружа- емого на варку сырья	от исход- ного сырья		
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

Из представленных в табл. 2.6 данных видно, что при расходе ПУК 0,4 г/г а.с.с. наблюдаются высокие выход технической целлюлозы и белизна при минимальном содержании остаточного лигнина [63].

С учетом выбранного расхода проведена серия окислительно-органосольвентных варок. На рис. 2.18 представлена зависимость концентрации ПУК от продолжительности процесса.

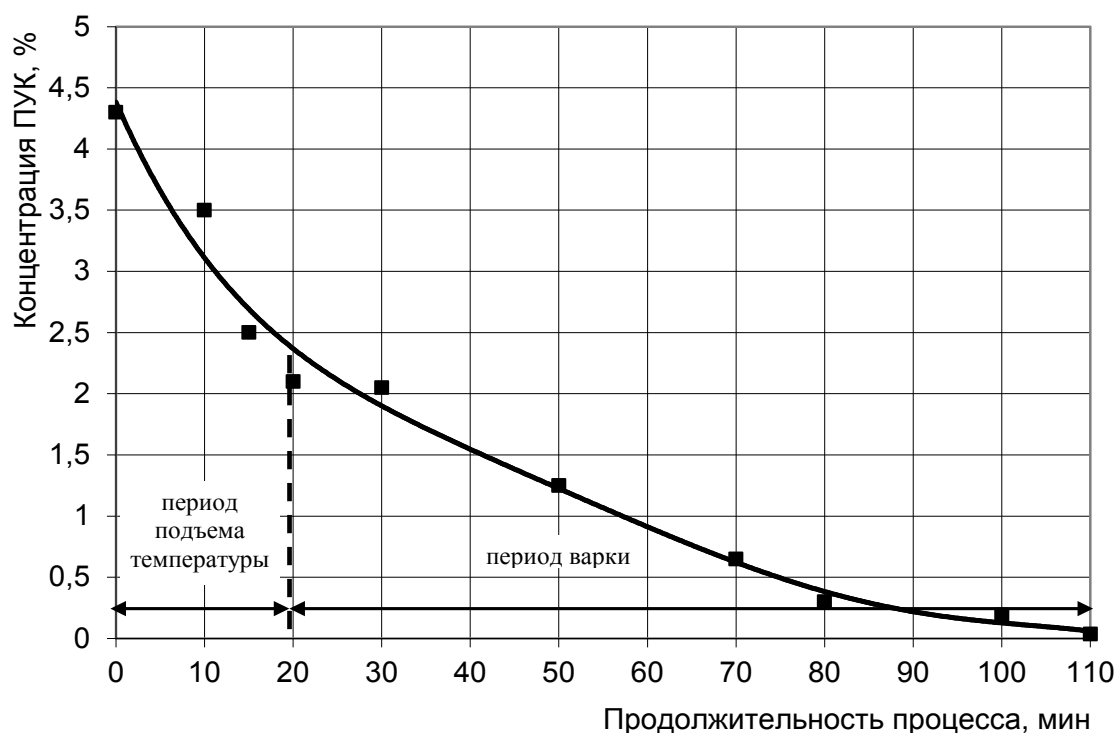


Рис. 2.18. Зависимость концентрации ПУК
от продолжительности процесса

В период подъема температуры (20 мин) концентрация ПУК снижается в 1,8 раза, что, вероятно, обусловлено сорбцией делигнифицирующих реагентов на поверхности волокнистого материала. Взаимосвязь между расходом пероксидных соединений, процессом делигнификации и продолжительностью варки представлена на рис. 2.19.

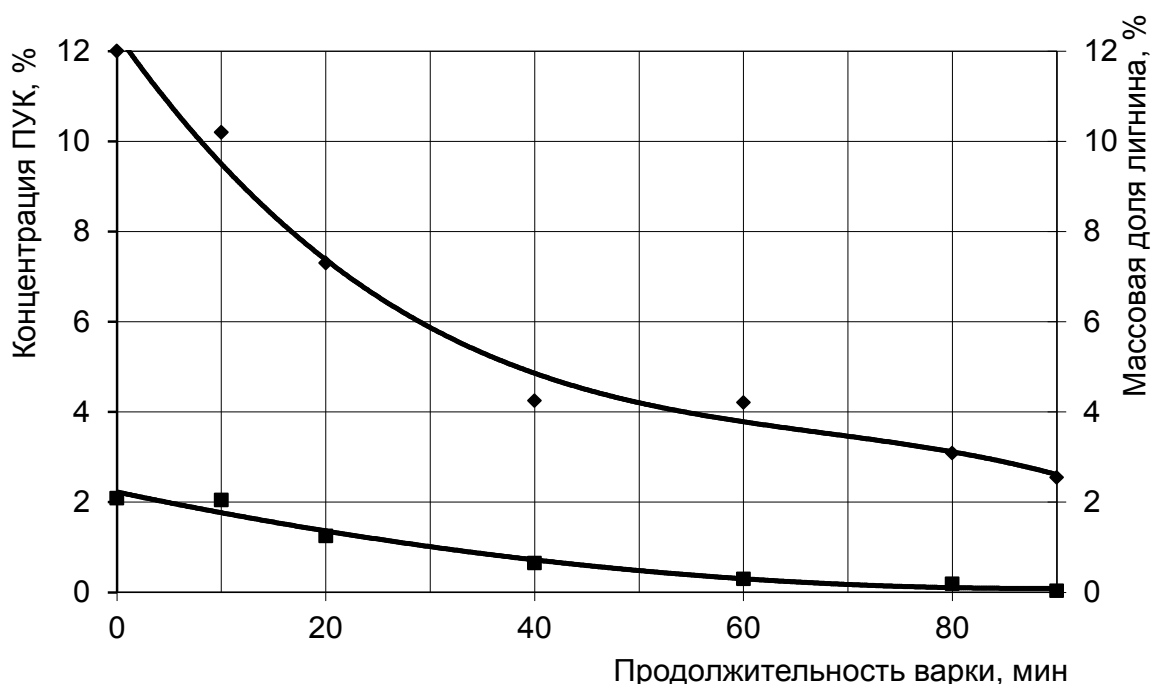


Рис. 2.19. Зависимость расходования ПУК и изменение массовой доли лигнина от продолжительности варки:
 ■ – концентрация ПУК; ♦ – массовая доля лигнина

Из рисунка видно, что процесс делигнификации состоит из двух периодов: быстрого – интенсивной делигнификации и более медленного – остаточной делигнификации, что согласуется с расходованием ПУК. Динамика расходования ПУК и содержание лигнина в волокнистом материале описываются следующими полиномиальными уравнениями второй и третьей степени с коэффициентами аппроксимации 0,96...0,97:

$$C_{\text{ПУК}} = 2,2 - 0,05 \tau + 0,0003 \tau^2; \quad (2.14)$$

$$C_{\text{Л}} = 14,7 - 0,44 \tau + 0,006 \tau^2 - 0,0005 \tau^3. \quad (2.15)$$

При варке соломы овса константа скорости расходования ПУК составляет $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Изменение концентрация лигнина в растворе происходит со скоростью, близкой к расходованию ПУК ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$).

Это доказывает целенаправленность расходования ПУК на процесс делигнификации.

Анализ изменений выхода технической целлюлозы в зависимости от времени варки (рис. 2.20) показывает, что в первый период варки соломы овса наблюдается не только удаление лигнина, но и снижение выхода, что, вероятно, связано с разрушением пентозанов. На стадии остаточной делигнификации происходит только удаление лигнина без разрушения углеводной части. Это свидетельствует о высокой избирательности варочного раствора, что приводит к окислительной деструкции лигнина и способствует переводу его в растворимое состояние.

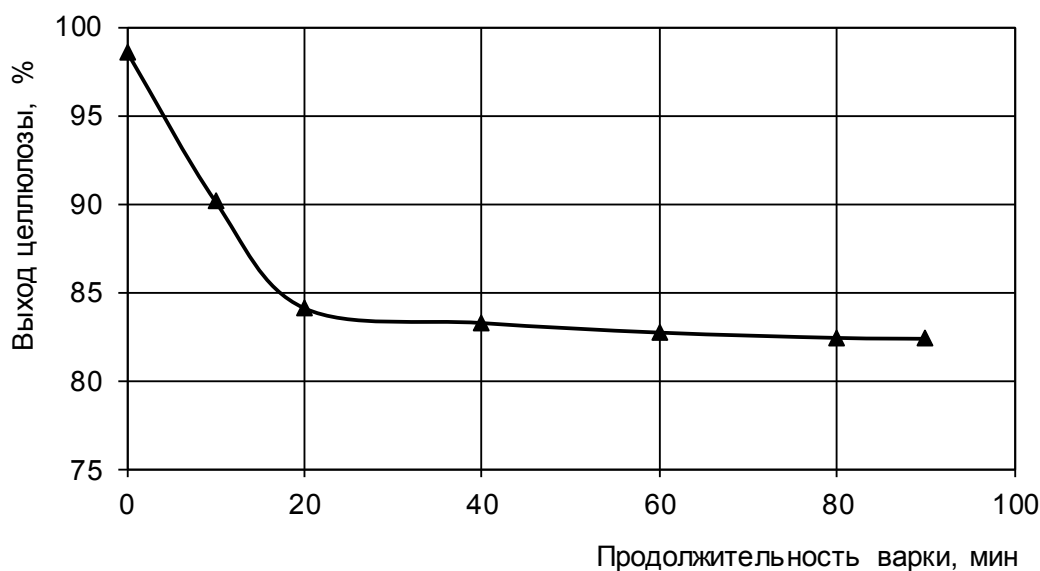


Рис. 2.20. Изменение выхода целлюлозы в зависимости от продолжительности варки соломы овса

На рис. 2.21 представлены микроскопические исследования волокон соломы овса после варки. По материалам исследований к основным анатомическим элементам волокон целлюлозы из соломы овса отнесены лубяные, паренхимные, прозенхимные и эпидермальные клетки, а также сосуды [66].

При данном способе варки сохранены паренхимные клетки, спиралевидные и сетчатые сосуды. Целлюлозная масса преимущественно содержит лубяные волокна и паренхимные клетки. Лубяные волокна хорошо делигнифицированы. В небольшом количестве обнаружены клетки эпидермиса. Наличие сосудов и паренхимных клеток в массе позволяет предположить хорошие сорбционные свойства материала.

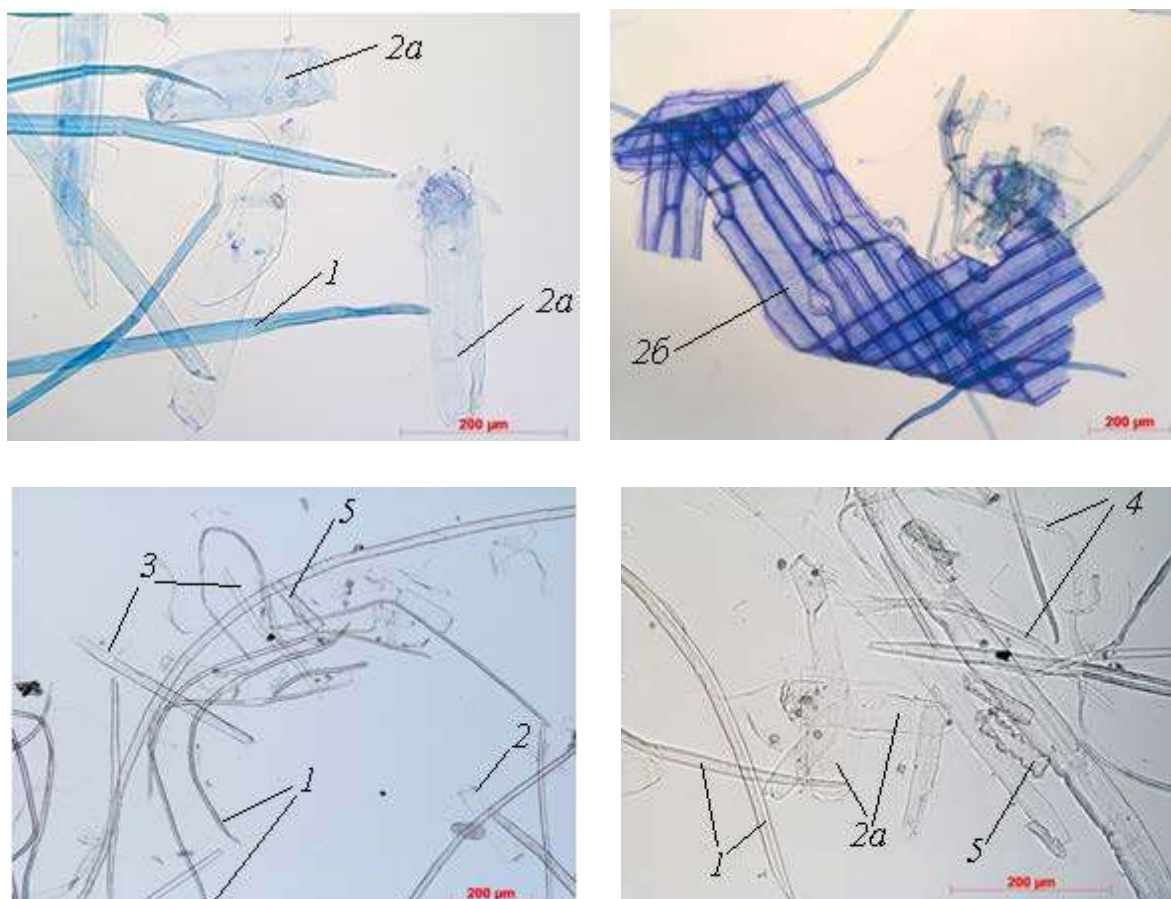


Рис. 2.21. Анатомические элементы технической целлюлозы из соломы овса:
 1 – лубяные волокна; 2 – паренхимные клетки (а – бочковидные; б – длинные);
 3 – сетчатые сосуды; 4 – спиральные сосуды; 5 – клетки эпидермиса в виде двусторонних пилок

2.3.3. Получение технической целлюлозы из соломы гречихи

Проведение щелочной обработки соломы гречихи. Для соломы гречихи характерно низкое содержание целлюлозы, большое количество лигнина и водорастворимых веществ, которые включают в себя красители, пигменты. При органосольвентных варках красители остаются в целлюлозном материале, снижают белизну и ухудшают процесс делигнификации целлюлозы [42]. Присутствие красителей приводит к увеличению расхода варочного реагента в процессе делигнификации, что подтверждено данными исследований, представленных в табл. 2.7.

Высокий расход ПУК и низкая белизна получаемой технической целлюлозы приводят к необходимости предварительной щелочной обработки для удаления красителей и жировосковой фракции.

Таблица 2.7

Влияние расхода ПУК при варке необработанной соломы гречихи на показатели технической целлюлозы

Расход ПУК, г/г а.с.с.	Выход технической целлюлозы, % от а.с.с.	Массовая доля, % от а.с.с.		Белизна, %
		лигнина	смола и жиров	
0,8	51,2	5,6	3,7	64,8
1,1	48,6	4,1	2,8	70,0
1,3	47,1	3,8	2,5	72,0

Выделение красителей на первом этапе проводят обработкой соломы гречихи 1 н. раствором гидроксида натрия при 90 °С в течение 180 мин. В ходе обработки получают волокнистый материал со следующими характеристиками: выход волокнистого материала 60,5 % от а.с.с., массовая доля лигнина 16,0 % от а.с.с., массовая доля смол и жиров 0,1 % от а.с.с., массовая доля веществ, растворимых в горячей воде, 13,8 % от а.с.с. Таким образом, при щелочной обработке происходит частичное удаление лигнина и водорастворимых веществ, включающих в себя красящие вещества и пигменты. Волокнистый материал подвергают окислительно-органо-сольвентной варке.

Проведение окислительно-органо-сольвентных варок волокнистого материала из соломы гречихи. После щелочной обработки возможно снижение расхода ПУК до 0,4...1,0 г на 1 г а.с.с. Результаты варок соломы гречихи при различных расходах ПУК представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Влияние расхода ПУК на показатели технической целлюлозы из соломы гречихи

Расход ПУК, г/г а.с.с.	Выход технической целлюлозы, %		Массовая доля лигнина, % от а.с.с.	Белизна, %
	от загружаемого на варку сырья	от исходного сырья		
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

Из таблицы видно, что с увеличением расхода ПУК снижается выход целлюлозы за счет удаления лигнина и частичного растворения

гемицеллюлоз. Для проведения варок принят расход – 0,8 г/г. С учетом выбранного расхода проведен анализ расходования ПУК с течением времени (рис. 2.22).

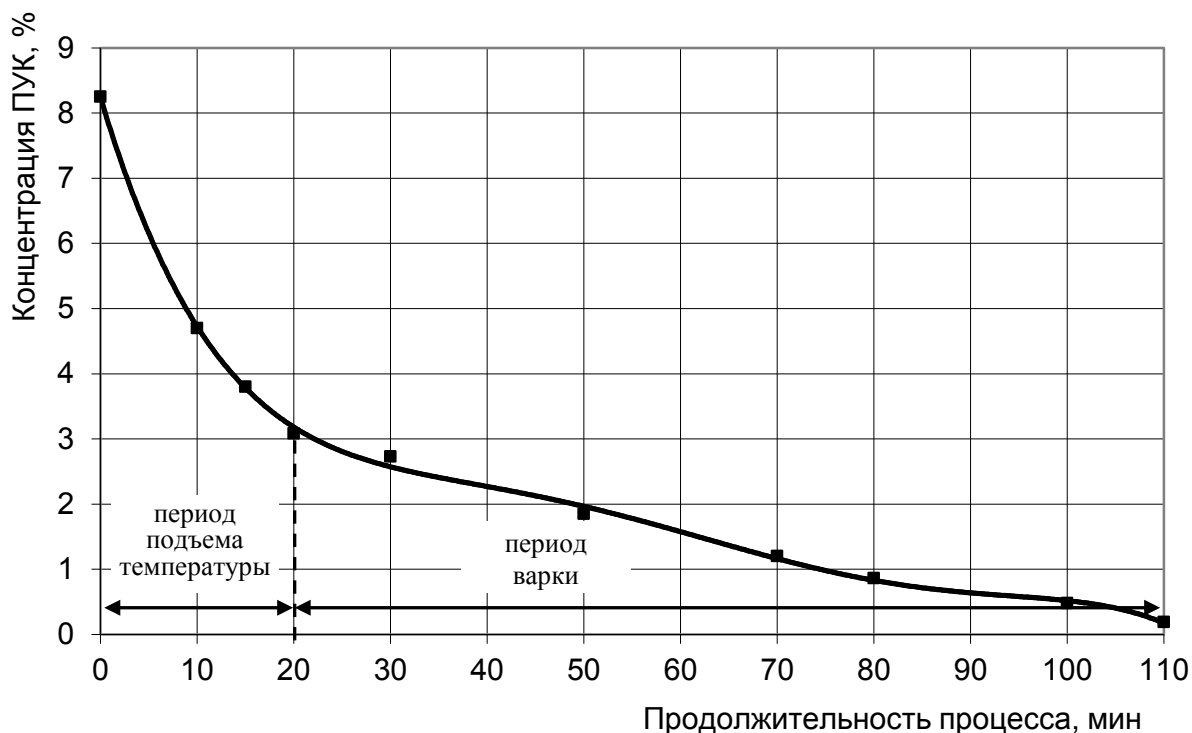


Рис. 2.22. Зависимость концентрации ПУК от продолжительности процесса варки

Из рис. 2.22 видно, что в период подъема температуры до 90 °С израсходована основная часть ПУК (63 %). Можно предположить, что в этот период происходят пропитка волокнистого материала раствором ПУК и сорбция активных компонентов варочного раствора на поверхности волокон. С момента подъема температуры до варочной (90 °С) взаимодействует ПУК с лигнином и остаточным количеством красителей, в результате чего происходит обесцвечивание красителей. Исследованы зависимости концентрации ПУК и массовой доли лигнина от продолжительности варки в изотермическом режиме (рис. 2.23). Очевидно, что ПУК расходуется постепенно в ходе всего процесса варки, целенаправленно взаимодействуя с лигноуглеводным комплексом. Расходование ПУК и удаление лигнина при варке соломы гречихи в процессе обработки материалов исследований описаны полиномиальными уравнениями второго порядка с коэффициентами аппроксимации 0,97...0,98:

$$C_{\text{ПУК}} = 3,9 - 0,8 \tau + 0,0249 \tau^2 + 0,0031 \tau^3; \quad (2.16)$$

$$C_{\text{Л}} = 19,3 - 2,6 \tau - 0,0748 \tau^2 + 0,02 \tau^3. \quad (2.17)$$

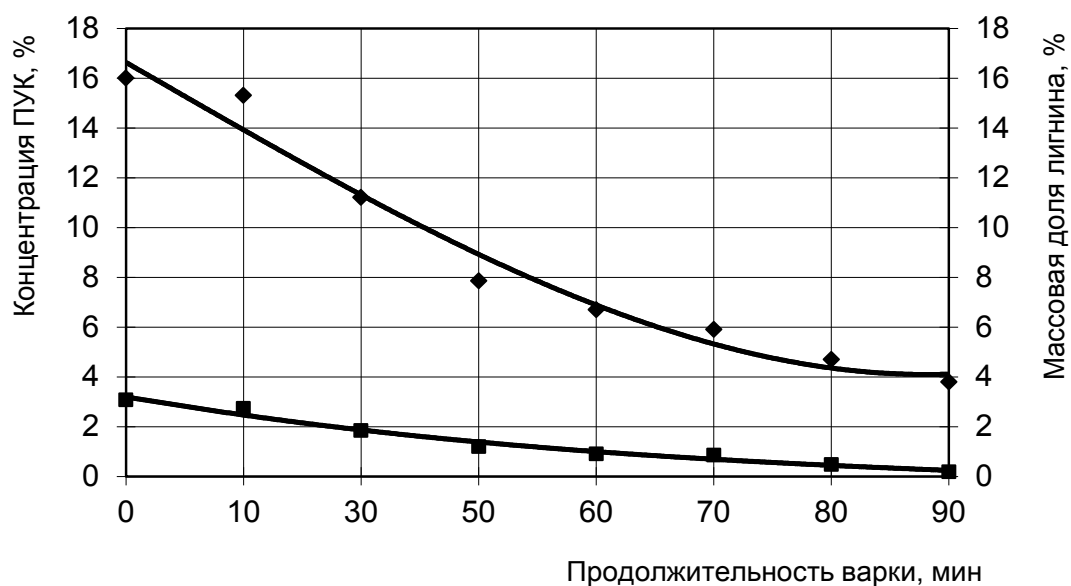


Рис. 2.23. Зависимость расходования ПУК и массовой доли лигнина от продолжительности варки:

■ – концентрация ПУК; ♦ – массовая доля лигнина

Кинетические расчеты удаления лигнина в процессе варки соломы гречихи проведены по уравнению реакции первого порядка. Изменение расходования варочного компонента происходит при константе скорости $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, изменение концентрация лигнина в растворе происходит со скоростью, близкой к расходованию ПУК – $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

При выбранном расходе ПУК для предварительно обработанной соломы гречихи исследован процесс делигнификации (рис. 2.24).

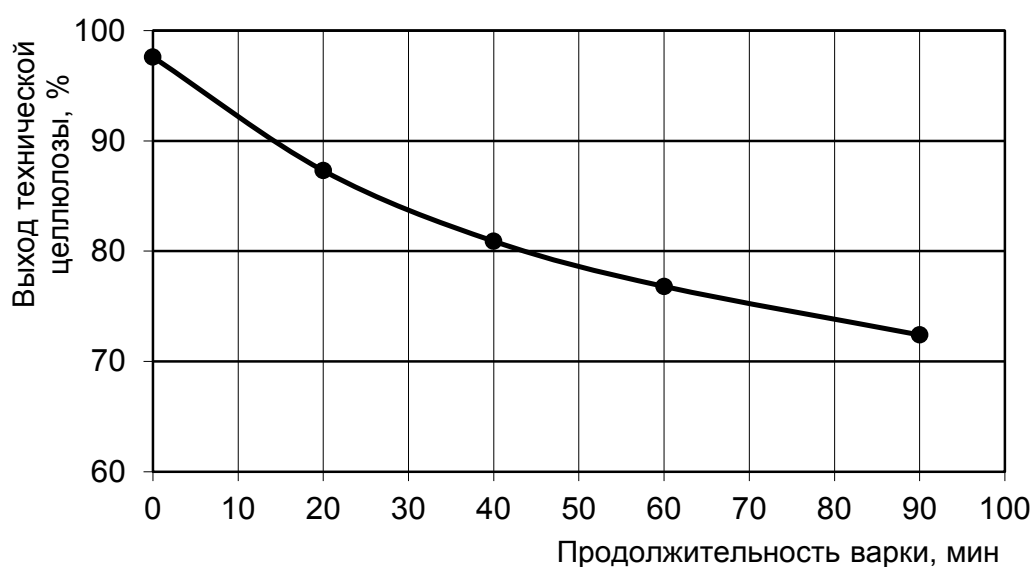


Рис. 2.24. Зависимость выхода технической целлюлозы от продолжительности варки

Из рисунка видно, что процесс делигнификации можно разделить на три стадии: начальную, интенсивную и остаточную. На всех стадиях помимо удаления лигнина происходит разрушение углеводной части. Можно предположить, что на первой стадии наряду с удалением лигнина происходит разрушение водоэкстрактивных веществ, а на последующих стадиях, возможно, и гемицеллюлоз. Содержание остаточного лигнина на момент окончания варки составляет 3,8 %, при выходе технической целлюлозы – 56,4 %. Таким образом, при органо-сольвентной варке удаляется 75 % лигнина от всего его количества в исходном сырье.

В ходе микроскопического исследования (рис. 2.25) установлено, что целлюлоза из соломы гречихи состоит из большого количества лубяных волокон различной длины и ширины, большого количества длинных паренхимных клеток (бочковидные клетки обнаружены в единичных случаях) и сосудов.

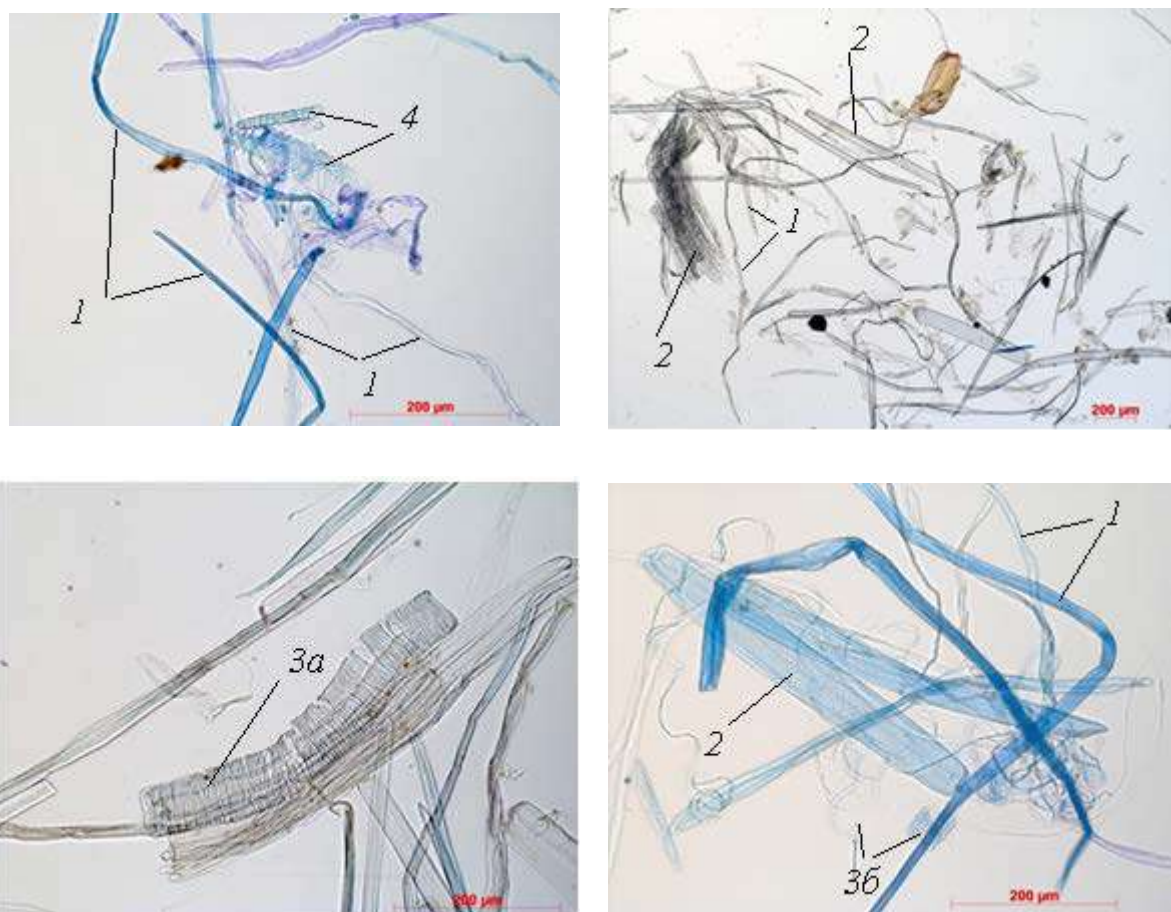


Рис. 2.25. Микрофотографии анатомических элементов целлюлозы из соломы гречихи:

1 – лубяные волокна; 2 – паренхимные клетки (длинные); 3 – сосуды (а – спиральные, б – кольчатые); 4 – клетки эпидермиса

Сосуды преимущественно спиральные, но встречаются также и кольцевые сосуды. В незначительных количествах обнаружены эпидермальные клетки в виде двусторонних коротких пилок. Длинные паренхимные клетки обнаружены в незначительных количествах в виде несепарированных, соединенных волокон.

2.3.4. Физические и химические свойства целлюлозы из соломы

Для характеристики волокон использовали анализатор Fiber Tester фирмы Lorentzen & Wettre (Швеция). Образцы, представляющие собой 100...200 мл волокнистой суспензии, содержащей приблизительно 0,1 г волокон, помещали в стаканы на вращаемом столике для образцов. Суспензию автоматически с помощью пробоотборника всасывали из стакана, разбавляли до требуемой концентрации, из пробы удаляли воздух с помощью вакуум-насоса и прокачивали её через измерительную ячейку. Ячейка состоит из двух стеклянных дисков с узким зазором между ними. С одной стороны ячейки смонтирован светодиод, работающий, как вспышка, с другой стороны находится камера. На дисплей выводятся номер образца, количество измеренных волокон, количество снимков, выполненных камерой, и результаты измерений. Продолжительность измерения 100 сек.

Фракционный состав образцов технической целлюлозы из соломы представлен на рис. 2.26.

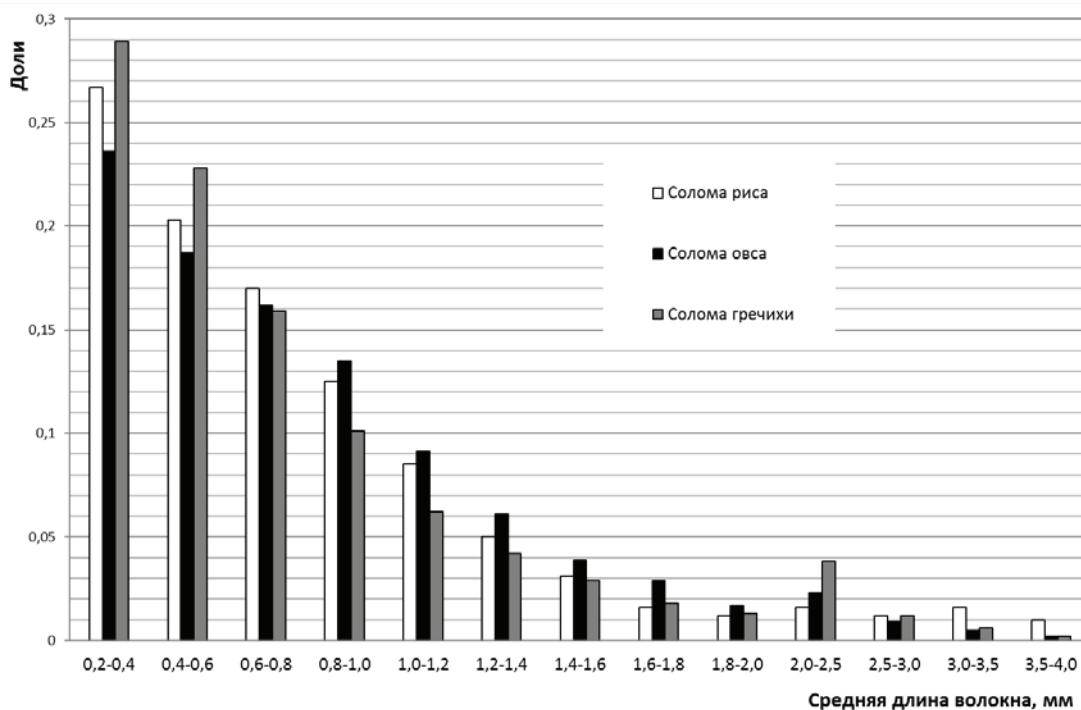


Рис. 2.26. Фракционный состав образцов
технической целлюлозы из соломы

Видно, что образцы имеют полидисперсное распределение волокон, причем максимум распределения смещен в область коротких волокон. Для фракционного состава образцов характерна единая закономерность в распределении. Размерные характеристики волокон целлюлозы даны в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Характеристики волокон технической целлюлозы
из соломы

Характеристика	Техническая целлюлоза из соломы		
	риса	овса	гречихи
Средняя длина, мм	0,79±0,01	0,83±0,01	0,77±0,01
Средняя ширина, мкм	15,1±0,1	20,2±0,1	24,0±0,1
Средний фактор формы, %	84,7	87,0	87,7
Содержание мелочи, % (<0,2 мм)	37,1	15,4	12,9
Средний угол излома, град.	55,6	53,6	51,7
Число изломов на 1 мм	0,6	0,79	0,71
Число больших изломов на 1 мм	0,44	0,26	0,22
Число изломов на волокно	0,89	0,62	0,53
Средняя длина сегмента, мм	0,37	0,66	0,67
Грубость, дГр	54,7	102,3	203,2
Количество сосудов на 100 000 волокон, шт.	136	732	633
Количество сосудов на 1 грамм, шт.	14292	74798	30360
Площадь сосудов/ объем волокна	0,572	2,407	0,994
Средняя площадь сосудов, мм ²	0,072	0,093	0,055
Средняя длина сосудов, мм	0,234	0,228	0,204
Средняя ширина сосудов, мм	0,130	0,138	0,145

Согласно полученным данным длина волокон целлюлозы соломы риса составляет $0,8 \pm 0,01$ мм, что сопоставимо с длиной волокна лиственной беленой целлюлозы 0,75...0,80 мм [65]. Однако средняя ширина волокон целлюлозы соломы риса в 1,26...1,35 раз меньше, чем лиственной беленой целлюлозы.

Поскольку волокна технической целлюлозы преимущественно искривленные, то степень этой искривленности оценивали средним фактором формы (частное от деления проекции длины на фактическую длину волокна) [67]. Недеформированные распрямленные

волокна характеризуются высоким фактором формы, однако при технологических операциях, таких, как отбелка и кислородно-щелочная обработка, фактор формы снижается до 83...84 [67]. В условиях поэтапной обработки средний фактор формы волокна технической целлюлозы из соломы риса близок по значениям беленой сульфатной целлюлозе. Средний угол излома (среднее значение всех измеренных изломов) не превышает 60° и соответствует второму классу. Грубость волокон рассчитывали на основании данных о длине волокна и числе в 1 г. При прочих равных условиях снижение грубости волокон приводит к увеличению прочности бумажного листа [67]. Исследуемые волокна обладают меньшей грубостью по сравнению с гидротропной целлюлозой из мискантуса [68] и пероксидной целлюлозой из соломы пшеницы [69].

Самое большое количество мелочи содержит целлюлоза из соломы риса – 37,1 %, затем следует целлюлоза из соломы овса – 15,4 %, и меньше всего мелочи содержит образец целлюлозы из соломы гречихи – 12,9 %.

Анализ содержания и характеристик сосудов показывает, что самым большим содержанием сосудов на 100 000 волокон, сосудов на 1 грамм волокон и отношением площади сосудов к объему волокна характеризуется целлюлоза из соломы овса, затем целлюлоза из соломы гречихи. Самые низкие значения имеет целлюлоза из соломы риса.

Самые длинные (0,234 мм) и узкие (0,130 мм) сосуды содержит целлюлоза из соломы риса. Сосуды целлюлозы из соломы гречихи являются самыми короткими (0,204 мм), но при этом самыми широкими (0,145 мм). Целлюлоза из соломы овса имеет среднюю длину (0,228 мм) и ширину (0,138 мм) сосудов. При этом средняя площадь сосудов наибольшая для целлюлозы из соломы овса ($0,093 \text{ мм}^2$), а наименьшая у целлюлозы из соломы гречихи ($0,055 \text{ мм}^2$), техническая целлюлоза из соломы риса по этому показателю занимает промежуточное значение ($0,072 \text{ мм}^2$).

Следующий шаг по изучению свойств полученной технической целлюлозы – оценка их физических и химических характеристик (табл. 2.10). Из результатов, представленных в таблице, можно сделать вывод, что техническая целлюлоза, полученная окислительно-органосольвентным способом, имеет более высокий выход, по сравнению с сульфатной хвойной (47 %) и сульфитной хвойной (49 %) целлюлозами при относительно невысоком содержании остаточного лигнина для обеззоленных целлюлоз (2...3 %) [60], [70].

Таблица 2.10

Сводные показатели технической целлюлозы

Показатель	Техническая целлюлоза										хлопковая ГОСТ 595	сульфатная ГОСТ 9571
	из соломы риса		из соломы овса			из соломы гречихи						
	18 °ШР	60 °ШР	18 °ШР	60 °ШР	60 °ШР	17 °ШР	60 °ШР	60 °ШР				
Расход _р ПУК г/г к а.с.с.	0,4		0,4			0,8			—	—	—	
Выход технической целлюлозы, % от а.с.с.	56,8±0,5		54,6±0,5			56,4±0,5			—	—	47,0*	
Массовая доля лигнина, %	2,5±0,2		2,1±0,2			3,8±0,2			—	—	—	
Зольность, % от а.с.ц. ГОСТ 18461	0,05*±0,05		0,07*±0,05			0,05*±0,05			0,1±0,05	—	—	
Адсорбционная способность*, мг/г	63,8	72,3	38,4	47,5	48,6	62,3	62,3	62,3	42,0	20,9	20,9	
Сорбционная способность по йоду*, %	37,9±0,2	86,4±0,2	20,7±0,2	34,5±0,2	57,7±0,2	92,0±0,2	92,0±0,2	92,0±0,2	45,0±0,2	41,5±0,2	41,5±0,2	
pH _{холодного экстрагирования водной вытяжки} , ГОСТ 12523	6,7*	6,9*	6,8*	6,9*	6,6*	6,9*	6,9*	6,9*	5,5...7,0	5,5...7,0	5,5...7,0	
Массовая доля α-целлюлозы, %	83,5*		77,7*			70,3*			98,0	90,0	90,0	
Набухание в растворе NaOH* (17,5 %), ГОСТ 7516	550	700	300	400	500	600	600	600	500	550	550	
Водоудержание*, % [57]	220	300	220	240	150	210	210	210	250	220	220	
Белизна, %, ГОСТ 7690	89,6*		85,0*			92,0*			85,0*	82,0	82,0	
Степень полимеризации*, ГОСТ 9105	1150		1350			1150			12000	1200	1200	
Капиллярная впитываемость*, мм, ГОСТ 12602	27	25	18	12	22	15	15	15	—	—	—	
Впитываемость при одностороннем смачивании*, г/м ²	—	127	—	99	—	100	100	100	—	—	—	
Степень кристалличности*, %	33,0		32,0			45,0			68,0	63,0	63,0	

* Исследования выполнены в лабораторных условиях.

Адсорбционные свойства технической целлюлозы оценивали по наличию в ней карбоксильных групп без водородных связей, служащих основными центрами сорбции в целлюлозных материалах. Из табл. 2.10 видно, что адсорбционная способность при исходной степени помола самая высокая у технической целлюлозы из соломы риса, затем из соломы гречихи и самая низкая – у целлюлозы из соломы овса. При увеличении степени помола адсорбционная способность возрастает в 1,1...1,3 раза для всех рассматриваемых видов целлюлозы. Адсорбционные показатели целлюлозы из соломы превышают показатели целлюлозы хлопковой за исключением целлюлозы из соломы овса. Адсорбционная способность сульфатной целлюлозы в 2...3,5 раза ниже, чем у экспериментальных образцов.

Сорбционную способность оценивали по количеству йода, сорбированного образцом целлюлозы. Относительно низкое содержание α -целлюлозы обусловлено наличием гемицеллюлозных фракций за счет практически полного их сохранения при данном способе варки [71]. Следует отметить, что для целлюлоз из соломы риса характерна также высокая способность к набуханию. Это обусловлено тем, что целлюлоза из соломы риса содержит больше аморфных участков, а способность к набуханию в растворах щелочей с концентрацией 17,5...18,0 % NaOH связана с проникновением раствора щелочи в аморфные участки целлюлозы, не затрагивая кристаллические. Это свойство целлюлозы из соломы риса подтверждено результатами расчета степени кристалличности на основании рентгенографических исследований (рис. 2.27).

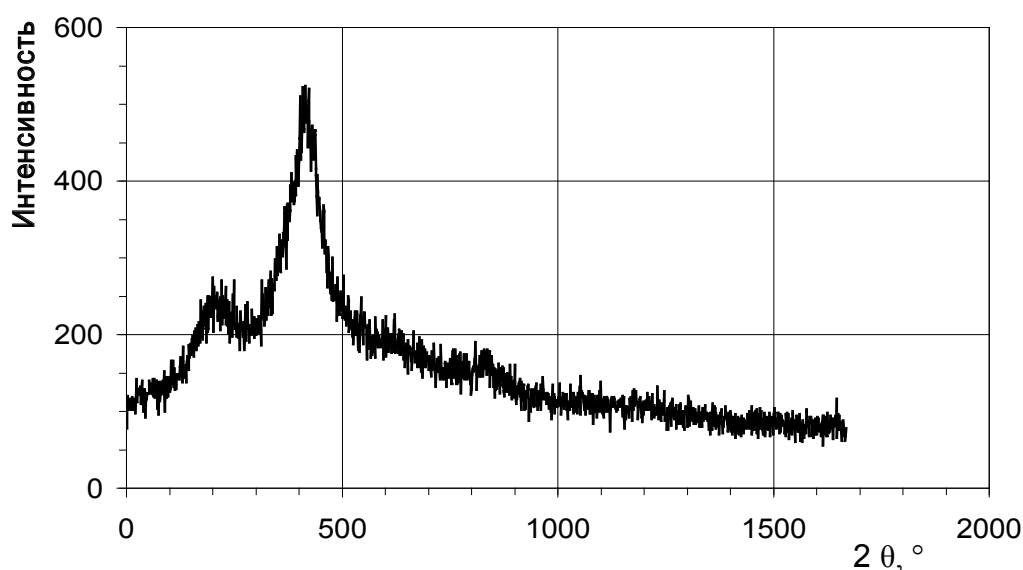


Рис. 2.27. Рентгенограмма целлюлозы из соломы риса

Высокое содержание аморфных участков в технической целлюлозе из соломы риса связано с морфологическим строением. В период вегетации в клетках и особенно в клеточных тканях соломины риса происходит отложение неорганических веществ, которые нарушают формирование кристаллических участков в кристаллитах целлюлозы, что в свою очередь приводит к снижению степени ее кристалличности. Большое количество аморфных областей способствует более легкому проникновению и удержанию жидкостей.

Ранее считали [60], что наличие большого содержания сосудов в технической целлюлозе способствует увеличению сорбционной и адсорбционной емкости. Однако, как показывают проведенные исследования по оценке структурно-размерных характеристик целлюлозных волокон, образцы с высокой средней площадью поперечного сечения сосудов, например целлюлоза из соломы овса ($0,093 \text{ мм}^2$), не обладают хорошими сорбционными свойствами. Это можно объяснить морфологическими особенностями строения сосудов различных видов сырья. Например, при определении кольчатых и спиральных сосудов в целлюлозе из соломы гречихи не учитывали истинную длину сосудов (удельную поверхность), которую определяли в сжатом состоянии прибором.

Сорбционные и водоудерживающие свойства технической целлюлозы улучшаются в процессе размола за счет увеличения удельной поверхности волокон (см. табл. 2.10). При увеличении степени помола сорбционная способность для образцов из соломы риса увеличивается в 2,3 раза, для целлюлозы из соломы овса в 1,7 раза, а целлюлозы из соломы гречихи в 1,3 раза. При сравнении сорбционных показателей целлюлозы из соломы с целлюлозой хлопковой и сульфатной следует отметить, что при исходной степени помола показатели для целлюлозы из соломы риса и овса ниже, а для целлюлозы из гречихи выше. После размола показатели для целлюлозы из соломы риса значительно (в 2,3 раза) возрастают, а для целлюлозы из соломы овса возрастают в меньшей степени (в 1,2...1,3 раза).

Самой высокой сорбционной способностью обладает техническая целлюлоза из соломы гречихи, затем целлюлоза из соломы риса, и самая низкая сорбционная способность характерна для целлюлозы из соломы овса. Это может быть связано с высоким содержанием различных по строению сосудов, сохраняющихся в целлюлозной массе при варке (рис. 2.28 и см. табл. 2.9).

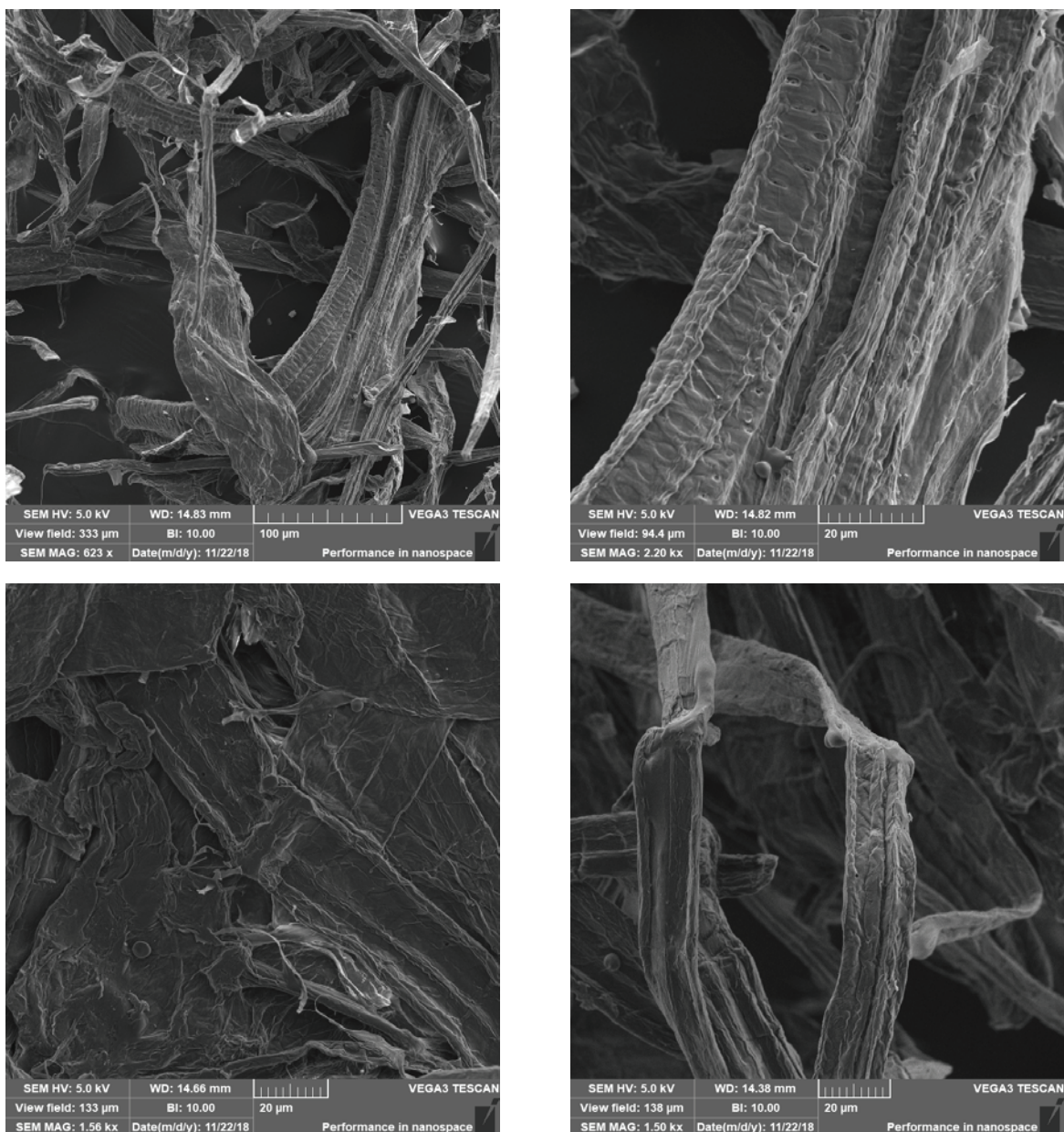


Рис. 2.28. Микрофотографии целлюлозы из соломы гречихи

Из представленных рисунков (2.28) видно, что лубяные волокна имеют ленточную плоскую форму и складчатую поверхность. Спиральные сосуды сохраняют первоначальную объемную, почти цилиндрическую форму без особых дефектов поверхности.

На рис. 2.29 представлены микрофотографии целлюлозы из соломы овса. Видно, что лубяные волокна целлюлозы из соломы овса имеют плоскую ленточную форму с незначительным количеством изломов на волокно. Волокна хорошо сепарированы, при увеличении выявлена «гофрированная» поверхность волокон. Для волокон целлюлозы характерны хорошо делигнифицированные и сепарированные клетки эпидермиса.

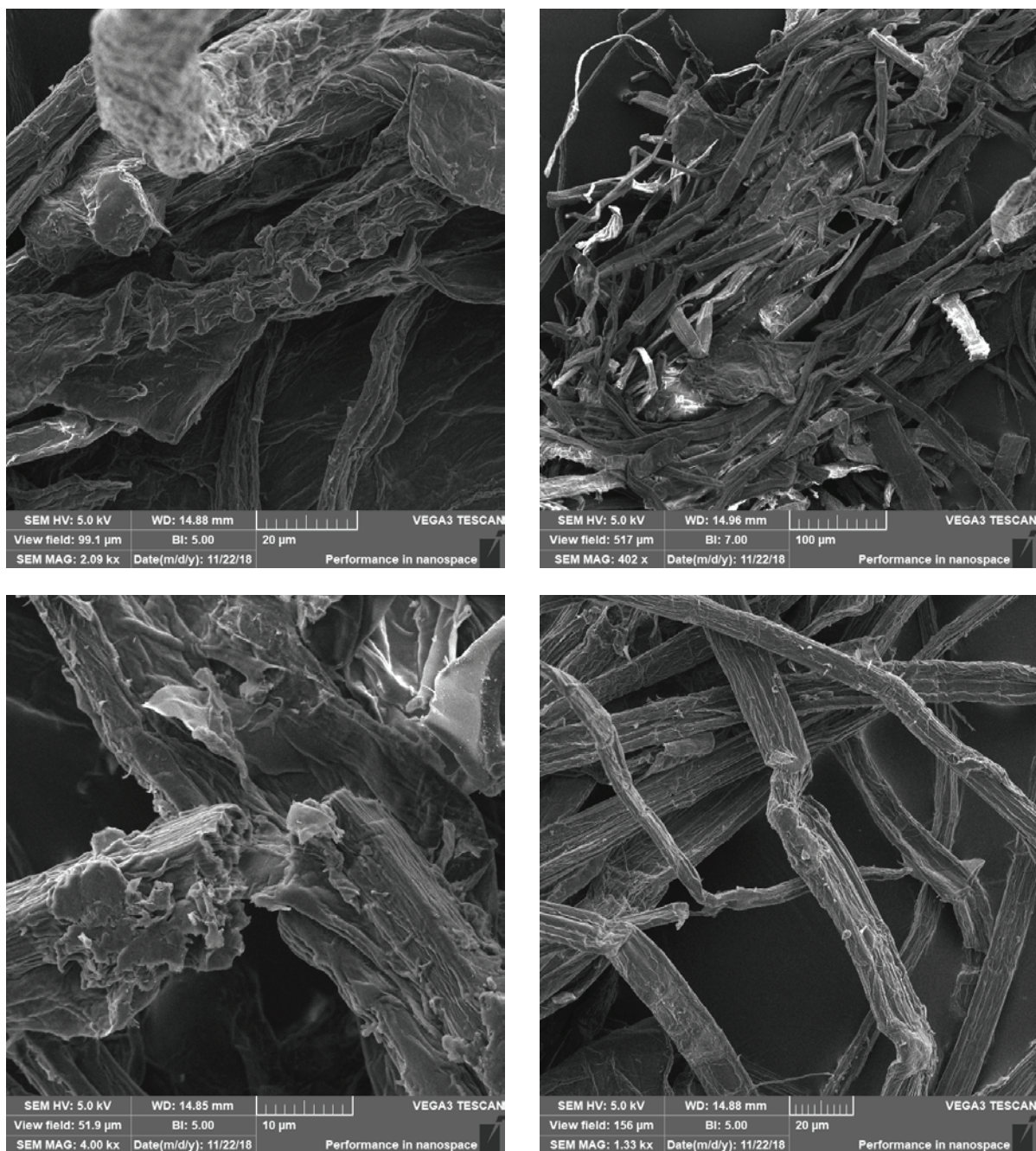


Рис. 2.29. Микрофотографии целлюлозы из соломы овса

Максимальная капиллярная впитываемость характерна для целлюлозы из соломы риса, затем из гречихи и овса. При увеличении степени помола до 60 °ШР показатели капиллярной впитываемости возрастают в 1,1...1,5 раза.

Впитываемость при одностороннем смачивании определялась только для образцов, размолотых до 60 °ШР. Максимальной способностью обладают образцы на основе целлюлозы из соломы риса и гречихи.

Самой низкой способностью к водоудержанию обладает неразмолотая целлюлоза из соломы гречихи, даже после размола эти показатели не достигают значений водоудержания для целлюлозы сульфатной и хлопковой. Для целлюлозы из соломы овса и риса показатели водоудержания до и после размола сопоставимы с показателями целлюлозы сульфатной и хлопковой. Аналогичные результаты получены при исследовании процессов набухания целлюлозы в растворе NaOH (17,5 %). При увеличении степени помола способность к набуханию возрастает.

Образцы технической целлюлозы из соломы имеют невысокое содержание массовой доли α -целлюлозы по сравнению с хлопковой и сульфатной целлюлозой. Очевидно, это связано с сохранением гемицеллюлозного комплекса в процессе окислительно-органо-сольвентной варки.

Степень полимеризации для всех образцов целлюлозы сопоставима со значениями для целлюлозы сульфатной.

Степень кристалличности для технической целлюлозы из соломы ниже, чем у хлопковой и сульфатной целлюлозы, что является характерным для всех видов недревесного растительного сырья.

По показателю белизны образцы технической целлюлозы из соломы, полученные окислительно-органо-сольвентным способом, превосходят целлюлозу сульфатную, что обусловлено наличием отбеливающих реагентов на стадии варки. Для целлюлозы из соломы гречихи для достижения нужной степени белизны необходим расход перексусной кислоты не менее 0,8 г/г от а.с.с.

Зольность экспериментальных образцов для всех видов соломы меньше, чем у целлюлозы хлопковой, что свидетельствует о правильном выборе режима предварительной щелочной обработки.

Значения $pH_{\text{холодного экстрагирования}}$ водной вытяжки для всех экспериментальных образцов соответствуют требованиям ГОСТ 12523.

Целлюлоза из соломы овса не обладает высокими сорбционными, впитывающими свойствам и способностью к набуханию (см. табл. 2.10). Таким образом, техническую целлюлозу из соломы овса, полученную окислительно-органо-сольвентным способом, можно рекомендовать в качестве составляющей композиции для производства специальных видов бумаг, требующих высокой прочности, устойчивости к водопоглощению и пониженному водопрооницанию. По своим впитывающим и сорбционным свойствам целлюлоза, полученная из соломы гречихи, значительно превосходит целлюлозу сульфитную беленую и хлопковую, особенно после размола (см. табл. 2.10).

Невысокое содержание α -целлюлозы связано с сохранением гемицеллюлозного комплекса при таком способе варки. С учетом полученных результатов целлюлозу из соломы гречихи можно использовать как основу для изделий санитарно-бытового и медицинского назначения и для применения в качестве композиционного элемента в производстве высокопрочных видов бумаг.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что техническую целлюлозу из соломы гречихи и риса с высокими сорбционными и впитывающими свойствами можно рекомендовать для получения сорбционных материалов. Учитывая показатели степени полимеризации, кристалличности и содержания α -целлюлозы, исследуемые виды технической целлюлозы после облагораживания можно использовать для получения карбоксиметилцеллюлозы.

Для полученной технической целлюлозы определяли прочностные, физические и химические характеристики. Прочностные характеристики определяли после размола целлюлозы до 60 °ШР. Динамика размола представлена на рис. 2.30; графики размола целлюлоз из соломы злаковых культур имеют S-образную форму.

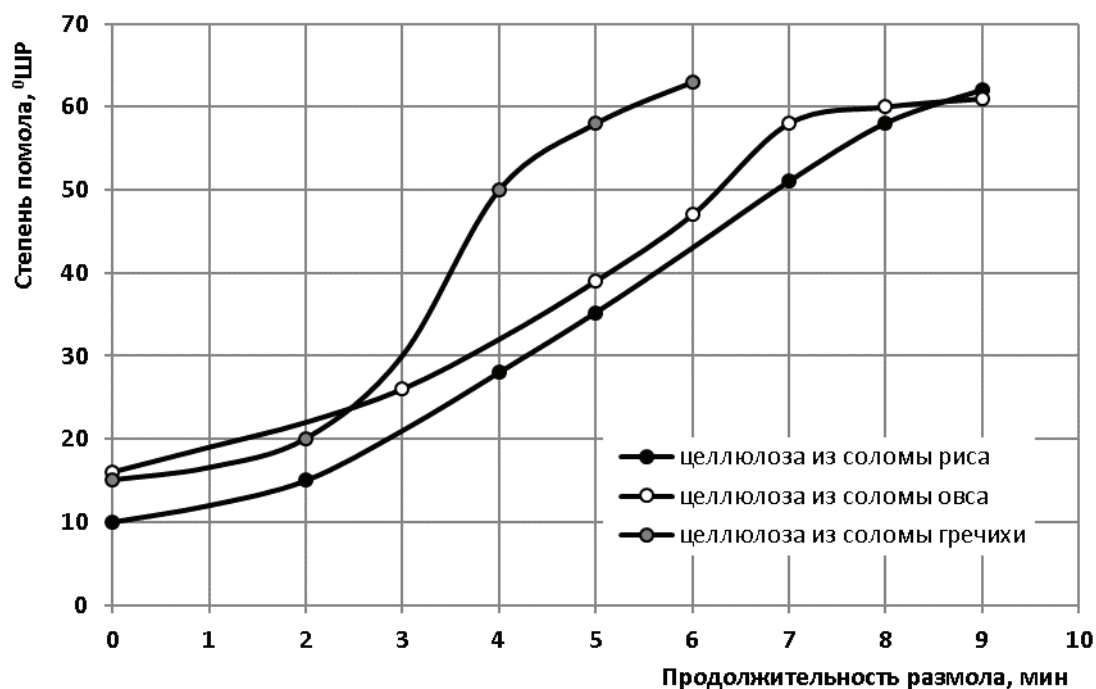


Рис. 2.30. Зависимость степени помола от продолжительности размола

Как следует из рис. 2.30, общая продолжительность размола в лабораторном ролле до 60 °ШР для технической целлюлозы из соломы риса составляет 8...9 мин, для технической целлюлозы из соломы

овса – 7...8 минут, для технической целлюлозы из соломы гречихи – 5...6 мин. Согласно литературным данным [26], продолжительность размола до 60 °ШР для целлюлозы из рисовой соломы, полученной натронным способом, составляет 20 мин, овсяной – 40 мин, а пшеничной – 60 мин.

Продолжительность размола для целлюлозы из соломы овса, полученной моносulфитно-нейтральным способом, до 53 °ШР составляет 20 мин [72]. Установлено, что целлюлоза из соломы овса имеет характерную особенность присоединять к себе воду и при размоле желатинизироваться, что приводит к ухудшению процесса размола и увеличивает его продолжительность [27]. При размоле технической целлюлозы, полученной окислительно-органосольвентным способом, в отличие от целлюлозы, выработанной по моносulфитно-нейтральному способу, явлений желатинизации не наблюдается.

Для оценки прочностных характеристик полученной технической целлюлозы были изготовлены отливки массой $1 \text{ м}^2 - 75,0 \pm 2 \text{ г}$. Результаты испытаний и сопоставление с аналогичными показателями для целлюлозы сульфитной и сульфатной бленной из хвойной древесины (ГОСТ 3914 и 9571) представлены в табл. 2.11.

Таблица 2.11

Физические и прочностные свойства технической целлюлозы из соломы и древесины при степени помола 60 °ШР

Показатель	Значения показателей технической целлюлозы из соломы				
	риса	овса	гречихи	ГОСТ 3914	ГОСТ 9571 ХБ-0
Плотность г/см ³ *, ГОСТ 27015	0,65	0,91	0,76	0,90	0,92
Разрывная длина, м, ГОСТ 1924.1	4200*	8500*	10500*	6500	9000
Соппротивление*: – раздиранию, мН, ГОСТ 13525.3	160	160	320	330	180
– продавливанию, кПа, ГОСТ 13525.8	160	80	480	–	110
Предел прочности при растяжении*, кгс/см ²	30,0	80,0	80,0	–	–
Удлинение при растяжении*, %, ГОСТ 1924.1	1,8	3,1	3,2	–	3,0

* Исследования выполнены в лабораторных условиях.

Из представленных в табл. 2.11 данных видно, что образцы технической целлюлозы из соломы риса и гречихи обладают низкой плотностью по сравнению с сульфатной и сульфитной целлюлозой. Целлюлоза из соломы овса и гречихи имеет относительно высокий показатель разрывной длины, практически в 2...2,5 раза выше, чем у целлюлозы из соломы овса. По показателям сопротивления раздиранию и продавливанию видно, что прочность отдельных волокон выше у целлюлозы из соломы гречихи. Это обусловлено разницей в анатомическом и морфологическом строении (длина волокна, наличие разнообразных сосудов). Из полученных данных следует, что наибольшей прочностью обладают образцы целлюлозы из соломы гречихи и овса – по некоторым показателям они превосходят сульфитную и сульфатную целлюлозы.

Таким образом, техническая целлюлоза из соломы риса, полученная окислительно-органо-сольвентным способом, обладает высокой поверхностной и капиллярной впитываемостью, способностью к набуханию и сорбции, это позволяет рассматривать ее как перспективное сырье для использования в качестве основы санитарно-гигиенических изделий медицинского назначения.

Наряду с высокими прочностными показателями техническая целлюлоза из соломы гречихи имеет высокие впитывающие и сорбционные свойства в сравнении с аналогичными показателями для целлюлоз сульфитной бленной и хлопковой (см. табл. 2.10).

2.4. Получение технической целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом с предварительной щелочной обработкой шелухи злаковых культур

2.4.1. Получение технической целлюлозы из шелухи риса

Предварительная щелочная обработка шелухи риса. Шелуху риса отличает от шелухи других однолетних растений повышенное содержание в ней минеральных компонентов (см. табл. 2.3). При органо-сольвентных варках минеральные компоненты шелухи риса остаются в целлюлозном материале, в результате увеличивается зольность, снижается белизна, и удаление их возможно только на стадии отбелки [41], [70], [73]. С целью удаления минеральных компонентов рисовую шелуху обрабатывают перед варкой 1 н. раствором гидроксида натрия при 90 °С в течение 60 мин [74]. В результате обработки

получается волокнистый материал. Предварительная щелочная обработка частично удаляет минеральные компоненты и лигнин, повышает содержание целлюлозы (рис. 2.31).

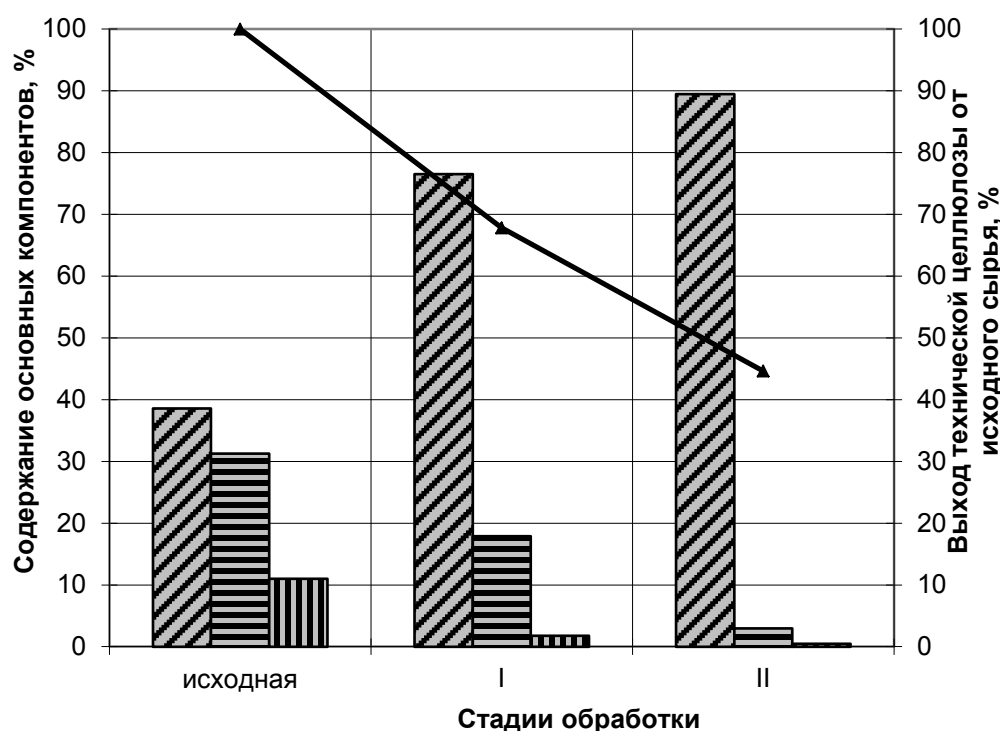


Рис. 2.31. Содержание основных компонентов по стадиям обработки:
 ▨ – целлюлоза; ▨ – лигнин; ▨ – минеральные вещества;
 ▲ – выход технической целлюлозы; I стадия – щелочная обработка;
 II стадия – варка

Проведение окислительно-органо-сольвентных варок волокнистого материала из шелухи риса. После выделения минеральных компонентов из шелухи риса были проведены ее варки. Диапазон расхода рПУК при этом составлял 0,7...1,0 г/г а.с.с. Результаты представлены в табл. 2.12.

Таблица 2.12

Влияние расхода рПУК на выход
и свойства технической целлюлозы

Расход ПУК, г/г а.с.с.	Выход технической целлюлозы, %		Свойства, %	
	от загружаемого волокнистого материала	от исходного сырья	Лигнин	Белизна
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

При установленном расходе (0,8 г/г) исследована кинетика делигнификации рисовой шелухи. На рис. 2.32 представлена зависимость концентрации рПУК от продолжительности варки, включающей также подъем температуры.

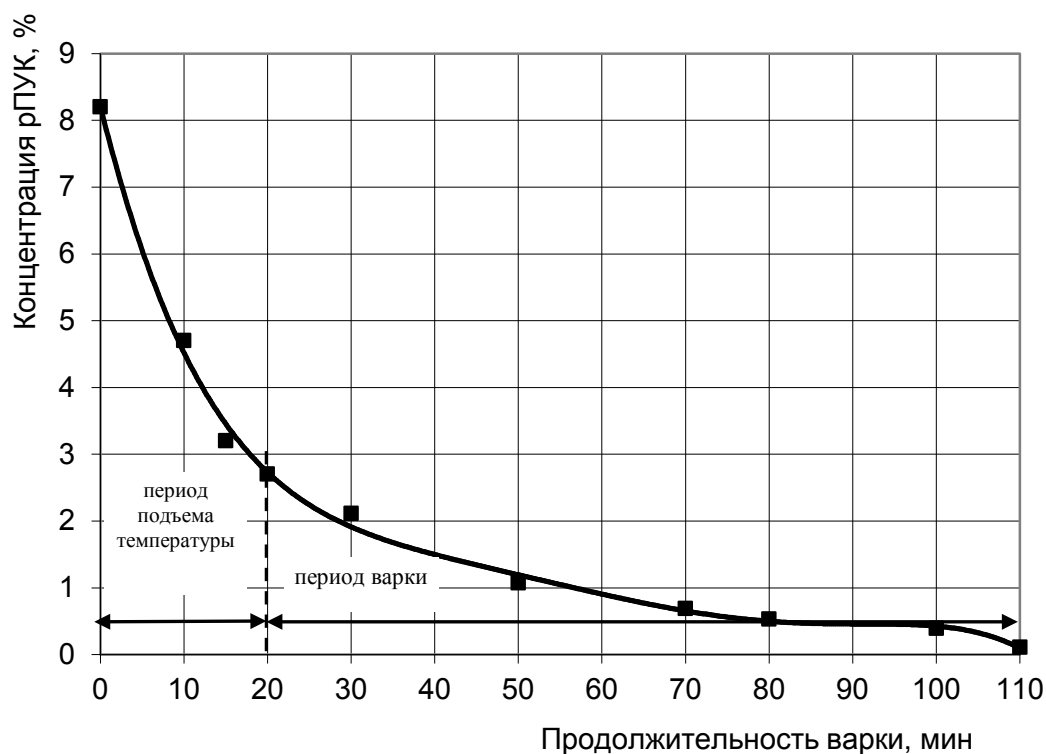


Рис. 2.32. Зависимость концентрации рПУК от продолжительности варки

В период подъема температуры расходуется основная часть кислоты (67 %). Вероятно, это обусловлено сложным анатомическим строением шелухи риса и глубиной локализации лигнина. В течение варки установлена зависимость между расходом пероксидных соединений на процесс делигнификации и продолжительностью варки. Изменение расхода рПУК и удаления лигнина от продолжительности варки обескремненной рисовой шелухи представлено на рис. 2.33.

Расход рПУК и удаление лигнина при варке шелухи риса описаны полиномиальными уравнениями второго порядка с коэффициентом аппроксимации 0,97...0,99:

$$C_{\text{ПУК}} = 3,6 - 0,97\tau + 0,07\tau^2; \quad (2.18)$$

$$C_{\text{Л}} = 22,8 - 5,2\tau + 0,34\tau^2. \quad (2.19)$$

Кинетические параметры процесса делигнификации определены по уравнению реакции первого порядка. Расходование рПУК на варку

и изменение концентрации лигнина в растворе происходят с одинаковой скоростью $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

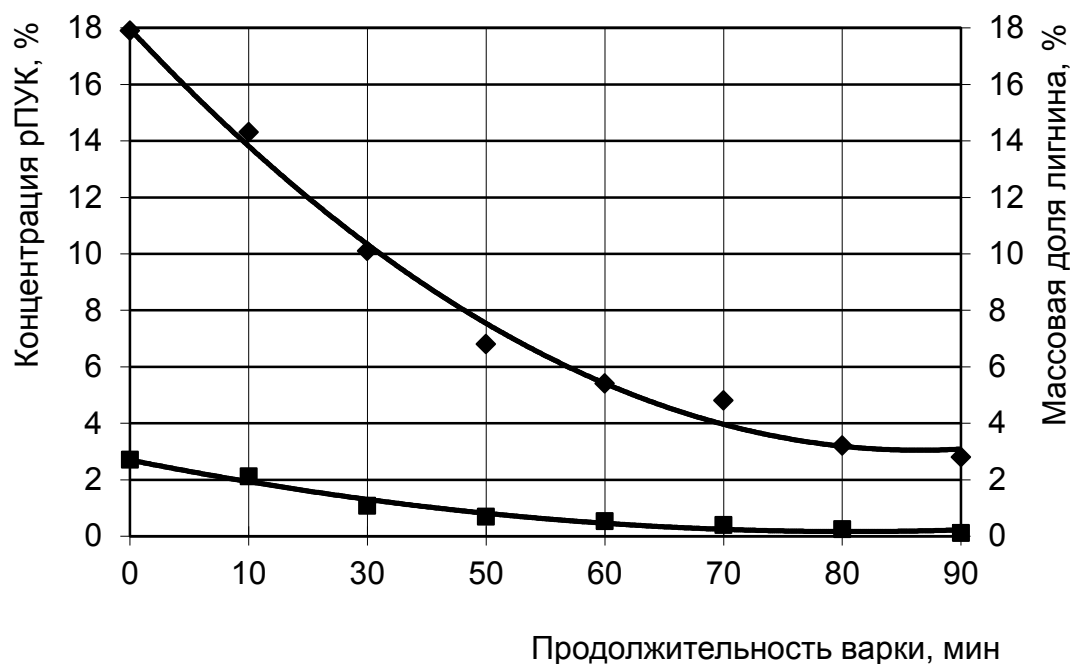


Рис. 2.33. Зависимость расходования рПУК и массовой доли лигнина от продолжительности варки:

■ – концентрация рПУК, ◆ – массовая доля лигнина

В ходе варки установлена взаимосвязь между выходом технической целлюлозы и продолжительностью варки (рис. 2.34). Из рисунка видно, что удаление лигнина протекает селективно при практически полном сохранении углеводной части.

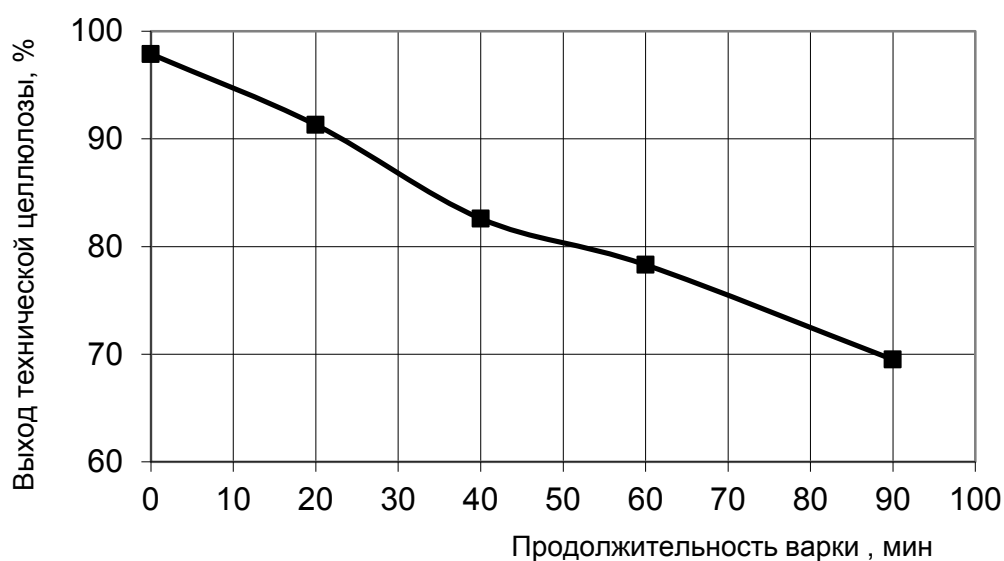
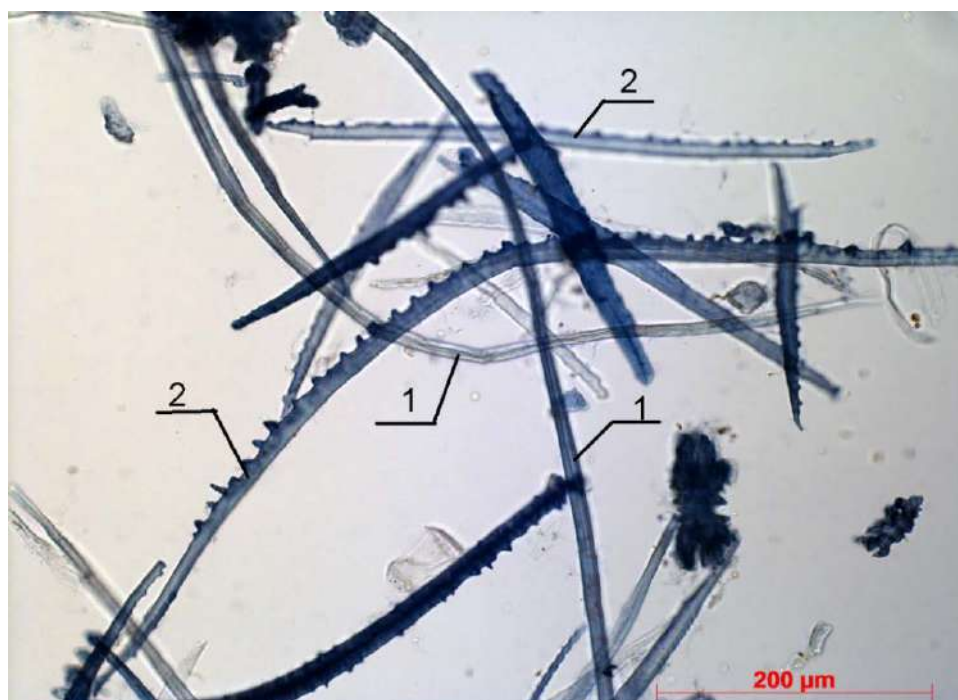


Рис. 2.34. Зависимость выхода технической целлюлозы от продолжительности варки

На рис. 2.35 (а, б) представлены микрофотографии технической целлюлозы из шелухи риса.



a



б

Рис. 2.35. Анатомические элементы технической целлюлозы из шелухи риса:

1 – лубяные волокна; 2 – клетки эпидермиса в виде пилок

Основные анатомические элементы целлюлозы из шелухи риса представлены двумя типами волокон – эпидермальными клетками двусторонних и односторонних пилок с ярко выраженной пильчатостью и лубяными волокнами различной длины (см. рис. 2.35). При натронных варках клетки эпидермиса не делигнифицируются в достаточной степени и увеличивают сорность. При органосольвентной варке создается возможность мягкой глубокой делигнификации клеток данного типа. После варки некоторые клетки эпидермиса сохраняют первоначальную скрепленную друг с другом структуру по принципу «пазл». Разделение на волокна такой структуры возможно при обработке волокнистой суспензии в дезинтеграторе в течение 1...3 мин.

2.4.2. Получение технической целлюлозы из шелухи овса

Проведение щелочной обработки шелухи овса. Шелуха овса содержит значительное количество лигнина и веществ, растворимых в горячей воде, и некоторое количество минеральных веществ. Так как основной задачей первой ступени варки является удаление минеральных веществ, то расход гидроксида натрия выбирали с учетом условий извлечения минеральных компонентов из недревесного растительного сырья в диапазоне 0,3...0,5 г/г а.с.с. [75].

Серию опытов организовывали по плану полного трехуровневого трехфакторного эксперимента (по плану на кубе Б-3) [76]. Математическую обработку результатов эксперимента проводили на ПЭВМ с помощью пакета прикладных программ STATGRAPHICS. При этом независимыми переменными факторами процесса были:

- продолжительность процесса (X_1) – уровни варьирования 80, 100, 120 мин;
- температура процесса (X_2) – уровни варьирования 60, 80, 100 °С;
- расход гидроксида натрия (X_3) – уровни варьирования 0,3, 0,4, 0,5 г/г а.с.с.

Выходными параметрами процесса являлись выход волокнистого остатка (y_1 , %), массовая доля лигнина (y_2 , %), содержание минеральных компонентов (y_3 , %). Условия и результаты эксперимента с одним повторением (I, II) приведены в табл. 2.13.

Представленные на рис. 2.36 карты Парето показывают значимость влияния факторов и их совместных эффектов на исследуемые параметры; значимыми являются те факторы, параметры которых пересекают вертикальную линию границы статистической значимости (уровень значимости – 5 %).

Таблица 2.13

Условия и результаты эксперимента
с одним повторением опыта

Значения переменных факторов						Выходные параметры					
в кодированном виде			в натуральном виде								
x ₁	x ₂	x ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Выход, %		Массовая доля лигнина, %		Зольность, %	
						I	II	I	II	I	II
1	1	1	120	100	0,5	68	69	15,8	16,1	0,05	0,051
-1	1	1	80	100	0,5	71	72	16	16,5	0,05	0,049
1	-1	1	120	60	0,5	82	81,5	16,7	17	0,052	0,05
-1	-1	1	80	60	0,5	82,5	83	17	17,7	0,052	0,054
1	1	-1	120	100	0,3	73	73,5	18	18	0,089	0,09
-1	1	-1	80	100	0,3	75	74,5	18,8	19	0,1	0,09
1	-1	-1	120	60	0,3	84	83	20	20	0,1	0,1
-1	-1	-1	80	60	0,3	85,5	85	21	21,2	0,055	0,056
1	0	0	120	80	0,4	82	82,5	15,3	15,2	0,05	0,051
-1	0	0	80	80	0,4	83,5	83	15	15,5	0,05	0,05
0	1	0	100	100	0,4	74	75	16,8	16,5	0,05	0,051
0	-1	0	100	60	0,4	86	85,5	18,2	18	0,05	0,052
0	0	1	100	80	0,5	80	81,5	15,3	15	0,05	0,05
0	0	-1	100	80	0,3	84	85	17,5	17,3	0,071	0,07

Как показал анализ полученных карт Парето, на исследуемые параметры (выход волокнистого остатка, массовую долю лигнина и минеральных компонентов) наибольшее влияние оказывают температура варки и расход гидроксида натрия. Таким образом, после исключения незначимых факторов уравнения регрессии имеют вид:

$$y_1 = 83,9 - 0,8x_1 - 5,7x_2 - 1,6x_3 - 1,2x_1^2 - 3,8x_2^2 - 1,3x_3^2 - 0,5x_2x_3; \\ (R^2 = 96,7);$$

$$y_2 = 15,4 - 0,3x_1 - 0,8x_2 - 1,4x_3 + 0,9x_3^2 + 2x_2^2 + 0,3x_2^2x_3^3; \\ (R^2 = 94,6);$$

$$y_3 = 0,05 + 0,01x_1 - 0,02x_2 + 0,01x_3^2 - 0,01x_1x_3 + 0,01x_1x_2 - 0,01x_3x_3; \\ (R^2 = 91,7).$$

Здесь и далее в уравнениях регрессии использовали кодированные значения независимых переменных.

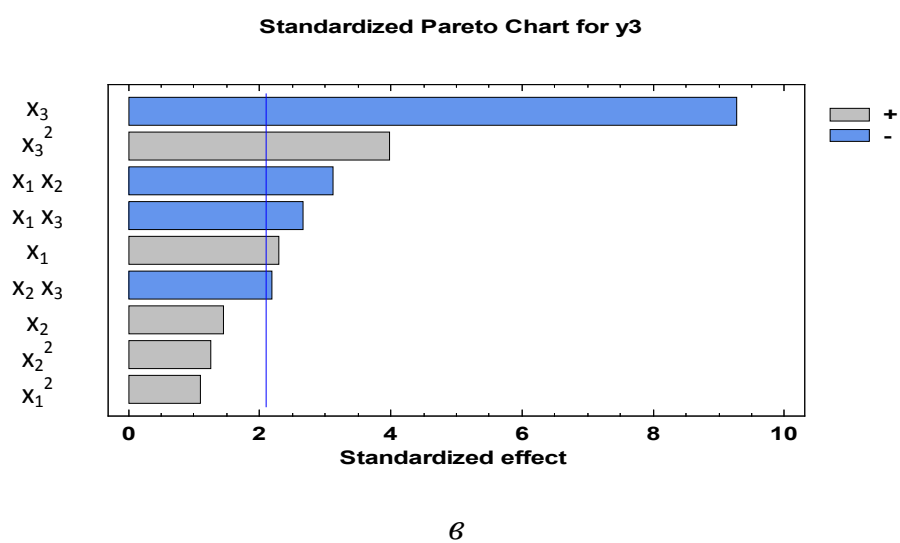
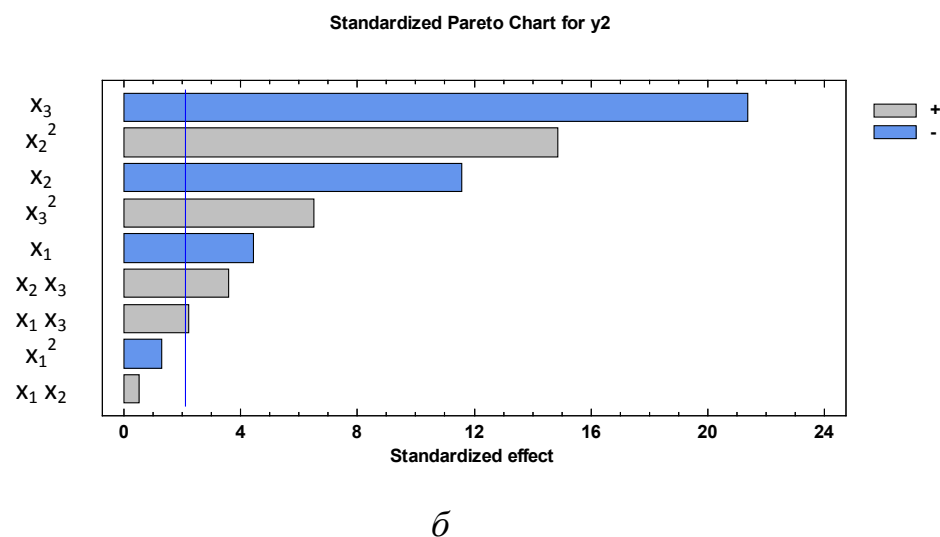
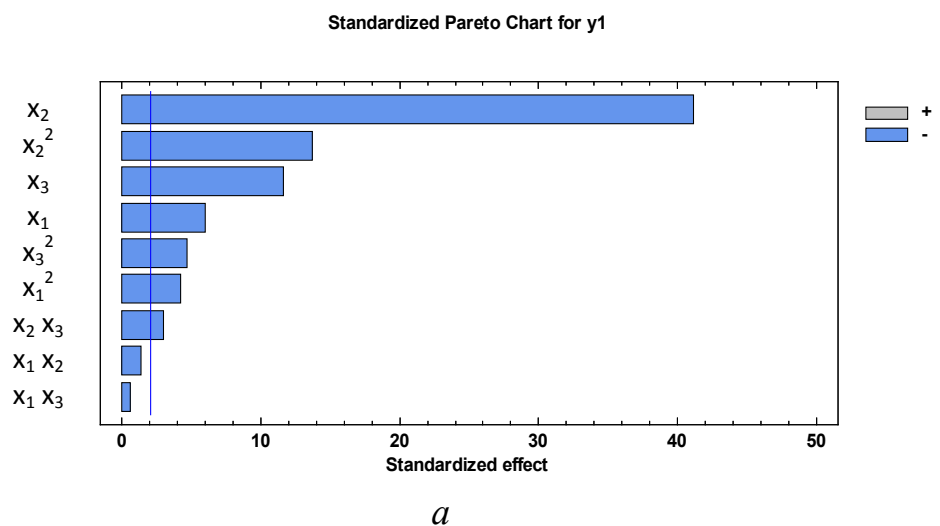


Рис. 2.36. Стандартизованные карты Парето для выходных параметров:
 a – выход волокнистого остатка, \bar{b} – массовая доля лигнина, \bar{v} – зольность

На основе полученных математических моделей методом Ньютона сделан расчет оптимальных условий проведения первой ступени варки. В качестве критерия оптимальности использовали целевую функцию y_2 , для которой проводили поиск минимального значения при выполнении условий:

- выход технической целлюлозы (y_1) ≥ 80 %;
- содержание минеральных веществ (y_3) $\leq 0,05$ %.

Ограничения на влияющие факторы:

$$80 \text{ мин} \leq X_1 \leq 120 \text{ мин};$$

$$60 \text{ }^\circ\text{C} \leq X_2 \leq 100 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$0,3 \text{ г/г} \leq X_2 \leq 0,5 \text{ г/г}.$$

После выполнения расчетов были получены значения оптимальных условий проведения первой ступени варки шелухи овса:

- продолжительность варки – 91 мин;
- температура щелочной обработки – 78 $^\circ\text{C}$;
- расход гидроксида натрия – 0,40 г/г а.с.с.

При рассчитанных условиях были получены образцы волокнистого остатка. В табл. 2.14 представлены значения выхода волокнистого остатка и содержание в нем лигнина в сравнении со значениями, рассчитанными по приведенным уравнениям. Из таблицы видно, что полученные по оптимальному режиму значения параметров волокнистого остатка соответствуют рассчитанным, что подтверждает адекватность полученных математических моделей.

Таблица 2.14

Результаты проведения первой ступени варки
при рассчитанных оптимальных условиях

Параметры	Значения параметров	
	рассчитанные	экспериментальные
Выход волокнистого остатка, %	84,0	84,5
Массовая доля лигнина, %	15,4	15,0
Зольность, %	0,05	0,05

Таким образом, были определены оптимальные условия проведения первой ступени щелочной обработки шелухи овса. Полученный при этих условиях волокнистый материал далее был использован для проведения второй ступени – окислительно-органо-сольвентной варки.

Предварительную щелочную обработку шелухи овса проводили по условиям: продолжительность – 91 мин, температура – 80 °С, расход гидроксида натрия – 0,4 г/г от а.с.с.

Проведение окислительно-органо-растворительных варок волокнистого материала из шелухи овса. Исследование процесса удаления лигнина из шелухи овса проводили в зависимости от трех переменных факторов: продолжительности и температуры варки, расхода рПУК. Составлены трехуровневые трехфакторные эксперименты по плану на кубе Б-3 [54] (табл. 2.15).

Таблица 2.15

Условия и результаты эксперимента с одним повторением опыта

Значения переменных факторов						Выходные параметры, %			
в кодированном виде			в натуральном виде						
x ₁	x ₂	x ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Выход		Массовая доля лигнина	
						I	II	I	II
1	1	1	180	100	0,5	58,6	58,7	6,2	6,1
-1	1	1	90	100	0,5	67,4	66,9	10,2	10,4
1	-1	1	180	80	0,5	71,3	71,5	6,1	5,9
-1	-1	1	90	80	0,5	81,4	81	10,8	10,6
1	1	-1	180	100	0,3	68,1	68,5	8,6	8,3
-1	1	-1	90	100	0,3	81,2	81	12	11,8
1	-1	-1	180	80	0,3	91,3	91,4	8,1	8
-1	-1	-1	90	80	0,3	83	83,3	12,5	12,8
1	0	0	180	90	0,4	71	71,2	5,2	5,4
-1	0	0	90	90	0,4	82,2	82,6	9,6	9,8
0	1	0	135	100	0,4	77	76,9	7,6	7,4
0	-1	0	135	80	0,4	70,5	70,6	8,3	8,5
0	0	1	135	90	0,5	71	71,2	6,5	6,2
0	0	-1	135	90	0,3	72	71,5	9,2	9,3

Для варки переменные факторы варьировали в следующих пределах: продолжительность варки (X₁) – 90...180 мин, температура варки (X₂) – 80...100 °С, расход ПУК (X₃) – 0,3...0,5 г/ г а.с.с. В качестве выходных параметров использовали выход технической целлюлозы y₇ (y₉) и содержание в ней лигнина y₈ (y₁₀).

На основе карт Парето (рис. 2.37) [77] были определены значимые факторы и составлены адекватные уравнения регрессии:

$$y_7 = 72,3 - 3,5 x_1 - 4,4 x_2 - 4,7 x_3;$$

$$(R^2 = 93,2);$$

$$y_8 = 5,3 - 2,4 x_1 - 0,2 x_2 - 1,1 x_3 + 1,2 x_2^2 + 1,3 x_3^2 + 0,4 x_1 x_2;$$

$$(R^2 = 90,7).$$

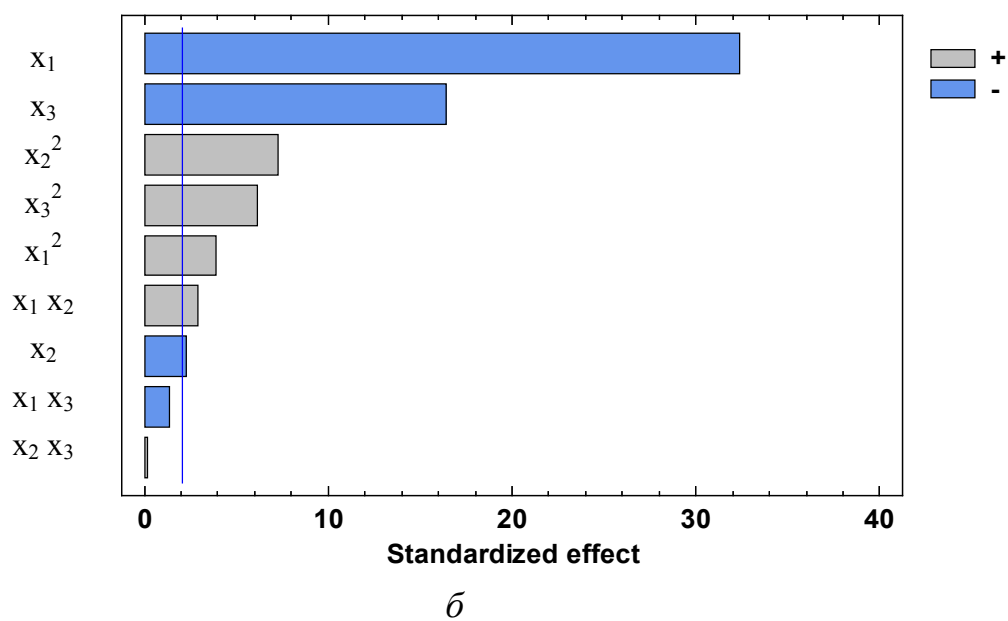
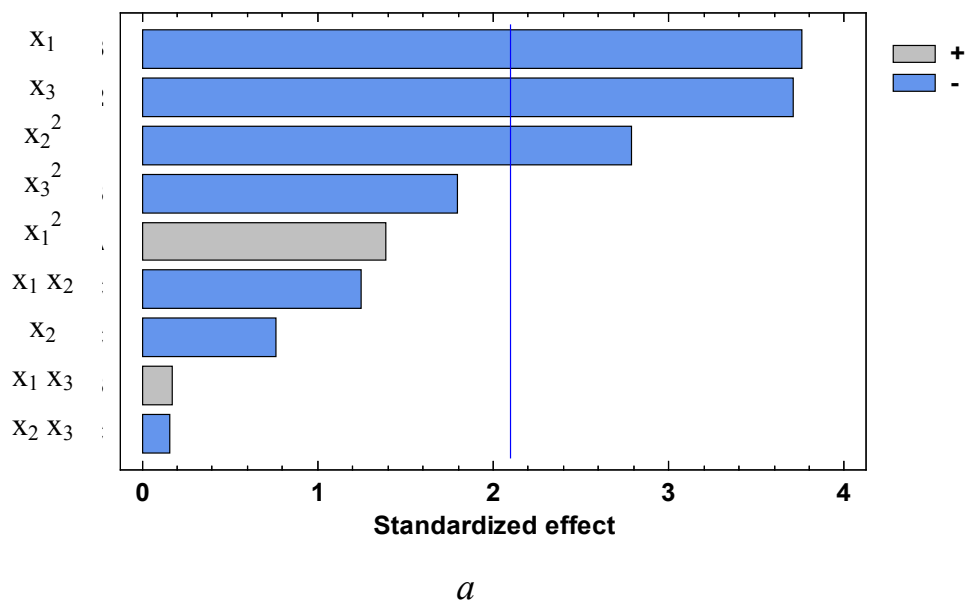


Рис. 2.37. Стандартизованные карты Парето
для второй ступени варки шелухи овса:
a – выход технической целлюлозы, *б* – массовая доля лигнина

На основе полученных результатов полного факторного эксперимента был проведен расчет оптимальных условий окислительно-органосольвентной варки. В качестве критерия оптимальности использовали функцию y_8 (массовая доля лигнина). Эта критериальная функция обосновывает оптимизацию без снижения выхода технической целлюлозы. Условия проведения оптимизационных расчетов: содержание остаточного лигнина $\rightarrow \min$, выход технической целлюлозы $\geq 60\%$.

Ограничения на влияющие факторы:

$$90 \text{ мин} \leq X_1 \leq 180 \text{ мин};$$

$$80 \text{ }^\circ\text{C} \leq X_2 \leq 100 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$0,3 \text{ г/г} \leq X_3 \leq 0,5 \text{ г/г}.$$

Получены следующие значения:

- продолжительность варки – 174 мин;
- температура варки – 91 $^\circ\text{C}$;
- расход ПУК – 0,40 г/г а.с.с.

При рассчитанных условиях были получены образцы волокнистого остатка. В табл. 2.16 представлены значения выхода волокнистого остатка и содержание в нем лигнина в сравнении со значениями, рассчитанными по вышеприведенным уравнениям. Из таблицы видно, что полученные по оптимальному режиму значения параметров технической целлюлозы соответствуют рассчитанным.

Таблица 2.16

Результаты проведения варки
при рассчитанных оптимальных условиях

Параметры	Значения параметров	
	рассчитанные	экспериментальные
Выход технической целлюлозы, %	71,0	70,9
Массовая доля лигнина, %	5,8	5,6

При исследовании кинетики варочного процесса контролировали изменение концентрации основных варочных реагентов (ПУК и пероксида водорода) в течение всего процесса. Зависимость изменения концентрации ПУК и пероксида водорода от продолжительности окислительно-органосольвентной варки показана на рис. 2.38.

Очевидно, что в процессе варки активно расходуется только рПУК, в то время как концентрация пероксида водорода не снижается, это свидетельствует о том, что основным делигнифицирующим агентом является рПУК. Резкое снижение концентрации рПУК в первые 90 мин процесса варки, вероятно, связано с проникновением раствора внутрь шелухи и ее сорбированием на поверхности, а также с частичным термическим разложением.

Для количественной оценки процесса расходования рПУК определена константа скорости реакции – $(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ [77].

Выход технической целлюлозы и массовая доля остаточного лигнина представлены на рис. 2.39 и 2.40. Из рис. 2.40 видно, что увеличение продолжительности процесса приводит к снижению содержания лигнина в технической целлюлозе. Константа скорости удаления лигнина при варке равна $(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ [78].

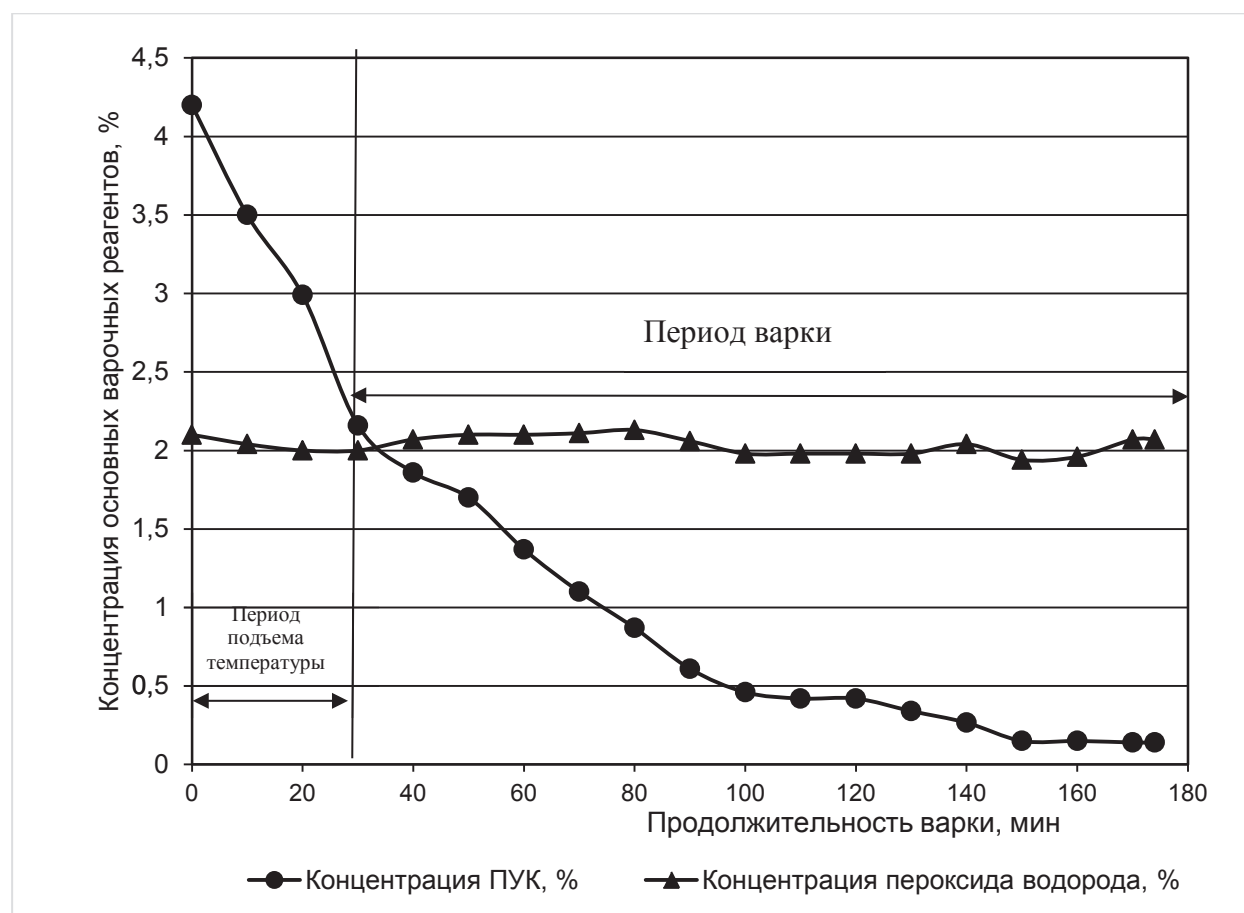


Рис. 2.38. Зависимость изменения концентрации рПУК от продолжительности варки

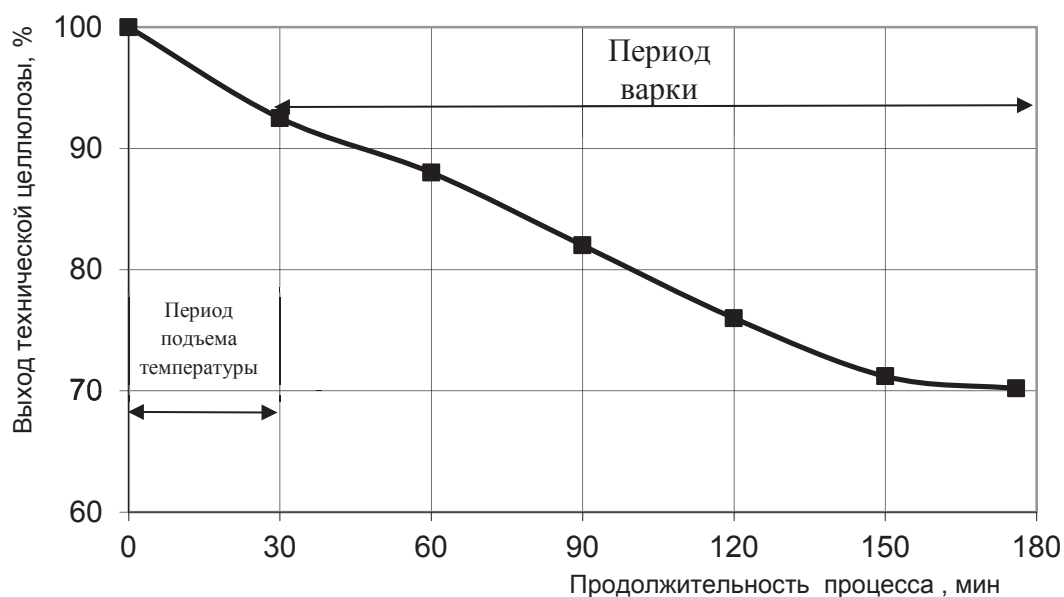


Рис. 2.39. Зависимость выхода технической целлюлозы от продолжительности процесса варки

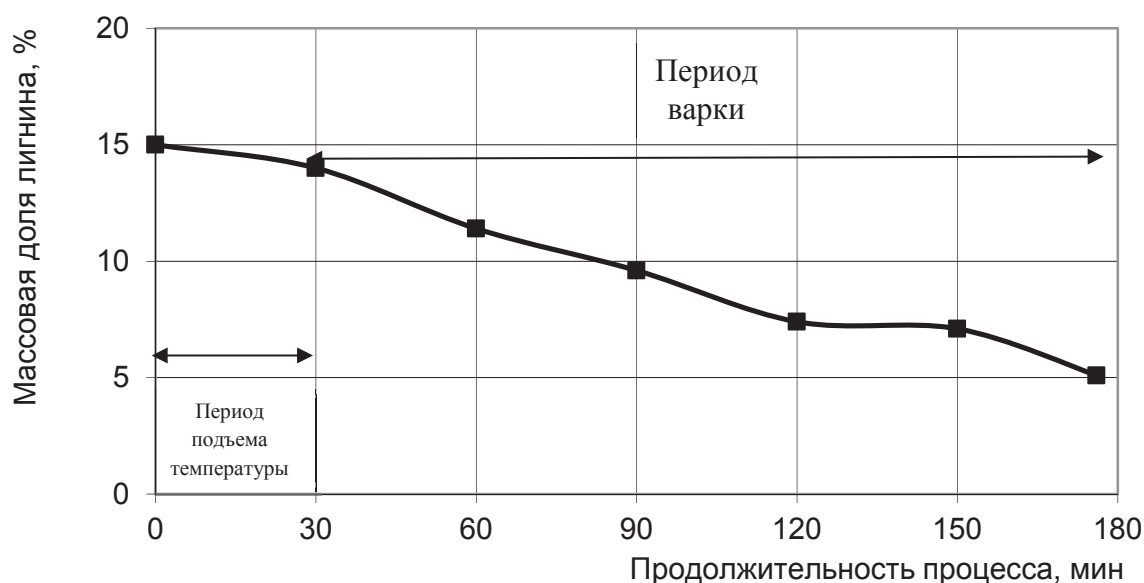


Рис. 2.40. Зависимость содержания остаточного лигнина в технической целлюлозе от продолжительности процесса варки

Анатомические элементы полученной технической целлюлозы из шелухи овса исследованы микроскопическим способом (рис. 2.41). Из полученных данных видно, что основную массу технической целлюлозы из шелухи овса составляют короткие лубяные волокна склеренхимы и волокна (клетки) эпидермиса, выполняющие защитную функцию. Наблюдается незначительное количество коротких пористых сосудов, которые сохраняются в процессе варки.



Рис. 2.41. Анатомические элементы целлюлозы шелухи овса:

1 – лубяные волокна склеренхимы; 2 – волокна (клетки) эпидермиса; 3 – сосуды

2.4.3. Получение технической целлюлозы из шелухи гречихи

Проведение щелочной обработки шелухи гречихи. Для шелухи гречихи, как и для соломы, характерно высокое содержание красящих веществ, которые необходимо удалять для уменьшения расхода рПУК на процесс делигнификации [79], [80]. Удаление окрашивающих веществ проводят при щелочной обработке раствором едкого натрия (3,8...4,2 %) в течение 2 часов и при гидромодуле 4:1.

Проведение окислительно-органо-сольвентных варок волокнистого материала из шелухи гречихи. После щелочной обработки были проведены окислительно-органо-сольвентные варки при разных вариантах расхода рПУК. Результаты представлены в табл. 2.17. По данным таблицы был выбран расход 0,8 г/г, при котором варка происходит с высокими выходом и белизной при низком содержании остаточного лигнина.

Таблица 2.17

Влияние расхода рПУК на выход
и свойства технической целлюлозы из шелухи гречихи

Расход рПУК, г/г а. с. с.	Выход технической целлюлозы, %		Свойства, %	
	от загружаемого волокнистого материала	от исходного сырья	Лигнин	Белизна
0,4	72,8	60,1	7,8	67,2
0,7	68,3	56,8	5,4	78,6
0,8	65,2	54,2	2,3	82,0
1,0	62,3	51,8	2,0	85,2

Анализ сырья по стадиям переработки шелухи гречихи представлен на гистограмме (рис. 2.42).

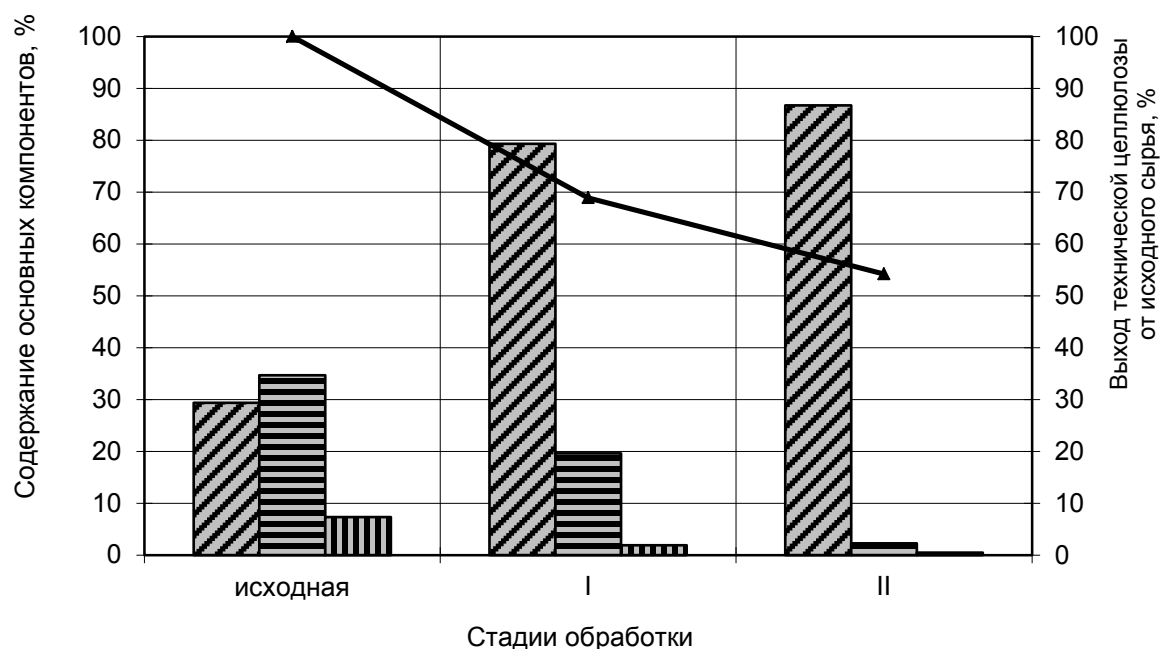


Рис. 2.42. Содержание основных компонентов по стадиям обработки:
 ▨ – целлюлоза; ▨ – лигнин; ▨ – экстрактивные вещества;
 ▲ – выход; I стадия – щелочная обработка; II стадия – варка

Из гистограммы видно, что предварительная обработка шелухи гречихи щелочным раствором приводит к удалению веществ, растворимых в горячей воде, и частично экстрактивных веществ и лигнина.

С обработанной шелухой гречихи при установленном расходе проведены варки и исследовано влияние основного варочного компонента на процесс делигнификации (рис. 2.43).

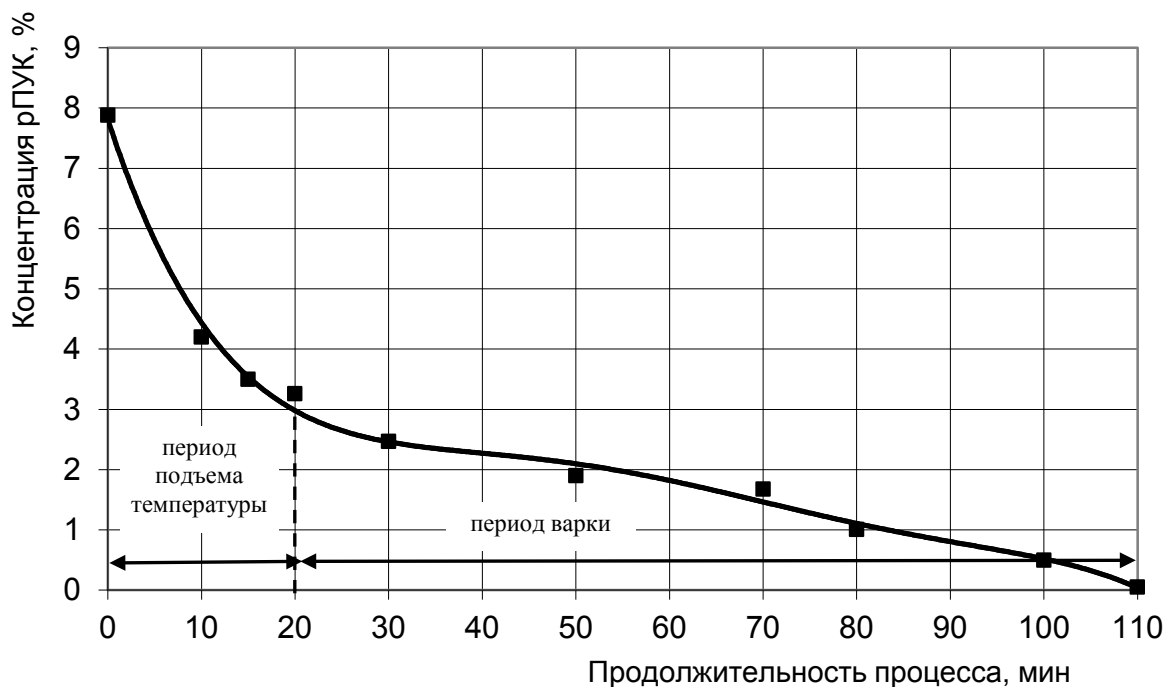


Рис. 2.43. Зависимость концентрации рПУК от продолжительности процесса варки

В течение варочного процесса шелухи гречихи проведен анализ расходования рПУК по ее концентрации. Установлено, что около 60 % варочного компонента израсходовано за первые 20 мин (интервал подъема температуры до постоянной). Вероятно, это обусловлено взаимодействием перуксусной кислоты с окрашивающими веществами, которые остались в технической целлюлозе после щелочной обработки.

На рис. 2.44 показана зависимость между расходованием рПУК и удалением остаточного лигнина при изотермическом режиме. Видно, что расходование ПУК в ходе всего варочного процесса коррелирует с удалением остаточного лигнина. Расход рПУК при варке шелухи гречихи описывается следующими полиномиальными уравнениями второго порядка с коэффициентом аппроксимации 0,92...0,99:

$$C_{\text{ПУК}} = 3,67 - 0,61 \tau + 0,045 \tau^2; \quad (2.20)$$

$$C_{\text{Л}} = 21,2 - 1,9 \tau - 0,09 \tau^2. \quad (2.21)$$

Расчет кинетики варочного процесса проведен по уравнению реакции первого порядка (2.21). Константа скорости расходования ПУК составляет $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, удаление лигнина в растворе происходит со скоростью $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

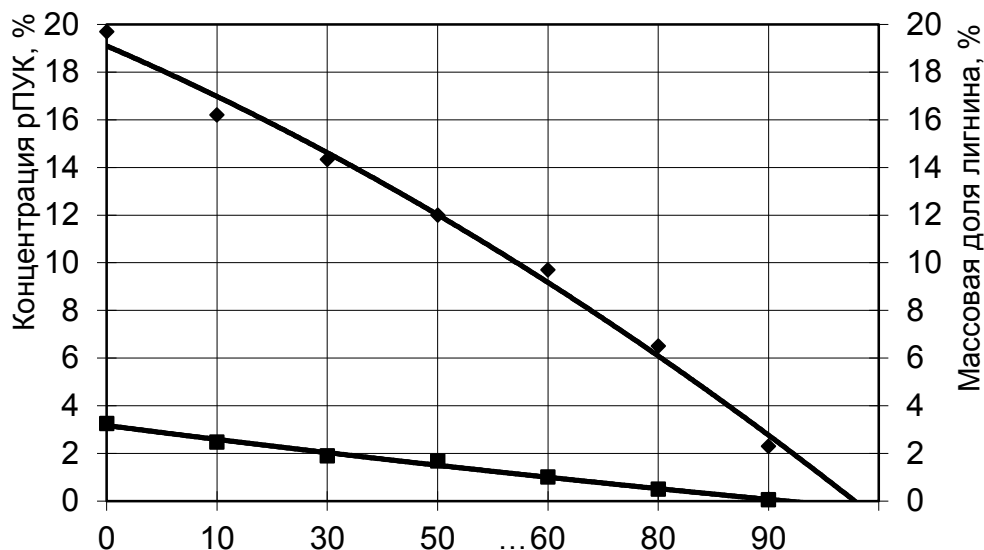


Рис. 2.44. Зависимость расходования рПУК и массовой доли лигнина от продолжительности варки:

■ — концентрация рПУК, ◆ — массовая доля лигнина

При рассмотрении зависимости выхода технической целлюлозы от продолжительности варки (рис. 2.45) можно отметить не только эффективное удаление лигнина, но и деструкцию углеводной части, что обусловлено наличием водорастворимых веществ, которые также удаляются на стадии остаточной делигнификации.

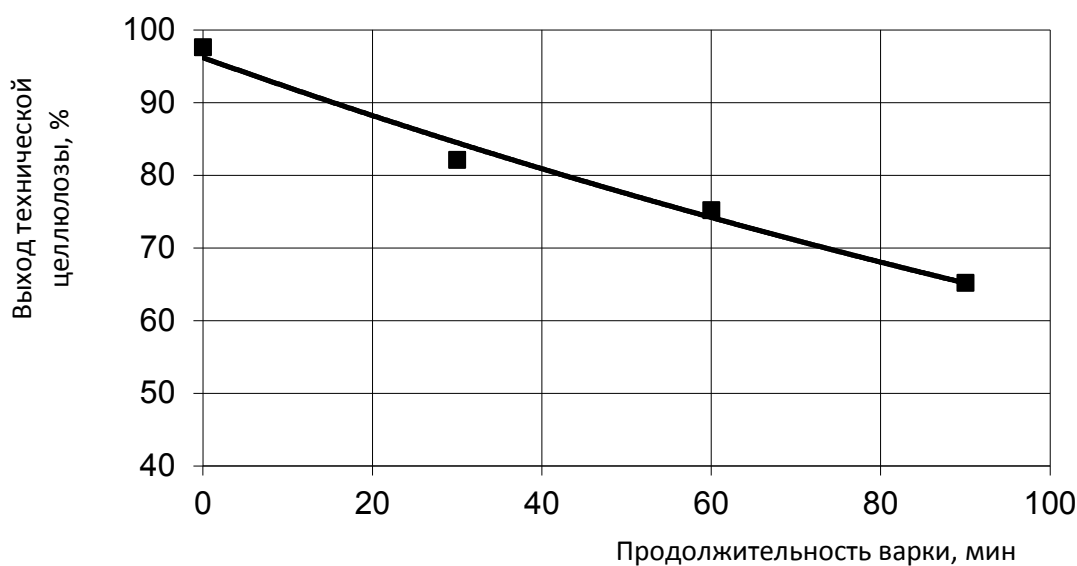


Рис. 2.45. Зависимость выхода технической целлюлозы от продолжительности варки

На рис. 2.46 представлены микрофотографии целлюлозы из шелухи гречихи. Из рисунка видно, что целлюлоза из шелухи гречихи состоит преимущественно из коротких, хорошо сепарированных эпидермальных волокон.



Рис. 2.46. Анатомические элементы целлюлозы из шелухи гречихи

2.4.4. Физические и химические свойства целлюлозы из шелухи

Фракционный состав и характеристики волокон образцов технической целлюлозы из шелухи представлены на рис. 2.47 и в табл. 2.18. Из рисунка видно, что образцы характеризуются полидисперсным распределением волокон. Максимум распределения, как и для целлюлозы из соломы, смещен в область коротких волокон. Средняя длина

волокон лежит в диапазоне 0,35...0,5 мм. Соотношение длины к ширине волокон для шелухи риса – 25,3; овса – 16,6; гречихи – 10,1. В образцах велико содержание мелких волокон (менее 0,2 мм), до 39 % для целлюлозы из шелухи гречихи.

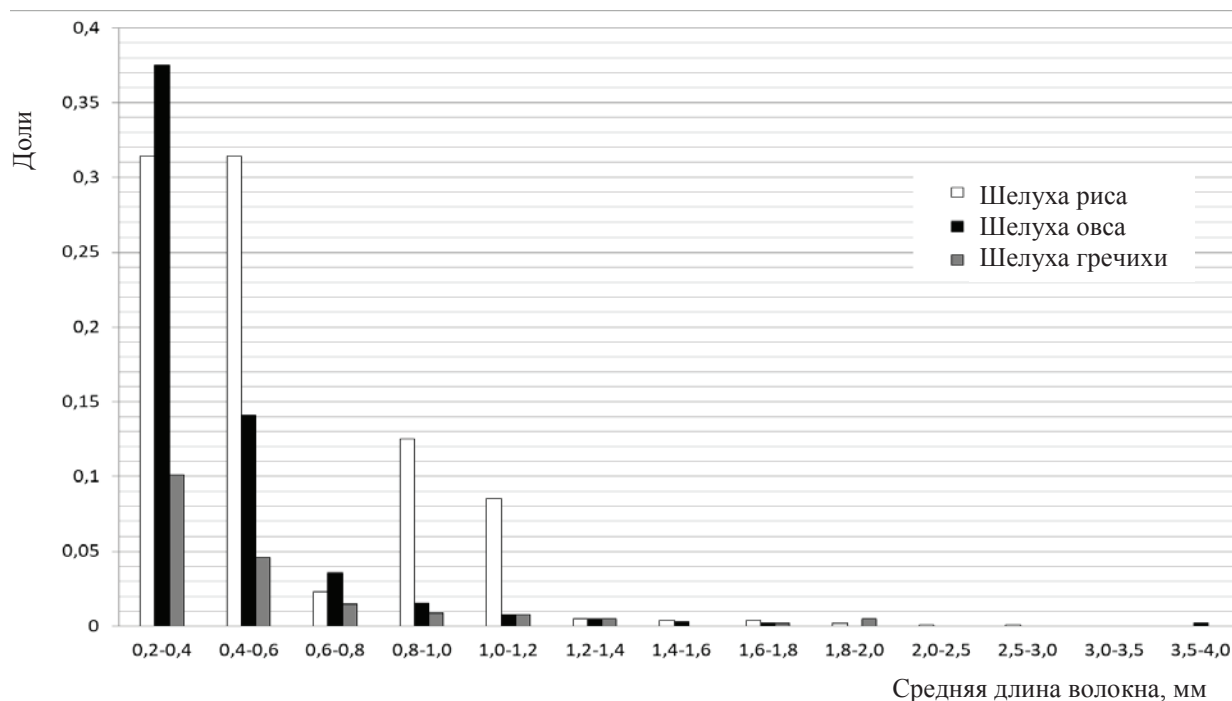


Рис. 2.47. Фракционный состав образцов технической целлюлозы из шелухи

В силу того, что волокна шелухи гречихи являются короткими и сопоставимы с длиной сосудов, возможна погрешность в определении показателя средней площади сосудов. Так, для целлюлозы из шелухи овса наблюдаем самый высокий показатель средней площади сосудов – 0,123 мм², для целлюлозы из шелухи риса и гречихи – 0,07 мм² и 0,075 мм² соответственно. Показатель площади сосудов, отнесенный к объему волокна, более объективно отражает физическую суть явления, и самое высокое значение наблюдаем для целлюлозы из шелухи гречихи (2,793 мм²), что сопоставимо по значениям с количеством сосудов на 1 грамм в образце данной целлюлозы (см. табл. 2.18).

Следующий шаг по изучению свойств полученной технической целлюлозы – оценка их физических и химических характеристик (табл. 2.19). На основании результатов, представленных в таблице, можно сделать вывод, что техническая целлюлоза, полученная окислительно-органо-сольвентным способом, имеет более высокий выход, по сравнению с сульфатной хвойной (47 % от а.с.с). Для достижения такого выхода и содержания массовой доли лигнина в диапазоне

2,3...3,1 % требуется разный расход равновесной перуксусной кислоты к а.с.с. Самый высокий расход необходим для получения целлюлозы из шелухи гречихи – 0,8 г/г к а.с.с.

Таблица 2.18

Характеристики волокон технической целлюлозы
из шелухи

Показатель	Техническая целлюлоза из шелухи		
	риса	овса	гречихи
Средняя длина, мм	0,47±0,01	0,50±0,01	0,35±0,01
Средняя ширина, мкм	18,6±0,1	30,0±0,1	34,5±0,1
Средний фактор формы, %	94,0	92,6	90,4
Содержание мелочи, % (<0,2 мм)	31,9	14,0	38,9
Грубость, дГр	136,8	171,1	102,8
Число сосудов на 100 000 волокон, шт.	344	215	167
Число сосудов на грамм, шт.	34 999	22 374	64 067
Площадь сосудов/объем волокна	1,442	0,599	2,793
Средняя площадь сосудов, мм ²	0,07	0,123	0,075
Средняя длина сосудов, мм	0,423	0,273	0,254
Средняя ширина сосудов, мм	0,162	0,135	0,142

Для всестороннего изучения свойств целлюлозы из шелухи риса, помимо обеззоленной целлюлозы, получали техническую целлюлозу без предварительной щелочной обработки с максимальным сохранением минерального компонента 31,0 %. Зольность для обеззоленной целлюлозы лежит в диапазоне 0,05...0,07 % от а.с.с.

Адсорбционная способность при исходной степени помола самая большая у технической целлюлозы из шелухи гречихи – 59,9 мг/г, затем целлюлозы из шелухи риса – 48,0 мг/г и самая невысокая для целлюлозы из шелухи овса – 42,3 мг/г. При увеличении степени помола адсорбционная способность увеличивается в 1,8...2 раза для целлюлозы из рассматриваемых видов сырья.

Сорбционная способность при исходной степени помола равна для всех видов обеззоленной целлюлозы 63,0...64,0 %. Для целлюлозы из рисовой шелухи с сохраненной минеральной частью сорбционная способность – 57,5 %. При увеличении степени помола сорбционная способность увеличивается для целлюлозы из шелухи гречихи в 1,9 раза, для целлюлозы из шелухи овса в 1,5 раза, для целлюлозы из шелухи риса в 1,2 раза.

Таблица 2.19

Сводная таблица показателей технической целлюлозы

Показатель	Техническая целлюлоза								Сульфатная ГОСТ 9571
	из шелухи риса			из шелухи овса		из шелухи гречихи			
	18 °ШР	60 °ШР	с минеральной частью, 18 °ШР	18 °ШР	60 °ШР	17 °ШР	60 °ШР		
Расход _р ПУК г/г к а.с.с.	0,8		0,8	0,4		0,8		–	
Выход технической целлюлозы, % от а.с.с.	56,0±0,5		55,4±0,5	57,1±0,5		54,2±0,5		47,0*	
Массовая доля лигнина, %	3,0±0,2		5,2±0,2	3,1±0,2		2,3±0,2		–	
Зольность, % от а.с.ц. ГОСТ 18461	0,05*±0,05		31,0±0,05	0,07*±0,05		0,05*±0,05		–	
Адсорбционная способность*, мг/г	48,0	95,0	–	42,3	80,3	59,9	108,8	20,9	
Сорбционная способность по йоду*, %	64,2±0,2	77,7±0,2	57, 5±0,2	63,0±0,2	94,0±0,2	64,2±0,2	124,0±0,2	41,5±0,2	
pH _{холодного экстрагирования} водной вытяжки, ГОСТ 12523	6,7*	6,7*		6,8*	6,9*	6,7*	6,7*	5,5...7,0	
Массовая доля α-целлюлозы, %	79,3*		–	71,0*		82,3*		90,0	
Набухание в растворе NaOH* (17,5 %), %, ГОСТ 7516	500	900	–	500	600	500	700	550	
Водоудержание*, %	200	500	200	200	300	200	500	220	
Белизна, %, ГОСТ 7690	88,6*		78,2	93,0*		89,6*		82,0	
Степень полимеризации*, ГОСТ 9105	720		560	1150		–		1200	
Капиллярная впитываемость*, мм, ГОСТ 12602	–	27	–	22	38	–	35	–	
Впитываемость при одностороннем смачиваний*, г/м ²	–	150	55	–	247	–	200	–	
Степень кристалличности*, %	25,0		26,0	–		25,0		63,0	

* Исследования выполнялись в лабораторных условиях.

Для образцов технической целлюлозы из шелухи риса с сохраненной и удаленной минеральными частями определена удельная поверхность по адсорбции и десорбции азота (табл. 2.20).

Таблица 2.20

Показатели удельной поверхности технической целлюлозы
из шелухи риса

Показатель		Образцы технической целлюлозы из шелухи риса	
		без минеральной части	с минеральной частью
Объем пор p/p_0 , $\text{см}^3\text{г}^{-1}$ 0,98		0,040	0,042
Площадь поверхности (БЭТ), $\text{м}^2\text{г}^{-1}$		18,0	27,8
Мезопоры, десорбция	Общий объем пор, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	0,033	0,039
Мезопоры, адсорбция	Общий объем пор, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	0,026	0,043
	Максимальный диаметр, нм	3,4	3,4
	Общая поверхность пор, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	17,7	25,4
Микропоры, десорбция	Объем пор, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	0,006	0,009
	Общая поверхность пор, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	15,7	25,7
Микропоры, адсорбция	Объем пор, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	0,014	0,023
	Общая поверхность пор, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	17,0	24,0

Из полученных данных следует, что все показатели для образца, содержащего минеральный компонент, выше, чем для деминерализованного образца. Общий объем и общая поверхность мезопор для образца с минеральным компонентом в 1,7 и 1,4 раза выше, чем у образца без него, при равном максимальном диаметре пор. Такая закономерность характерна и для микропор.

Образцы технической целлюлозы при исходной степени помола набухают и удерживают воду аналогично сульфатной целлюлозе, при повышении степени помола способность к набуханию в щелочном растворе и водоудержанию увеличивается. Капиллярная впитываемость и впитываемость при одностороннем смачивании коррелируют друг с другом: максимальные значения характерны для целлюлозы из шелухи овса и гречихи.

Относительно низкое содержание α -целлюлозы обусловлено наличием гемицеллюлозных фракций за счет практически полного их сохранения при данном способе варки [81].

Белизна всех представленных образцов на 6,6...11,0 % выше белизны сульфатной целлюлозы.

Самой высокой сорбционной способностью обладает техническая целлюлоза из шелухи гречихи, затем целлюлоза из шелухи овса и самая низкая сорбционная способность характерна для целлюлозы из шелухи риса. Это может быть связано с высоким содержанием различных по строению сосудов, сохраняющихся в целлюлозной массе при варке (см. табл. 2.18 и рис. 2.48–2.50).

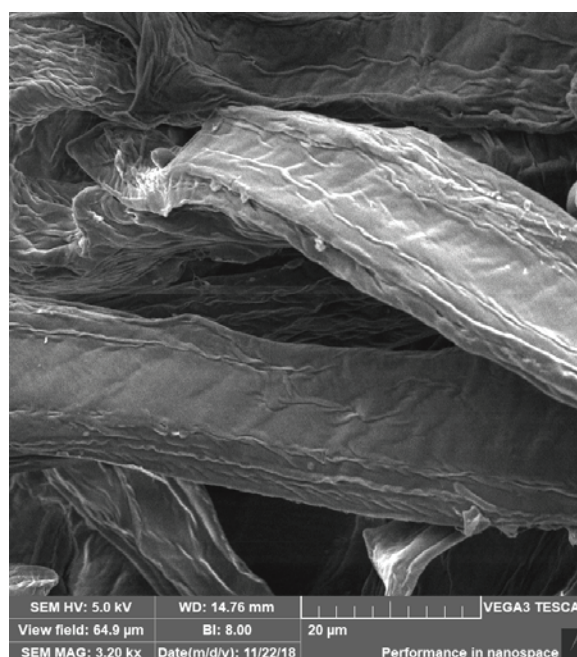
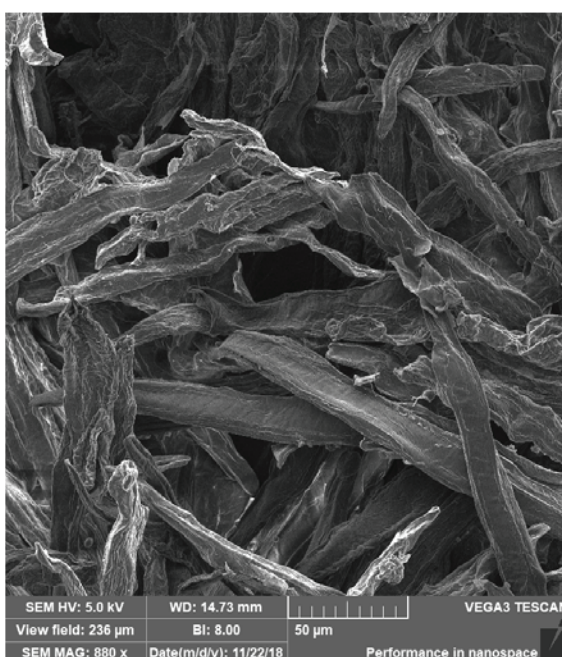
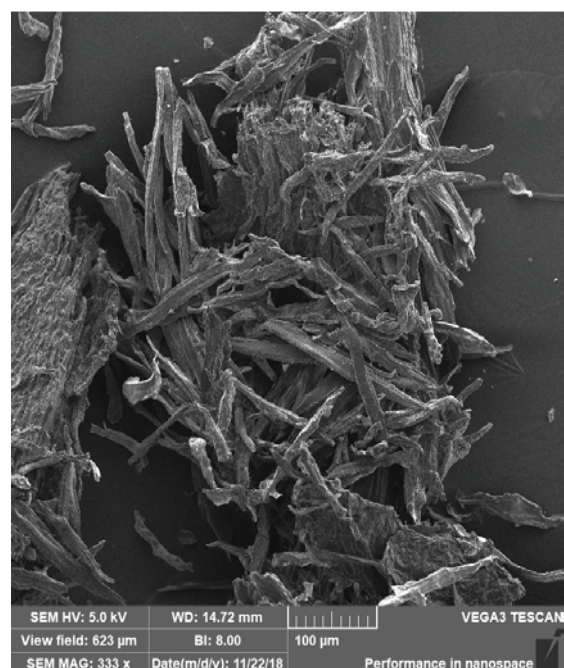
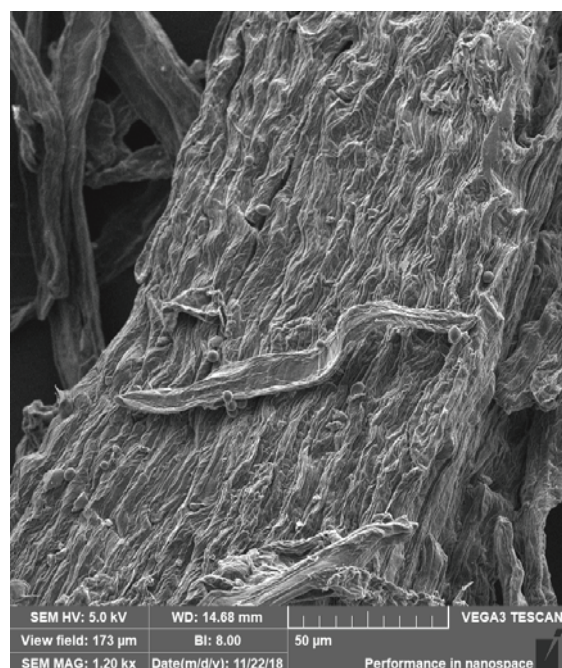


Рис. 2.48. Микрофотографии шелухи гречихи

Волокна целлюлозы из шелухи гречихи подобно веретенообразным клеткам либриформа имеют заостренные окончания. После варки они имеют плоскую форму. Поверхность волокон слабофрированная, не имеет пор. Встречаются несепарированные фрагменты, которые распадаются на начальном периоде размола.

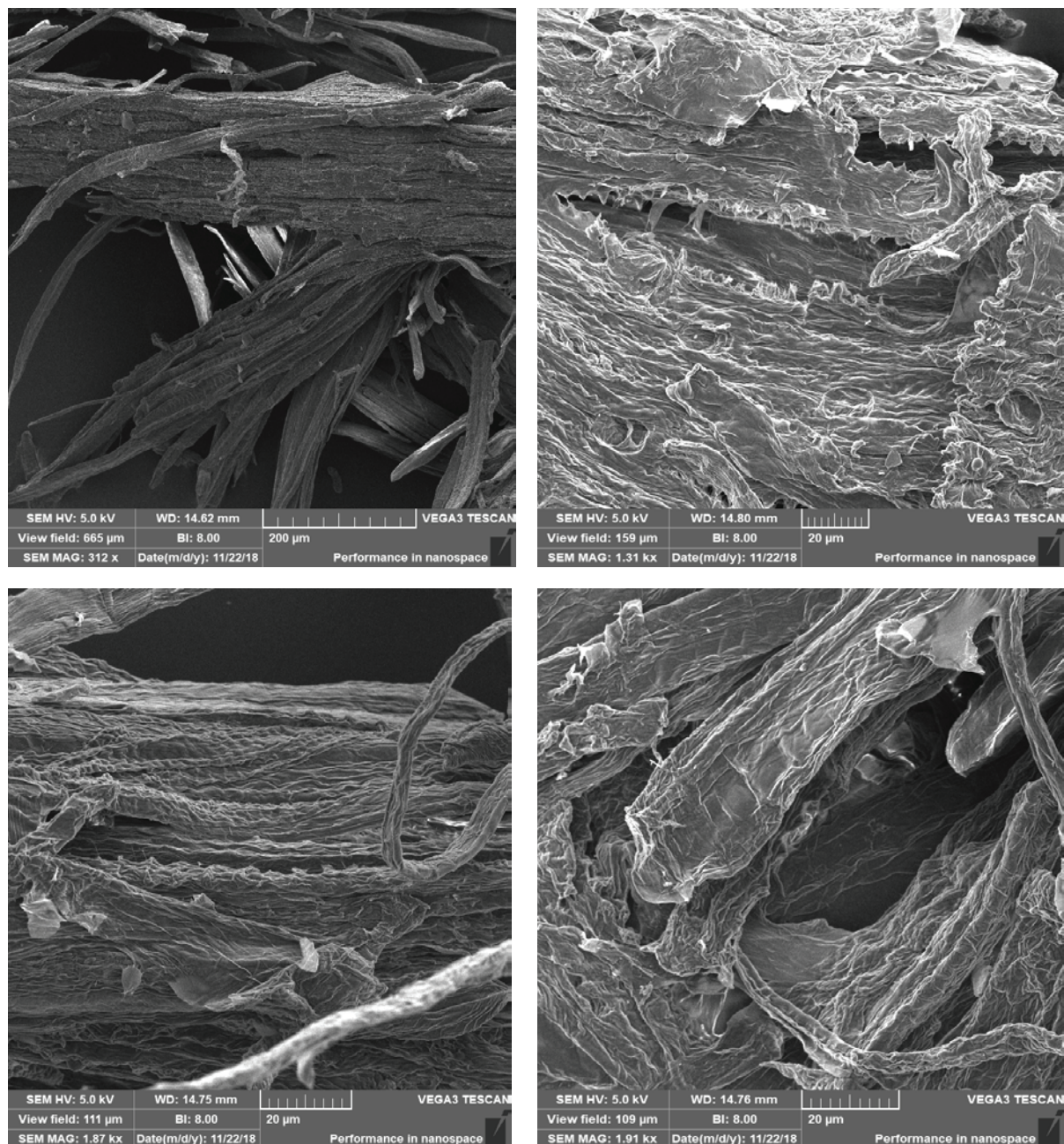


Рис. 2.49. Микрофотографии шелухи овса

Волокна целлюлозы из шелухи овса содержат лубяные волокна, зазубренные клетки эпидермиса и сосуды. Поверхность волокон сильнофрированная, что обуславливает высокую удельную поверхность и как следствие высокие сорбционные свойства.

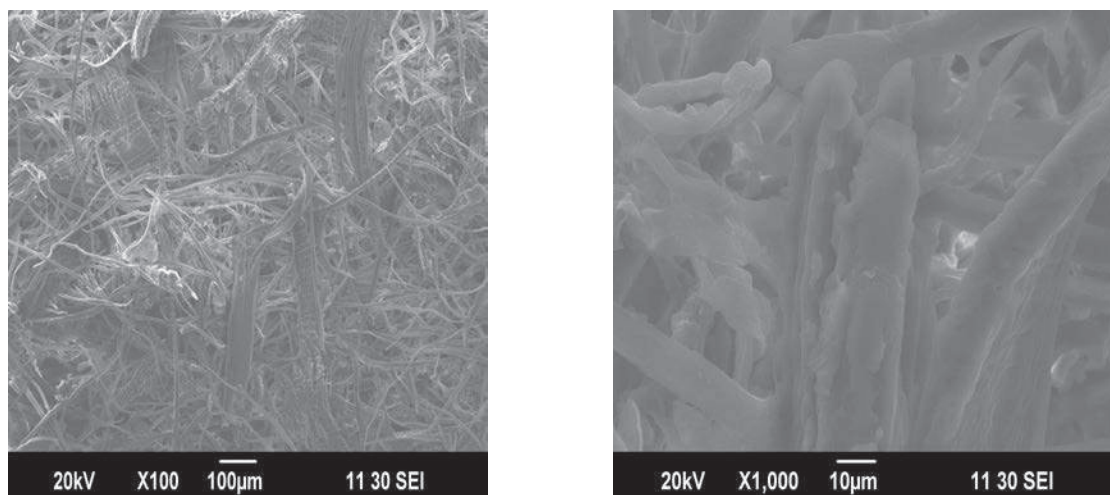


Рис. 2.50. Микрофотографии шелухи риса

Как видно из микрофотографий (см. рис. 2.50), целлюлоза из шелухи риса содержит волокна эпидермиса и лубяные волокна. После варки некоторые клетки эпидермиса сохраняют первоначальную скрепленную друг с другом структуру по принципу «пазл». Поверхность волокон слабофрированная, без видимых повреждений и разрывов клеточной стенки.

Для полученной технической целлюлозы после размола определяли прочностные и физические характеристики. Прочностные определяли после размола целлюлозы. Динамика размола представлена на рис. 2.51.

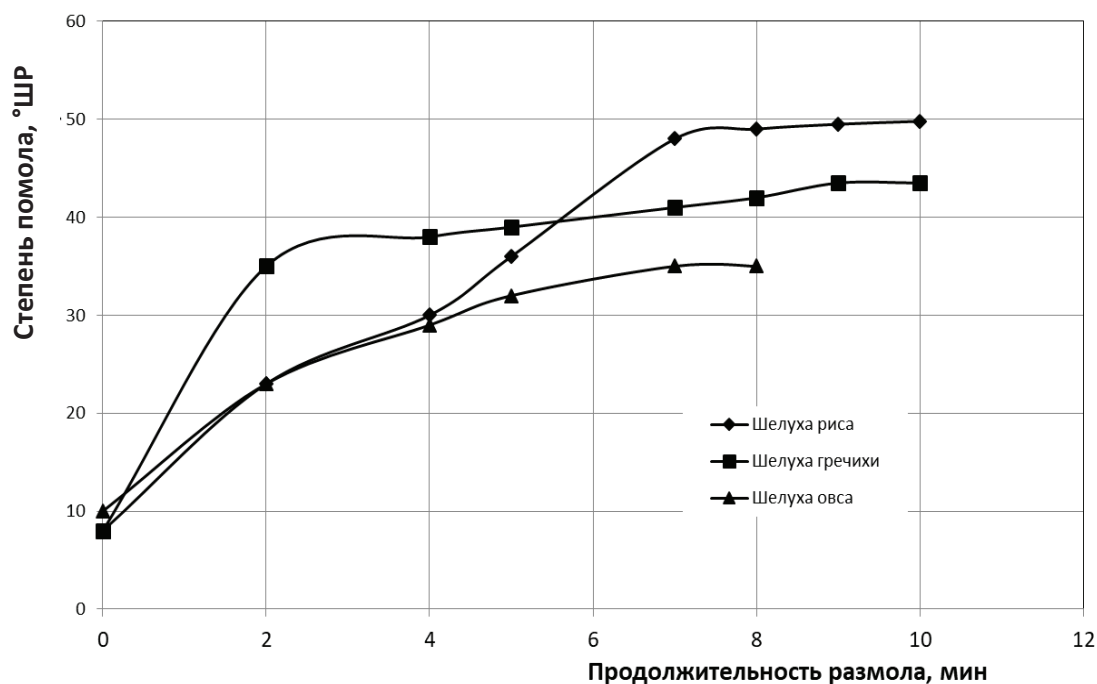


Рис. 2.51. Зависимость степени помола от продолжительности размола

При размоле технической целлюлозы из шелухи риса увеличение степени помола происходит только за первые 5 мин. Дальнейший размол не приводит к увеличению степени помола. Это можно объяснить тем, что целлюлоза из шелухи риса состоит из коротких волокон (см. рис. 2.51) и в данных условиях размолы не фибриллируется.

Для оценки прочностных характеристик полученной технической целлюлозы изготовлены отливки массой $1 \text{ м}^2 - 75,0 \pm 2$. Результаты испытаний и сопоставление с аналогичными показателями для целлюлозы сульфитной и сульфатной блененной из хвойной древесины (ГОСТ 3914 и ГОСТ 9571) представлены в табл. 2.21.

Таблица 2.21

Физические и прочностные свойства технической целлюлозы из шелухи и древесины при степени помола 60 °ШР

Показатель	Значения показателей технической целлюлозы			
	риса	гречихи	ГОСТ 3914	ГОСТ 9571 ХБ-0
Плотность г/см ³ *, ГОСТ 27015	0,67	0,67	0,90	0,92
Разрывная длина, м, ГОСТ 1924.1	850*	1100*	6500	9000
Соппротивление* – раздиранию, мН, ГОСТ 13525.3	99	100	330	180
– продавливаю, кПа, ГОСТ 13525.8	50	53	–	110
Предел прочности при растяжении*, кгс/см ²	6,0	8,0	–	–
Удлинение при растяжении*, %, ГОСТ 1924.1	1,3	1,9	–	3,0

* Исследования выполнялись в лабораторных условиях.

Вследствие своей коротковолокнистой структуры техническая целлюлоза из шелухи риса и гречихи характеризуется низкими прочностными характеристиками. Однако по своим сорбционным свойствам целлюлоза, полученная из шелухи, превосходит целлюлозу сульфитную блененную и хлопковую. Следует также отметить, что целлюлоза из шелухи характеризуется высокой способностью к набуханию. Полученные результаты позволяют утверждать, что техническая целлюлоза из шелухи перспективна для использования в фармацевтической и медицинской промышленности в качестве сорбентов.

2.5. Совершенствование технологии получения целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом из недревесного растительного сырья

Недревесное растительное сырье, в частности солому злаковых культур, перерабатывают преимущественно традиционными щелочными способами варки – натронным и сульфатным. В связи с высокой зольностью сырья, короткой длиной волокон, неоднородностью макро- и микроструктуры при переработке недревесного растительного сырья возникают технологические трудности [71], [82]. При щелочных способах варки рисовой соломы практически весь минеральный компонент переходит в черный щелок и из-за этого возникают затруднения при выпарке щелоков [83], каустизации и при обжиге известкового шлама [84], отбелке технической целлюлозы [85].

Активное изучение делигнификации древесины органическими перекислотами началось с 1979–1980 гг., о чем свидетельствует ряд статей [86] – [89] и авторских свидетельств [90], [91]. В Финляндии в 1984 г. разработаны промышленные двух- и трехстадийные варки с перуксусной и пермуравьиной кислотами, получившие название MILOX [92]. Основным преимуществом этого способа, по сравнению с щелочными способами варки, является отсутствие при регенерации химикатов проблем, связанных с высоким содержанием кремния в однолетних растениях. Это обусловлено кислой средой варки, при которой минеральный компонент остается в целлюлозе, а не переходит в щелок. Минеральный компонент удаляется из целлюлозы только в процессе отбелки. Анализ эффективности работы пилотной установки показал высокую энергозатратность, связанную с регенерацией отработанной варочной кислоты, и в связи с этим низкую конкурентоспособность [93].

В настоящее время органо-сольвентными варками принято называть варки растительного сырья в среде органического растворителя. Многие авторы делигнификацию в растворе уксусной кислоты и пероксида водорода с применением различных катализаторов, а также делигнификацию в водном растворе равновесной перуксусной кислоты (рПУК) называют органо-сольвентной. Однако, как отмечено в работах [94], [95], относительно низкая концентрация уксусной кислоты в варочном растворе (22...28 %) не способствует растворению лигнина. Поскольку нет общепринятой единой классификации варок не традиционными способами с указанием допустимых концентраций, условно будем называть эти группы варок окислительно-органо-сольвентными [ООСВ].

Большое количество исследований посвящено окислительно-органосольвентным варкам в среде уксусной кислоты и пероксида водорода различных пород древесины [96] – [98] и недревесного растительного сырья (солома пшеницы, льна [99] и льняной костры [100] и др.) в среде « $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ » [101] с применением катализаторов. Активно исследуются ООСВ в среде уксусной и рПУК. Отличительной особенностью этих варок является использование для приготовления варочного раствора рПУК [102]. Окислительно-органосольвентные варки растительного сырья проводят композицией, содержащей рПУК, уксусную кислоту, стабилизатор пероксидных соединений, H_2O_2 в оптимальных соотношениях [103] – [105]. Для удаления минеральных компонентов из недревесного растительного сырья проводят щелочную обработку.

Органосольвентные и окислительно-органосольвентные варки имеют большой потенциал для получения технической целлюлозы из растительного сырья. Одной из основных проблем внедрения окислительно-органосольвентных варок в производстве технической целлюлозы является высокая стоимость используемых делигнифицирующих реагентов. Наиболее распространенными и изученными способами считают окислительно-органосольвентные способы с применением водных растворов уксусной кислоты, пероксида водорода в присутствии катализатора либо в водном растворе уксусной кислоты и равновесной перуксусной кислоты. Для снижения стоимости дорогостоящих реагентов можно повторно использовать ОВР. В настоящее время предложены следующие варианты регенерации.

Регенерация уксусной и муравьиной кислот при органосольвентных варках. Основным способом регенерации концентрированных водных растворов карбоновых кислот является ректификация [37]. К сложностям регенерации карбоновых кислот относят высокую температуру кипения кислот, сложность промывки технической целлюлозы без разбавления кислоты, образование азеотропа при ректификации кислот, способность муравьиной кислоты при температуре 150...160 °С разлагаться на воду и оксид углерода, высокую коррозионность кислот, высокие энергозатраты. Всё это затрудняет регенерацию растворителя.

Регенерация ОВР при окислительно-органосольвентных варках. Большинство работ посвящено изучению химических процессов и кинетики делигнификации, свойствам технической целлюлозы и компонентам деструкции лигноуглеводного комплекса и т. п., лишь в некоторых работах авторы затрагивают вопросы переработки [106] и многократного использования ОВР [107].

Варки с регенерацией уксусной кислоты методом азеотропной перегонки. В отличие от сульфатных и сульфитных щелоков уксуснокислотный варочный раствор при варке древесины не содержит минеральных компонентов, что упрощает его комплексную переработку с частичным возвращением регенерированного щелока в технологический цикл. В работе [106] предложена регенерация органических растворителей при варке древесины в водной среде смеси этанола и уксусной кислоты. ОВР загружают в куб ректификационной установки периодического действия и проводят отбор дистиллята по фракциям в сборники: эфирно-спиртовой, спиртовой фракции и кислой воды. «Освобожденную» от смолистых веществ уксусную кислоту и спиртовую фракцию направляют на приготовление сольвента требуемого состава. По полученным результатам составлен материальный баланс процесса регенерации сольвента в пересчете на летучую часть щелока. Недостатками способа регенерации является накопление смолистых веществ в кубе за счет протекания нежелательных химических превращений.

Для варки березы и лиственницы в работе [107], а для соломы пшеницы в работах [97], [98] предложены схемы регенерации ОВР в вакуумном испарителе. Регенерированный прозрачный дистиллят возвращают на варку, а из кубового остатка выделяют низкомолекулярный лигнин. Анализ отгона уксусной кислоты показал, что в нем содержится 26 % уксусной кислоты, а исходный варочный раствор содержал 25 % [108]. Следовательно, уксусная кислота при делигнификации не расходуется, и ее можно снова использовать в процессе варки. Объем ОВР при делигнификации соломы пшеницы составляет 80...85 % от объема исходного. Выход регенерированного раствора достигает 90...95 % от объема ОВР.

Окислительно-органо-сольвентные варки с возвратом ОВР с восполнением недостающего количества реагентов. Авторами работ [109], [110] установлено, что часть пероксида водорода расходуется на образование перуксусной кислоты с последующим окислением лигнина, часть теряется при разложении с выделением молекулярного кислорода ($\approx 23\%$). Удельный расход H_2O_2 на варку составляет 35...40 % от массы древесины, что соответствует 28 % от его первоначального количества. Остаток пероксида водорода может быть возвращен в технологический процесс на стадию приготовления нового варочного раствора. Для проверки возможности получения целлюлозы с частичным рециклом ОВР проведена серия перуксусноокислых варок хвойных опилок из 20 циклов [111]. Каждую

последующую варку проводили ОВР с предыдущей варки с добавлением недостающего количества реагентов. Анализ результатов показал, что рецикл отработанных растворов не отразился на балансе по H_2O_2 и уксусной кислоте. Выход и массовая доля лигнина в целлюлозе находятся в пределах погрешности эксперимента. Авторами [111] сделан вывод о возможности многократного использования ОВР без ухудшения качества технической целлюлозы.

В ранее проведенных исследованиях была предложена технологическая схема окислительно-органо-сольвентной варки [112], где предусмотрен возврат 20 % отработанного варочного раствора в варочный цикл. Оставшийся раствор (80 %) направляли на регенерацию в выпарной аппарат. Концентрация уксусной кислоты после регенерации составляет всего 60 %, что недостаточно для получения свежей равновесной перуксусной кислоты.

Для снижения расхода свежих реагентов на делигнификацию и обезвреживание отработанных варочных растворов актуально усовершенствовать технологическую схему получения технической целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом из недревесного растительного сырья с рециклом отработанного варочного раствора.

Таким образом, при окислительно-органо-сольвентных варках с регенерацией уксусной кислоты методом азеотропной перегонки концентрация уксусной кислоты в регенерированной сопоставима со свежей, но пероксид водорода разлагается. Поэтому такая кислота может быть использована для приготовления варочной кислоты без дополнительного укрепления концентрированной уксусной кислотой. При варке древесины и недревесного растительного сырья ОВР не содержит минеральных компонентов (в отличие от сульфатной и сульфитной варок), что позволяет комплексно его перерабатывать. Однако извлечение компонентов из кубового остатка осложняется накоплением смолистых веществ. При варке недревесного растительного сырья органо-сольвентным и окислительно-органо-сольвентным способами весь минеральный компонент, содержащийся в сырье, остается в технической целлюлозе и увеличивает ее зольность. В связи с этим целесообразно проводить предварительную щелочную обработку недревесного растительного сырья для удаления из него минеральных компонентов. К перспективным, с точки зрения регенерации, отнесём окислительно-органо-сольвентный способ с возвратом ОВР на последующую варку с восполнением недостающего количества реагентов. Таким образом, совершенствование технологии получения целлюлозы ООСВ из недревесного растительного сырья с рекуперацией ОВР является актуальным.

Целью этой работы являлась оценка возможности рекуперации ОВР при окислительно-органоcольвентных варках с предварительной щелочной обработкой шелухи риса, получением технической целлюлозы с заданными свойствами и усовершенствование технологической схемы окислительно-органоcольвентной варки с рециклом отработанного варочного раствора.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести щелочную обработку шелухи риса с получением волокнистого материала и окислительно-органоcольвентную варку волокнистого материала в стандартных условиях с получением технической целлюлозы как эталонного образца;
- получить и проанализировать варочные композиции с различным соотношением свежего и отработанного варочных растворов;
- укрепить ОВР свежей рПУК до необходимого содержания основных варочных компонентов с учетом жидкостного модуля;
- с полученными варочными композициями провести окислительно-органоcольвентную варку волокнистого материала и определить основные показатели технической целлюлозы;
- сделать сравнительный анализ расхода реагентов по результатам расчета материального баланса;
- выбрать основное и вспомогательное технологическое оборудование;
- определить технологические переделы образования загрязненных вод, паров и твердых отходов, оценить их характер и концентрации.

В качестве объекта исследования использовали шелуху риса (Краснодарский край, урожай 2015 г.). Компонентный состав сырья: зольность (ГОСТ 18461) – $16,9 \pm 0,1$ % от а.с.с.; массовая доля экстрактивных веществ, растворимых в органических растворителях (хлористый этилен), (ГОСТ 6841) – $2,0 \pm 0,5$ % от а.с.с.; массовая доля лигнина (ГОСТ 11960) – $31,3 \pm 0,2$ % от а.с.с.; массовая доля веществ, растворимых в горячей воде, [113] – $11,0 \pm 0,5$ % от а.с.с.; массовая доля целлюлозы (по Кюршнеру-Хофферу) – $38,6 \pm 1,0$ % от а.с.с. [113]. Анализ технической целлюлозы: влажность – ГОСТ 16932, массовая доля лигнина – ГОСТ 11960, зольность – ГОСТ 18461, белизна – ГОСТ 7690.

Щелочная обработка и окислительно-органоcольвентная варка. Щелочную обработку растительного сырья и варку волокнистого материала проводили в лабораторной реакторной системе LR-2.ST.

Щелочную обработку шелухи риса проводили при условиях: масса 200 г. а.с.с., концентрация раствора NaOH – 40 г/л, продолжительность подъема температуры до 90 °С – 15 мин; продолжительность обработки при 90 °С – 60 мин; жидкостный модуль 1:10. По окончании обработки щелочной раствор отбирали вакуумированием до 80 % от первоначального объема и проводили ООСВ без промежуточной промывки волокнистого материала. К деминерализованному волокнистому материалу добавляли варочный раствор с расходом 0,8 г/г к волокнистому материалу известной влажности в соответствии с жидкостным модулем 1:10. Продолжительность подъема температуры до 90 °С – 60 мин, варка при 90 °С – 90 мин. По окончании варки ОВР отбирали вакуумированием до 80 % от первоначального объема. Целлюлозную массу промывали и анализировали.

Приготовление рПУК и варочного раствора. К рассчитанному количеству рПУК добавляли стабилизатор пероксидных соединений в количестве 0,01 % от а.с.с. и дистиллированную воду для достижения жидкостного модуля. Перед началом и по окончании варочного процесса проводили анализ свежеприготовленного раствора и ОВР по методикам, изложенным в [114].

Проведение окислительно-органо-сольвентных варок в стандартных условиях. При варке волокнистого материала, полученного после щелочной обработки шелухи риса, со свежеприготовленным варочным раствором получена техническая целлюлоза со следующими характеристиками: выход – 69,2 % от а.с.с., массовая доля лигнина – 2,4 % от а.с.с., белизна – 89 %. Полученный после варки ОВР отбирали и анализировали. Концентрации основных варочных компонентов в свежеприготовленных и отработанных растворах представлены в табл. 2.22.

Таблица 2.22

Концентрации основных варочных компонентов в растворах

Вид раствора	Концентрации основных компонентов		
	$C_{H_2O_2}$, %	C_{CH_3COOH} , %	$C_{ПУК}$, %
Свежеприготовленная рПУК	6,7	51,0	17,6
Свежеприготовленный варочный раствор	3,3	20,0	7,9
Отработанный варочный раствор	2,5	25,2	1,8

Из таблицы видно, что концентрация H_2O_2 в ОВР составляет 2,5 %, что соответствует 75,7 % от исходно взятого, следовательно, на химические реакции и термическое разложение израсходовано

24,2 %. Эти данные согласуются с ранее проведенными исследованиями [111]. Концентрация перуксусной кислоты после делигнификации снижается до 22,8 % от исходно взятого, следовательно, расход на основные химические реакции и термическое разложение составляет 77,2 %. Концентрация уксусной кислоты возрастает в 1,26 раза, что обусловлено разложением перуксусной кислоты на уксусную кислоту и H_2O_2 .

Авторами работ [94], [111] отмечено, что одноступенчатая перуксуснокислая варка хвойной древесины с рециклом ОВР приводит к накоплению продуктов деструкции лигнина и углеводов. В нашем случае предварительная щелочная обработка недревесного растительного сырья позволяет удалить смолы и жиры (0,01 %), минеральные компоненты (3,5 %), частично лигнин (6,5 %). Вследствие этого накопление продуктов деструкции лигнина и углеводов в отработанном варочном растворе практически не происходит – концентрация взвешенных веществ в ОВР составляет 0,06 %. Для стандартных условий проведения щелочной обработки и окислительно-органо-сольвентной варки рассчитан материальный баланс по уксусной кислоте и едкому натру с учетом их молярных соотношений и концентраций. Потери химикатов на нецелевое расходование не учитывались.

Для получения 100 г а.с.с. при выходе 69,2 % от а.с.с. требуется 64 г NaOH, 224 г уксусной кислоты и 3984 г воды. В ходе щелочной обработки получают отработанный щелочной раствор с концентрацией NaOH 1,75 % (расчетные данные) и 2 % (экспериментальные данные), содержащий минеральные компоненты растительного сырья, а также продукты деструкции смол, жиров, лигнина и углеводов. В ходе ООСВ получают ОВР с концентрацией уксусной кислоты 25,2 % (расчётные данные) и 25,0 % (экспериментальные данные), ацетата натрия 6,7 % и взвешенных веществ 0,06 %. В ходе промывки технической целлюлозы получают промывные воды с концентрацией уксусной кислоты 5,7 % (расчётные данные) и 5,6 % (экспериментальные данные). Разница в экспериментальных и расчетных значениях не выходит за пределы погрешности эксперимента.

Проведение окислительно-органо-сольвентных варок в условиях возврата ОВР на последующую варку с восполнением недостающих реагентов. Для восполнения реагентов до требуемой концентрации перуксусной кислоты в варочной композиции ОВР укрепляли свежеприготовленной рПУК. Расчет проводили в стехиометрических соотношениях по массе перуксусной кислоты. В работе была проведена серия окислительно-органо-сольвентных варок

с укреплением ОВР рПУК с 1,1...1,5-кратным избытком по отношению к стехиометрическому количеству. Показатели технической целлюлозы представлены в табл. 2.23. Из таблицы видно, что варка с укреплением отработанного раствора рПУК в избытке 1...1,2 приводит к неудовлетворительным значениям по показателю белизны (значения ниже эталонного образца в 1,2...1,4 раза).

Таблица 2.23

Показатели технической целлюлозы в зависимости
от избытка рПУК при укреплении ОВР

Избыток рПУК на укрепление ОВР	Выход, % от а.с.с.	Белизна, %	Массовая доля лигнина, % от а.с.с.
1	$69,2 \pm 0,5$	$65,0 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,2$
1,1	$69,1 \pm 0,5$	$67,0 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,2$
1,2	$69,3 \pm 0,5$	$72,0 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,2$
1,3	$69,5 \pm 0,5$	$89,6 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,2$
1,4	$69,2 \pm 0,5$	$89,8 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,2$
1,5	$65,3 \pm 0,5$	$90,0 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,2$

Варки с укреплением отработанного раствора рПУК в избытке 1,3...1,5 позволяют получить техническую целлюлозу со свойствами, близкими к свойствам эталонного образца. Для рационального использования реагентов было решено применить укрепление ОВР с избытком рПУК в 1,3 раза.

Схема проведения окислительно-ораносольвентной варки с рекуперацией ОВР представлена на рис. 2.52.

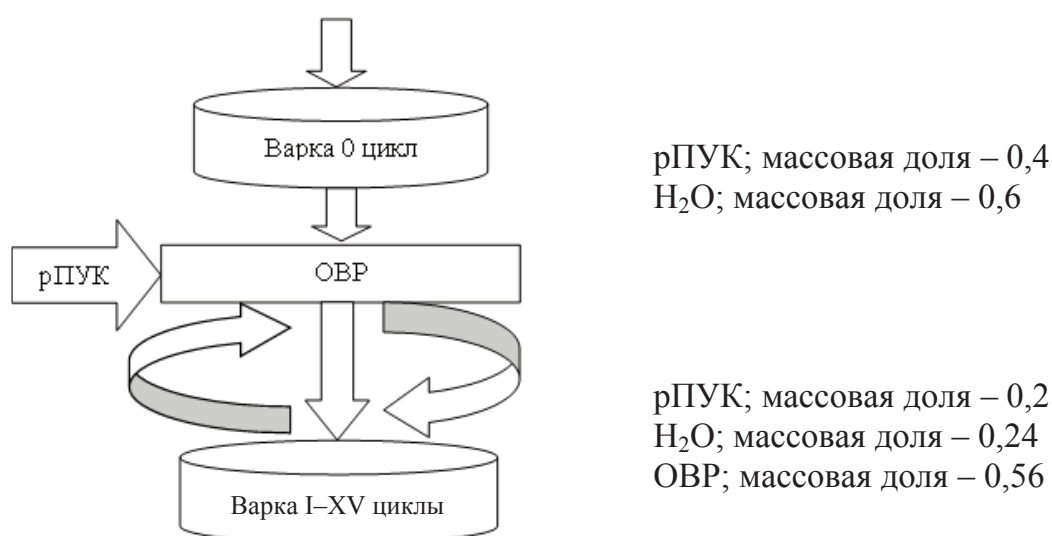


Рис. 2.52. Схема проведения ООСВ с рекуперацией ОВР

По данной схеме было проведено 15 варочных циклов, каждую последующую варку проводили ОВР предыдущей варки с добавлением недостающего количества варочных реагентов; ОВР имел прозрачный светло-желтый цвет. При отстаивании выпадал осадок в количестве 0,06 %. Эффективность варки с рекуперацией ОВР оценивали по выходу технической целлюлозы, белизне, содержанию остаточного лигнина. Данные представлены в табл. 2.24.

Таблица 2.24

Влияние цикла варки на основные показатели технической целлюлозы при рекуперации ОВР

Номер цикла	Концентрация компонентов в варочной композиции, %			Показатели технической целлюлозы		
	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	Перуксусная кислота	Выход, % от а.с.с.	Массовая доля лигнина, % от а.с.с.	Белизна, %
0	3,3	20	7,9	69,2 ± 0,5	2,4 ± 0,2	89 ± 0,5
I	6,7	19,8	8,0	68,9 ± 0,5	1,9 ± 0,2	86 ± 0,5
II	6,6	19,7	7,9	69,1 ± 0,5	1,9 ± 0,2	84 ± 0,5
III	6,3	19,8	8,0	69,4 ± 0,5	1,6 ± 0,2	85 ± 0,5
IV	5,9	19,8	7,9	69,7 ± 0,5	1,9 ± 0,2	86 ± 0,5
V	5,9	19,9	7,9	69,8 ± 0,5	1,5 ± 0,2	83 ± 0,5
VI	5,8	19,8	7,9	70,2 ± 0,5	1,4 ± 0,2	84 ± 0,5
VII	5,9	19,8	7,8	70,7 ± 0,5	1,4 ± 0,2	83 ± 0,5
VIII	5,8	19,7	7,8	70,6 ± 0,5	1,3 ± 0,2	83 ± 0,5
IX	5,9	19,8	7,9	71,0 ± 0,5	1,4 ± 0,2	84 ± 0,5
X	5,7	19,8	7,9	70,2 ± 0,5	1,2 ± 0,2	83 ± 0,5
XI	5,9	19,9	7,8	70,7 ± 0,5	1,3 ± 0,2	85 ± 0,5
XII	5,8	19,7	8,0	70,5 ± 0,5	1,4 ± 0,2	83 ± 0,5
XIII	5,8	19,8	7,9	71,0 ± 0,5	1,3 ± 0,2	83 ± 0,5
XIV	5,9	19,9	7,9	70,3 ± 0,5	1,4 ± 0,2	84 ± 0,5
XV	5,8	19,8	7,8	70,6 ± 0,5	1,4 ± 0,2	83 ± 0,5

Как видно из таблицы, повторное использование ОВР не отразилось на балансе перуксусной и уксусной кислот, но для получения целлюлозы заданного качества концентрацию H₂O₂ необходимо поддерживать в 1,7...2,0-кратном избытке. При проведении 15 циклов значения выхода технической целлюлозы, белизны и остаточного лигнина изменяются в пределах погрешности эксперимента.

Для проведения окислительно-органо-сольвентных варок с рекуперацией ОВР был рассчитан материальный баланс по основным варочным реагентам с учетом их мольных соотношений и концентраций. Потери химикатов на нецелевое расходование не учитывали. Содержанием воды в рПУК пренебрегаем. В расчете баланса не учитывали накопление ацетата натрия, поскольку его накопление до получения насыщенного раствора (904 г/л) лежит за пределами 15 варочных циклов.

Для получения 100 г. а.с.ц. при выходе 69,2 % от а.с.с. с учетом рекуперации ОВР требуется 64 г NaOH, 111,6 г уксусной кислоты и 2160 г свежей воды. В ходе щелочной обработки получают отработанный щелочной раствор с концентрацией NaOH 1,75 %, содержащий минеральные компоненты растительного сырья, а также продукты деструкции смол, жиров, лигнина и углеводов. В ходе окислительно-органо-сольвентных варок получают ОВР с концентрацией уксусной кислоты 25,2 %, ацетата натрия 6,7 % и взвешенных веществ 0,06 %. В ходе промывки технической целлюлозы получают промывные воды с концентрацией уксусной кислоты 5,7 %, которые можно направлять на нейтрализацию отработанного щелочного раствора с концентрацией едкого натра 1,75 %. При этом будет образовываться слабокислый раствор уксусной кислоты (0,83 %) и ацетата натрия с концентрацией 2,5 %. Данные, полученные расчетным путем, подтверждены экспериментально по 15 варочным циклам.

Таким образом, показана возможность рекуперации ОВР с восполнением недостающего количества делигнифицирующих реагентов при окислительно-органо-сольвентных варках недровесного растительного сырья и получением технической целлюлозы с заданными свойствами. Предложенный способ позволяет сэкономить уксусную кислоту в два раза, свежую воду в 1,7 раза на 100 г а.с.ц. Следовательно, возможно многократное использование ОВР для окислительно-органо-сольвентной делигнификации с предварительной щелочной обработкой недровесного растительного сырья и получением технической целлюлозы.

Результаты эксперимента положены в основу усовершенствования технологической схемы получения технической целлюлозы данным способом [115].

Для получения технической целлюлозы по предложенному способу разработана принципиальная технологическая схема периодической варки недровесного растительного сырья с предварительной щелочной обработкой (рис. 2.53).

Условное обозначение потоков:

—+—+—	поток сырья
—□—	вода с нейтрализатора
—↔—	поток отработанного щелока
.....	вода на промывку
— — — —	кислые промывные воды
— — — —	свежая вода
▲▲▲	промытая целлюлоза
—○—○—	поток едкого натра
—△—△—	отработанный варочный раствор
— — — —	свежий варочный раствор
+++++	пары с окислительно-органосольвентной варки
—△—△—	пары отработанного щелока
~~~~~	реагенты для приготовления рПУК

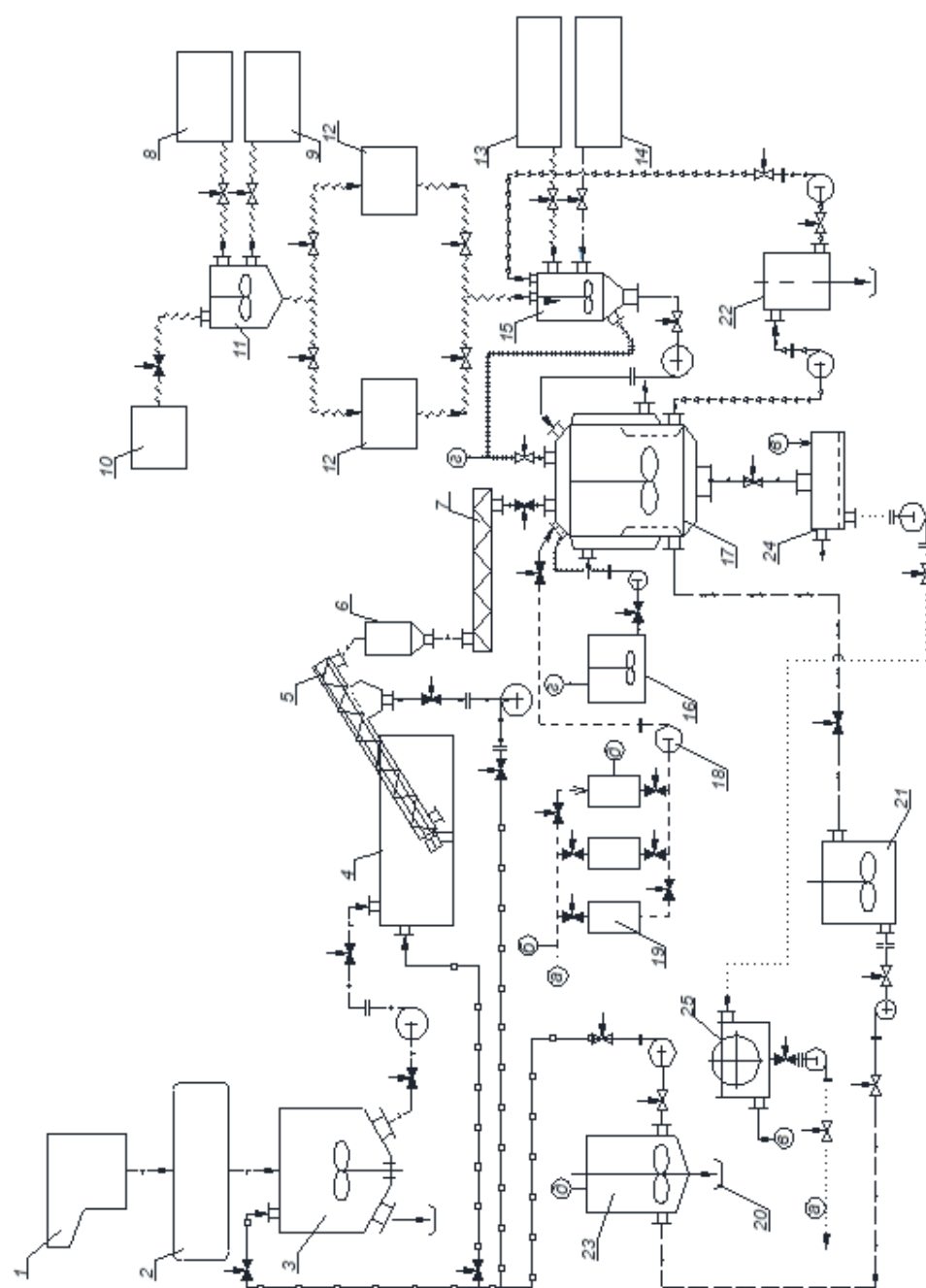


Рис. 2.53. Технологическая схема щелочной обработки и окислительно-органосольвентной варки с рециркуляцией отработанного варочного раствора:

*a* – оборотная вода; *b* – свежая вода; *в* – уловленное волокно; *г* – пары с щелочной обработки; *д* – кислые промывные воды; 1 – бункер сырья; 2 – соломорезка; 3 – гидроразбиватель; 4 – осадительный бассейн; 5 – винтовой питатель; 6 – бункер готового сырья; 7 – шнековый транспортер; 8 – бак уксусной кислоты; 9 – бак пероксида водорода; 10 – бак серной кислоты; 11 – бак свежей перуксусной кислоты; 12 – бак равновесной перуксусной кислоты; 13 – бак стабилизатора пероксидных соединений; 14 – вода на разбавление; 15 – бак варочного раствора; 16 – бак щелочного раствора; 17 – варочный реактор; 18 – насосы; 19 – баки промывных вод; 20 – накопитель скопа; 21 – бак отработанного щелочного раствора; 22 – бак отработанного варочного раствора; 23 – нейтрализатор; 24 – бассейн промывкой целлюлозной массы; 25 – барабанный фильтр для улавливания волокла



Технологическая схема включает следующие стадии: подготовка недревесного растительного сырья (рубка соломы, промывка соломы или шелухи в две ступени, обезвоживание и подача в реактор), приготовление варочной композиции и щелочного раствора, щелочная обработка, варка и промывка целлюлозы, рекуперация отработанного варочного раствора, нейтрализация отработанного щелочного раствора и использование оборотной воды.

Производство технической целлюлозы условно разделено на шесть стадий.

1. *Подготовка сырья.* На этой стадии проводят очистку сырья от пыли, грязи, камней и металлических включений. Сырье в виде соломы из бункера 1 поступает в соломорезку 2. Из соломорезки сырье пневмотранспортом подается в гидроразбиватель 3, куда подается вода с нейтрализатора. Отделенные включения собираются в грязевике. Шелуху направляют сразу в гидроразбиватель. Из гидроразбивателя суспензию насосом перекачивают в осадительный бассейн 4. В бассейне расположен винтовой питатель 5. Промытое сырье обезвоживают с помощью шнека и направляют в бункер готового сырья 6, а отжатая вода направляется в линию воды с нейтрализатора. Из бункера 6 шнековым транспортером 7 сырье загружают в варочный реактор 17.

2. *Приготовление варочной композиции равновесной перуксусной кислоты.* Варки проводят композицией на основе перуксусной кислоты. Равновесную перуксусную кислоту получают путем смешивания ледяной уксусной кислоты с пероксидом водорода при соотношении 1,5:1. В качестве катализатора используют концентрированную серную кислоту. Для стабилизации пероксида водорода и перуксусной кислоты используют стабилизатор из ряда органофосфонатов с расходом 0,01 % от а.с.с. [102], [110], [116], [117].

Уксусную кислоту концентрацией 96 % подают из бака 8 в бак свежей перуксусной кислоты 11, в этот же бак направляют пероксид водорода концентрацией 33...35 % из бака 9 и серную кислоту из бака 10 при постоянном перемешивании. Для образования равновесной перуксусной кислоты смесь выдерживают при температуре  $20 \pm 5$  °С в течение 24 часов. Полученную перуксусную кислоту с равновесной концентрацией 14...18 % перекачивают в баки готовой равновесной перуксусной кислоты 12 для хранения. Из баков 12 равновесную перуксусную кислоту с заданным расходом подают в бак 15 с перемешивающим устройством, туда же одновременно поступает раствор стабилизатора из бака 13 и вода на разбавление 14. В баке 15

происходит перемешивание указанных жидкостей с образованием варочного раствора. Готовую варочную композицию до использования хранят в баке варочного раствора 15.

3. *Проведение щелочной обработки.* В реактор 17 после загрузки сырья из бака 16 подают раствор едкого натра с заданным расходом. Реактор закрывают и подают теплоноситель в паровую рубашку реактора. Щелочную обработку проводят при температуре 90 °С жидкостным модулем 10:1 в течение 60...240 мин при перемешивании. Реактор снабжен сдувочным клапаном для удаления образующихся паров. Образующиеся пары направляют в бак щелочного раствора 16. По окончании процесса отработанный щелочной раствор отбирают при вакуумировании и направляют в бак отработанного щелочного раствора 21. Полученный при щелочной обработке волокнистый материал без промывки подвергают окислительно-органо-сольвентной варке. Содержание в волокнистом материале некоторого количества едкого натра не препятствует процессу делигнификации.

4. *Проведение окислительно-органо-сольвентной варки и промывка технической целлюлозы.* В реактор 17 закачивают варочный раствор из бака варочного раствора 15. В паровую рубашку реактора подают теплоноситель и нагревают содержимое реактора до температуры варки. Процесс ведут при температуре 90 °С жидкостным модулем 10:1 при постоянном перемешивании в течение 90 мин. Образующиеся при варке пары направляют в бак готового варочного раствора 15. По окончании варки обогрев реактора отключают, отработанный варочный раствор отбирают при вакуумировании в бак отработанного варочного раствора 22. Целлюлозную массу в реакторе 17 последовательно промывают при перемешивании обратными промывными водами различной концентрации из баков 19. Последнюю ступень промывки проводят свежей водой. Промытую целлюлозную массу из реактора 17 выгружают в бассейн 24. Целлюлозную массу из бассейна 24 направляют на сортирование, размол и производство бумажных материалов. Отфильтрованную воду насосом направляют на барабанный фильтр для улавливания волокна 25, которое возвращают в бассейн промытой целлюлозной массы 24. Фильтрат направляют в баки промывных вод 19.

5. *Нейтрализация отработанного щелочного раствора.* Нейтрализатор работает периодически. Промывные воды с самой высокой концентрацией уксусной кислоты из бака 19 направляют в нейтрализатор 23, туда же при перемешивании подают отработанный щелочной раствор. После выпадения осадка перемешивающее устройство

отключают, осевшие частицы отбирают через нижнее разгрузочное устройство. Осадок из нейтрализатора 23, состоящий из ацетата натрия, минеральных компонентов растительного сырья ( $\approx 80\%$  диоксида кремния), продуктов деструкции смол и жиров, лигнина и углеводов, промывают и высушивают. Осадок может быть использован как противоморозная добавка для бетонов [112], [118]. Осветленную воду из нейтрализатора с концентрацией уксусной кислоты  $\approx 0,8\%$  направляют на промывку сырья в гидроразбиватель 3 и осадительный бассейн 4.

6. *Рекуперация отработанного варочного раствора.* Для повторного использования отработанный варочный раствор (22) насосом подают в бак варочного раствора 15, туда же с избытком в 1,3 раза подается равновесная перуксусная кислота из бака 12 для восполнения недостающих реагентов. Полученный варочный раствор закачивают в варочный реактор и проводят варку. В баке отработанного варочного раствора возможно осаждение нулевого волокна, которое удаляется и утилизируется.

Предлагается использовать следующее оборудование:

1) основное:

– варочный котел – химический реактор из боросиликатного стекла или стали 12Х18Н10Т с паровой рубашкой, перемешивающим устройством, штуцерами для подачи и отвода паров и растворов, загрузочной и разгрузочной горловинами. Объем  $2 \dots 3 \text{ м}^3$ ,

– нейтрализатор – емкость, выполненная из нержавеющей стали или пластика в обрешетке, снабженная перемешивающим устройством, двумя патрубками для подачи отработанного щелочного раствора и отбора осветленной воды, разгрузочным устройством;

2) вспомогательное:

– баки для приготовления равновесной перуксусной кислоты, щелочного, варочного и отработанных растворов, изготовленные из пластика или нержавеющей стали. Баки для свежей перуксусной кислоты, щелочного и варочного растворов должны быть снабжены перемешивающим устройством. Трубопроводы для перекачки кислых и щелочных растворов должны быть выполнены из пластика,

- ниблад (Германия) или многорезцовая соломорезка [37],
- гидроразбиватель типа LC, при концентрации до  $6\%$  [119],
- питатель винтовой унифицированный для транспортировки и отжима сечки соломы и шелухи [119],
- шнековый транспортер – винтовой конвейер наклонный [37],
- барабанный фильтр для улавливания волокна [37].

Остальное оборудование (насосы, баки промывных вод, накопитель скопа, бассейны, бункер сырья) выбрано из типового оборудования для целлюлозно-бумажной промышленности.

Свежую воду используют для приготовления равновесной перуксусной кислоты, щелочного раствора и подают на третью ступень промывки технической целлюлозы. Образующиеся пары при варке направляют на поглощение в соответствующие емкости.

При реализации предложенной технологической схемы образуются следующие виды загрязненной воды и твердых отходов:

1) вода со второй ступени промывки растительного сырья в осадительном бассейне и вода, образующаяся при отжиме сырья в шнековом питателе, направляется на первую ступень промывки растительного сырья;

2) обратная вода от промывки технической целлюлозы в три ступени:

- промывную воду с первой ступени промывки (5,6 % уксусной кислоты) направляют в нейтрализатор,

- промывную воду со второй ступени промывки (1,8 % уксусной кислоты) направляют на первую ступень промывки,

- на третью ступень промывки подается вода с барабанного фильтра (0,1 % уксусной кислоты), на эту же ступень добавляется свежая вода; концентрация гидроксида натрия в отработанном щелочном растворе составляет 1,75 %;

3) в нейтрализаторе образуется слабокислая вода с концентрацией уксусной кислоты 0,83 % и ацетата натрия с концентрацией 2,5 %; слабокислую воду с нейтрализатора подают на первую ступень промывки растительного сырья;

4) твердые отходы из гидроразбивателя в виде песка, камней, металлических и прочих включений направляют в отвалы; твердые отходы в виде нулевого волокна из бака отработанного варочного раствора направляют на утилизацию (сжигание); осадок из нейтрализатора можно направлять на предприятия по изготовлению бетонных смесей как противоморозную добавку для бетонов.

Предложенный подход позволяет решить возникающие при натронных варках вопросы, связанные с обескремниванием щелочков [83], [120], [121].

Таким образом, с учетом лабораторных исследований разработана усовершенствованная принципиальная технологическая схема получения целлюлозы окислительно-органосольвентным способом из недревесного растительного сырья с предварительной щелочной

обработкой и рекуперацией отработанного варочного раствора. Схема включает следующие стадии: подготовку сырья, приготовление варочной композиции и щелочного раствора, щелочную обработку, варку и промывку целлюлозы, рекуперацию отработанного варочного раствора, нейтрализацию отработанного щелочного раствора и использование оборотной воды. Показана возможность многократного использования отработанного варочного раствора для окислительно-органосольвентной делигнификации с предварительной щелочной обработкой недревесного растительного сырья и получением технической целлюлозы с заданными свойствами.

В качестве основного технологического оборудования предложено использовать реакторы вместимостью 2...3 м³ и нейтрализатор, в качестве вспомогательного – типовое оборудование для химической и целлюлозно-бумажной промышленности.

## **2.6. Разработка твердофазных аналитических систем с применением матриц на основе технической целлюлозы**

Одним из современных направлений решения проблемы создания эффективных и надежных средств экспрессного тестирования качества вод является развитие базы твердофазных сорбентов/матриц, способных как к модификации поверхности органическими лигандами, так и к избирательному взаимодействию с ионами металлов [122] – [129]. Определяющими при этом принимают следующие их характеристики: развитая поверхность материалов, разнообразие форм использования, механическая прочность и высокая емкость. Разработка простых, чувствительных и селективных твердофазных реакционных индикаторных систем (ТРИС), аналитическое применение которых основано на методах сорбционного концентрирования, выделения и разделения веществ, стимулирует поиск высокоэффективных и сравнительно недорогих сорбентов на основе различных натуральных (природных) матриц.

С этой точки зрения особый интерес представляют целлюлозо-содержащие сорбенты (ЦСС), полученные окислительно-органосольвентным способом из отходов переработки шелухи риса и соломы овса, в виде бумажных отливок [130], [131]. Целлюлоза из шелухи риса (ОШР), состоящая из коротких волокон, имеет низкие прочностные характеристики. Для повышения данных характеристик была составлена композиция (КРС) на основе технической целлюлозы,

полученной из шелухи риса и соломы овса, которая выступает в композиции в качестве армирующего материала. Оптимальным оказалось процентное содержание – 50 % (от общей массы композиции) целлюлозы из шелухи риса и 50 % целлюлозы из соломы овса. Характеристики матриц представлены в табл. 2.25.

Таблица 2.25

Характеристики исследуемых сорбентов

Название матрицы	Состав композиции целлюлозы	Масса, г/м ²	Толщина, мм	Белизна, %	Содержание карбоксигрупп, ммоль/г
КРС	50 % соломы овса (50 °ШР) +50 % шелухи риса (30 °ШР)	100	0,23	81,2	0,401
ОШР	100 % шелухи риса (30 °ШР)	160	0,46	82,7	0,495

Уникальные физико-химические свойства данных сорбентов (высокая гидрофильность, присутствие в составе реакционно-способных групп –COOH, –OH, –CO, наличие большого количества аморфных областей целлюлозы, контролируемая исходная нейтральная окраска) способствуют развитию гибридных методов анализа, сочетающих в одной аналитической процедуре процессы разделения, концентрирования, визуального и оптического детектирования.

В качестве хромофорного реагента выбраны полидентатные гетарилформазаны. Высокая гибкость формазановой молекулы и неограниченная возможность варьирования тонкой структуры позволяют вести целенаправленный синтез целлюлозосодержащих сорбентов, отличающихся «закрепленными» в различных таутомерных формах формазанами, что непосредственно отражается на их свойствах, в том числе и на аналитических, и позволяет уже на стадии синтеза прогнозировать возможности использования полученных сорбентов. Кроме того, наличие в структуре полидентатных формазанов сопряженной азогидразонной группировки и дополнительного координационного центра обеспечивает не только интенсивное поглощение света в видимой области спектра, но и значительный батохромный эффект при контакте целлюлозосодержащего сорбента с токсикантом, что позволяет использовать их в качестве аналитических реагентов для определения металлов [132] – [136].

### **2.6.1. Исследование закономерностей адсорбции на целлюлозную матрицу формазановых реагентов**

Следует отметить, что в исследованиях твердофазных аналитических систем для оценки качества водных сред до сих пор мало изучены вопросы, касающиеся процессов адсорбции из растворов и изменений физико-химических свойств реагентов при их иммобилизации на целлюлозосодержащие матрицы. Поэтому были проведены исследования по установлению закономерностей адсорбции на целлюлозную матрицу формазановых реагентов и их комплексов с ионами металлов, что позволит в дальнейшем вести направленный поиск тест-систем с наилучшими характеристиками.

Для модификации целлюлозосодержащих матриц (см. табл. 2.25) выбраны гетарилформазаны I–IX (табл. 2.26), образующие с ионами двухвалентных металлов глубокоокрашенные комплексные соединения с высоким контрастным цветовым переходом [132], [133]. Иммобилизацию формазанов I–IX на матрицы ОШР и КРС проводили в статических условиях методом переменных концентраций [137] водно-этанольных растворов (10:1) формазанов при 293 К в течение 40 минут. Остаточную концентрацию формазана в растворе определяли фотометрическим методом по предварительно построенному графику зависимости оптической плотности от концентрации органического реагента. На основании полученных зависимостей относительной скорости достижения сорбционного равновесия от длительности процесса установлено, что для всех концентраций оптимальным временем контакта является 40 минут, дальнейшее увеличение времени не ведет к изменению цветовых характеристик носителя. Характеристики формазанов I–IX и полученных на их основе целлюлозосодержащих сорбентов 1–9 приведены в табл. 2.27.

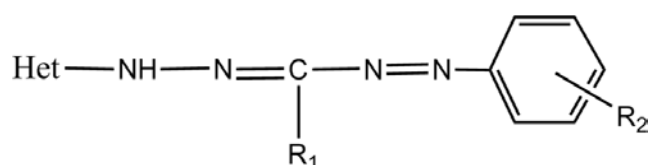
Установлено, что характер изотерм адсорбции формазанов на ОШР и на матрицу КРС различен и зависит как от структуры реагента, так и от состава твердофазных носителей (рис. 2.54–2.58). Так, изотермы сорбции формазанов I–IX на целлюлозосодержащие подложки ОШР из шелухи риса отнесены к изотермам L2-типа по классификации Джайлса [138]. Изотермы L-типа характерны для случаев, когда взаимодействие между адсорбированными молекулами пренебрежимо мало, а энергия активации не зависит от степени заполнения поверхности, что свидетельствует о высоком сродстве сорбента

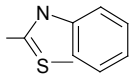
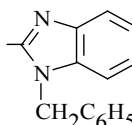
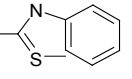
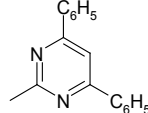
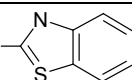
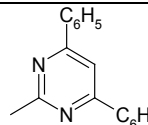
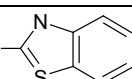
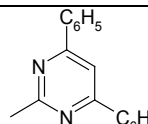
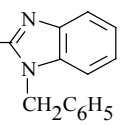


к сорбату: степень удерживания формазанов I–III, V–IX на матрице ОШР составляет ~ 90%. Зависимость количества сорбируемых формазанов от характера матрицы представлена на рис. 2.59.

Таблица 2.26

Гетарилформазаны для модификации  
целлюлозосодержащих матриц



№ соединения	Het	R ₁	R ₂	№ соединения	Het	R ₁	R ₂
I		C ₂ H ₅	H	VI		C ₂ H ₅	2-CH ₃
II		C ₂ H ₅	2-CH ₃	VII		CH ₃	H
III		C ₂ H ₅	4-COOH	VIII		CH ₃	2-CH ₃
IV		CH(CH ₃ ) ₂	4-COOH	IX		CH ₃	4-COOH
V		C ₂ H ₅	H				

Отмечено, что количество закрепленных формазановых группировок ( $a_{\text{макс}}$ ) на ОШР возрастает в ряду: бензтиазол- < бензилбензимидазолил- < дифенилпиримидинилформазанов (см. табл. 2.27). Наличие в *орто*-положении фенильного заместителя R₂ = OCH₃ и *пара*-положении акцепторной карбоксигруппы R₂ = COOH способствует увеличению количества закрепленных группировок на матрице. Исключение составляет лишь сорбент 4, для которого количество закрепленных группировок 3-изопропилформазана IV почти в 4,6 раза меньше, чем 3-этилпроизводного аналога III (см. табл. 2.27).

Таблица 2.27

Физико-химические характеристики формазанов I–IX  
и целлюлозосодержащих сорбентов 1–9

№ соединения	$\lambda_{\text{макс, НМ}}$ (этанол : вода, 10 : 1)		№ сорбента	$a_{\text{макс,}}$ ммоль/кг		$\lambda_{\text{макс, НМ}}$	НА : А ⁻	
	до иммо- би- лизации	после иммобилизации		ОШР	КРС		ОШР	КРС
I	430	430, 500-580	1	1.21	-	430, 500-580	10:2	-
II	435	435, 500-580	2	1.42	-	435, 500-580	9:3	-
III	460	460, 600-660	3	1.52	-	460, 600-660	8:4	-
IV	455	455, 520-580	4	0.33	-	455, 520-580	7:5	-
V	460	460, 560-580	5	4.66	4.58	460, 560-580	10:2	9:3
VI	460	460, 560-580	6	5.96	5.88	460, 560-580	9:3	8:4
VII	357, 378	378, 500	7	5.60	5.11	380, 500	10:2	9:3
VIII	348, 380	348, 380, 520-560	8	7.46	7.41	385, 520-560	9:3	8:4
IX	360, 390	395; 510	9	12.26	12.06	400; 510	8:4	7:5

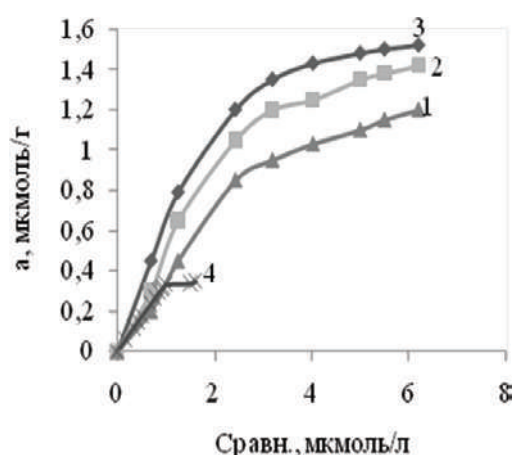


Рис. 2.54. Изотермы адсорбции  
бензтиазолилформазанов  
I–IV на матрице ОШР:  
1 – формазан I, 2 – формазан II,  
3 – формазан III, 4 – формазан IV

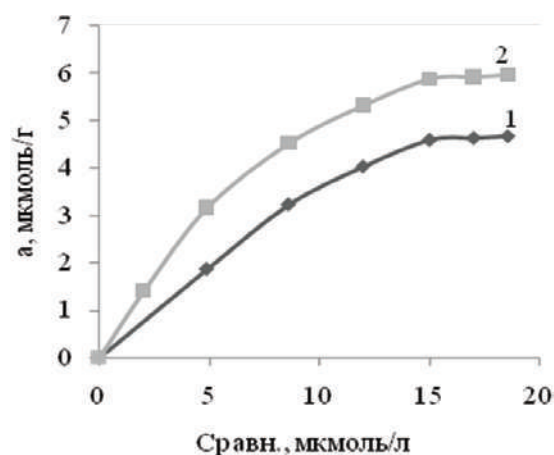


Рис. 2.55. Изотермы адсорбции  
бензилбензимидазолилформазанов  
V–VI на матрице ОШР:  
1 – формазан V, 2 – формазан VI

При изучении адсорбции формазанов на матрицу КРС из композиции шелухи риса и соломы овса установлено, что бензтиазолилсодержащие формазаны I–IV не удерживаются на ее поверхности (см. табл. 2.27), а сорбция формазанов V, VI, VIII, IX, в отличие от матрицы из ОШР, описывается изотермой S-типа (см. рис. 2.57, 2.58),

характерной для нехимических типов адсорбции, обусловленных образованием водородных или гидрофобных связей. Такие изотермы характерны для веществ, обладающих малым сродством к сорбенту: сила взаимодействия между адсорбируемыми молекулами больше силы взаимодействия между растворимым веществом и адсорбентом. Перегибы, возникающие на изотерме сорбции, очевидно, связаны с изменением ориентации молекул адсорбированного вещества или с образованием второго слоя адсорбированных молекул в виде агрегатов молекул формазана на поверхности носителя, что на изотерме сорбции и обнаружено в виде максимума.

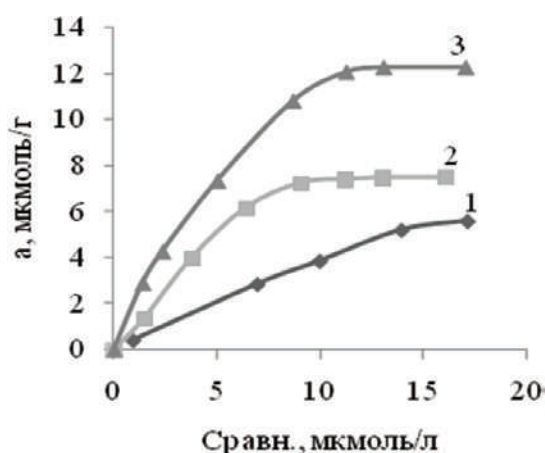


Рис. 2.56. Изотермы адсорбции дифенилпиримидинилформазанов VII–IX на матрице ОШР: 1 – формазан VII, 2 – формазан VIII, 3 – формазан IX

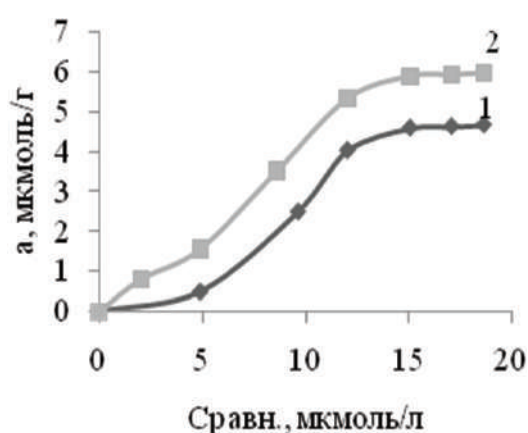


Рис. 2.57. Изотермы адсорбции бензилбензимидазолилформазанов V–VI на матрице КРС: 1 – формазан V, 2 – формазан VI

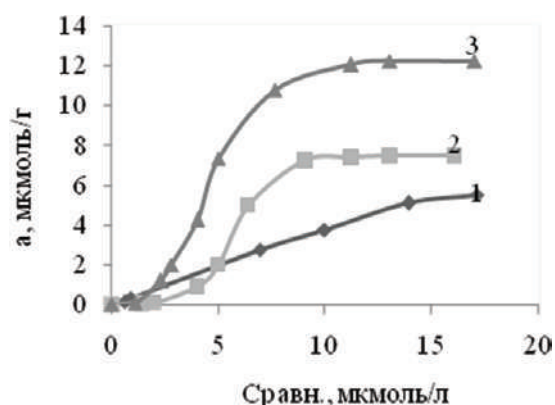


Рис. 2.58. Изотермы адсорбции дифенилпиримидинилформазанов VII–IX на матрице КРС: 1 – формазан VII, 2 – формазан VIII, 3 – формазан IX

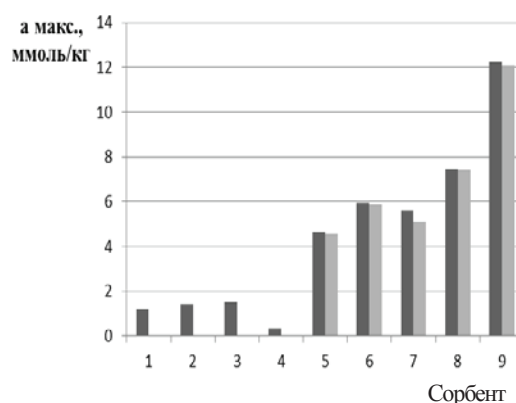


Рис. 2.59. Зависимость количества сорбируемых формазанов от природы матрицы: на ОШР (черный), на КРС (серый)

Общей тенденцией, выявленной при изучении иммобилизации на целлюлозосодержащие матрицы исследуемых формазанов I–IX, является то, что окраска полученных модифицированных сорбентов 1–9 не совпадает с цветом раствора исходного реагента (см. табл. 2.27). В спектрах диффузного отражения модифицированных сорбентов 1–9 наряду с интенсивной полосой основного максимума обнаружено поглощение, соответствующее поглощению ионизированной формы реагента, иммобилизованного на поверхность матрицы. Оказалось, что соотношение неионизированной формы формазана (НА) к ионизированной ( $A^-$ ) зависит не от природы гетероцикла, а от наличия, характера и положения заместителя  $R_2$  в фенильном фрагменте формазановой цепи. Так, количество ионизированной формы изменяется в ряду: фенил- < *орто*-толил- < *пара*-карбоксифенилзамещенные формазаны.

Кроме того, состав самой целлюлозной матрицы также оказывает влияние на образование ионизированной формы формазанов. В процессе иммобилизации формазанов на матрицу из шелухи риса и соломы овса равновесие  $HA \rightleftharpoons A^-$  смещено в сторону увеличения ионизированных молекул реагента, что вызывает углубление окраски матрицы по сравнению с аналогичным твердофазным реагентом на подложке из рисовой шелухи; исключение составляет 1-фенил-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидин-2-ил)формазан VII: характер изотерм адсорбции данного формазана на ОШР и КРС не меняется (см. рис. 2.56, 2.58).

Следует отметить, что равномерное окрашивание целлюлозосодержащей матрицы установлено только при использовании ОШР. Это обусловлено большим содержанием волокон эпидермиса покровного слоя плодовой оболочки. Волокна эпидермиса выполняют защитную функцию и к концу вегетационного периода содержат до 30 % минеральных компонентов [139] – [141]. В процессе роста в клеточной стенке одновременно протекают два процесса: формирование надмолекулярной структуры целлюлозы и отложение минерального компонента в виде диоксида кремния [31]. Это приводит к возникновению дефектов кристаллической решетки целлюлозы в процессе роста и снижает ее степень кристалличности. В связи с этим целлюлозосодержащие матрицы ОШР обладают высокими сорбционными и впитывающими свойствами, с возможностью равномерного закрепления реагентов на поверхности.

Поскольку исследуемые гетарилформазаны могут находиться в различных таутомерных формах [132], [142], для оценки эффективности

адсорбции методом квантово-химических расчетов в программных пакетах Spartan 14 и Gaussian-08 с функционалом плотности (DFT B3LYP) с базисом 6-31G** рассчитаны величины энергии  $E_{\text{ВЗМО}}$  и  $E_{\text{НСМО}}$  [143]. Значения энергии  $E_{\text{ВЗМО}}$  и  $E_{\text{НСМО}}$ , фактически представляя потенциал ионизации и сродство к электрону в рамках теоремы Купманса, определяют мягкость молекулы ( $S$ ) [144], [145]. Чем выше мягкость молекулы, тем эффективнее адсорбция.

Согласно [131], [132], исследуемые формазаны I-IX в растворе и кристаллическом состоянии в зависимости от природы гетероциклического фрагмента могут находиться в различных таутомерных формах  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  (рис. 2.60, схема 1). Например, 4-карбокси-содержащие лиганды III, IV и IX помимо иминоформы ( $A$ ) могут находиться и в аминотоме (B, D) [146]. Введение в арильный фрагмент формазановой цепи *орто*-заместителя  $R_2$  приводит к увеличению числа изомеров (рис. 2.60, схема 2).

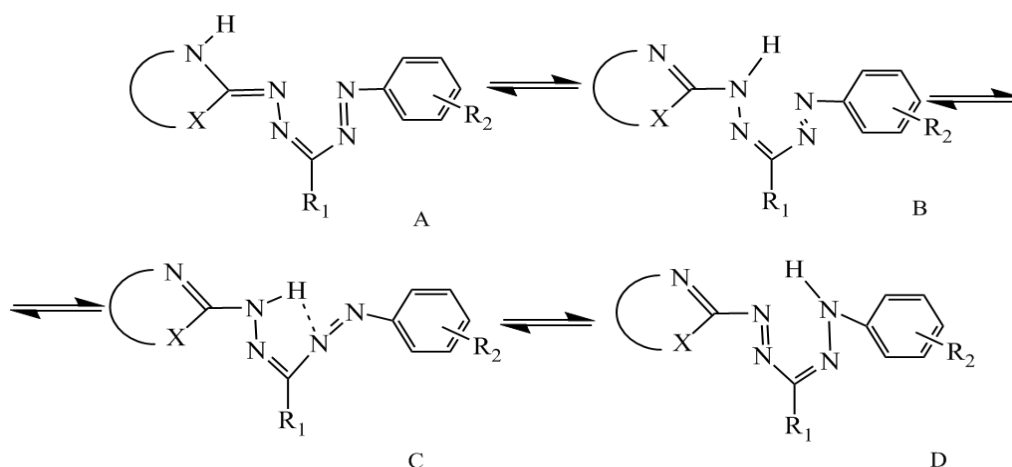


Схема 1. Формы формазанов I, III, IV, VII

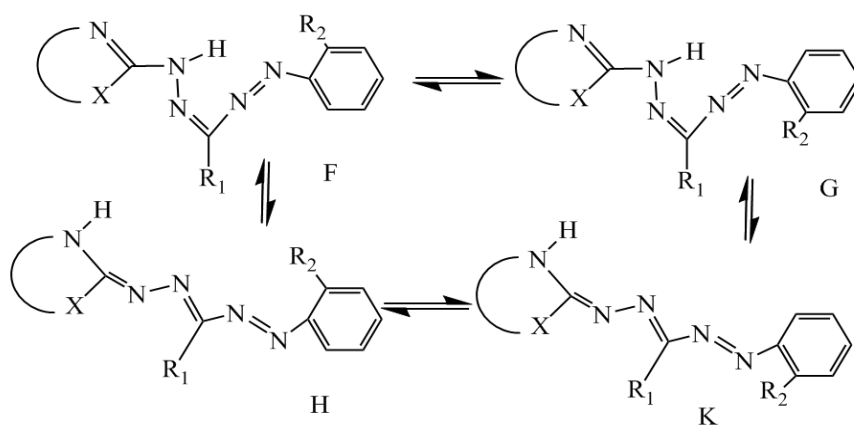


Схема 2. Формы формазанов II, VI, VIII

Рис. 2.60. Таутомерные формы

Так, 2-толилсодержащие бензтиазолил-(II) и дифенилпиримидинил-(VIII) формазаны могут состоять в равновесии amino-  $F \rightleftharpoons G$  и имино-таутомерных форм  $H \rightleftharpoons K$ , а для бензимидазолилпроизводного аналога (VI) реализовано только равновесие форм  $H \rightleftharpoons K$ .

Для выявления способности формазанов I–IX к адсорбции на поверхности твердофазного носителя принципиальное значение имеет электронное и геометрическое строение молекул, поэтому методом квантово-химических расчетов в программных пакетах Spartan 14 и Gaussian-08 с помощью метода функционала плотности (DFT B3LYP) с базисом 6-31G** были рассчитаны возможные структурные состояния (таутомерные формы) исследуемых соединений (табл. 2.28).

Таблица 2.28

Рассчитанные энергетические характеристики соединений I-IX

№ соединения	Таутомерная форма	Энергия, кДж/моль	Заряд N ⁻ (COO ⁻ )	Энергия, кДж/моль				η
				-НСМО	-ВЗМО	ΔЕ	- Е _{гидр}	
I	A	581,70	-0,379	71,146	800,147	729,001	65,45	364,501
	B	604,05	-0,224	139,911	817,270	677,359	61,04	338,680
II	G	564,10	-0,225	142,292	828,410	686,118	55,81	343,059
	F	569,47	-0,223	111,104	834,258	723,154	45,39	361,577
	K	542,97	-0,380	61,754	789,288	727,534	64,61	363,767
	H	543,41	-0,381	62,374	798,197	735,823	63,73	367,912
III	A	210,53	-0,375(-0,538)	100,781	777,589	676,808	89,52	338,404
	B	238,07	-0,211(-0,534)	174,749	809,950	635,201	78,42	317,601
	D	242,83	-0,246(-0,541)	174,650	863,580	688,930	77,22	344,465
IV	A	190,28	-0,375(-0,538)	102,279	811,481	709,202	82,82	354,601
	B	214,44	-0,213(-0,534)	178,507	845,252	666,745	73,37	333,373
	C	214,16	-0,211(-0,533)	177,542	845,252	667,710	75,06	333,855
	D	219,89	-0,240(-0,542)	199,730	855,870	656,130	69,46	328,065
V	A	710,46	-0,376	54,999	754,552	699,553	60,98	349,777
VI	K	695,52	-0,241	135,086	785,429	650,343	84,17	325,172
	H	711,26	-0,385	78,157	733,324	655,167	44,43	327,584
VII	A	824,29	-0,431	86,84	799,900	713,060	70,64	356,530
	B	814,84	-0,220	87,714	832,308	744,594	58,38	372,297
VIII	F	777,96	-0,222	67,543	829,814	762,271	55,81	381,136
	G	774,46	-0,221	83,946	825,954	742,008	57,79	371,004
	H	657,40	-0,433	85,88	801,830	715,950	87,05	357,975
	K	669,57	-0,432	71,400	783,500	712,100	104,31	356,050
IX	A	465,13	-0,398(-0,540)	89,730	817,270	727,540	126,11	363,770
	B	446,83	-0,221(-0,538)	116,753	845,252	728,499	81,47	364,250
	D	487,78	-0,273(-0,496)	140,900	839,460	698,560	70,64	349,280

Известно [147], что химическая система всегда стремится к достижению максимальной жесткости, измеряемой как разность энергий высшей занятой ( $E_{ВЗМО}$ ) и низшей свободной ( $E_{НСМО}$ ) молекулярных орбиталей.

Оптимизация структур исследуемых соединений I–IX показала, что введение в *пара*-положение арильного фрагмента формазановой цепи акцепторного заместителя смещает протолитическое равновесие бензтиазолилформазанов в сторону аминотомы ( $B$ ); *орто*-толилсодержащие бензтиазолил и дифенилпиримидинилпроизводные состоят в аминотоме  $G$ , а бензилбензимидазолилзамещенные – в иминоформе  $K$ . Формазан IV находится в равновесии аминотом  $B \rightleftharpoons D$ .

Согласно рассчитанным по методу Малликена зарядам на атомах, наибольший отрицательный заряд в неионизированных молекулах сосредоточен на атомах кислорода карбонильных групп ( $-0,541 \div -0,496$  e). Заряд на атомах азота NH гидразонного фрагмента лежит в пределах  $-0,433 \div -0,211$  e. Кроме того, значение энергий ВЗМО и НСМО позволяет определить «жесткость» и «мягкость» исследованных соединений, величины которых рассчитаны на основании следующих формул [148], [149]:

«жесткость» молекулы ( $\eta$ ) –

$$\eta = (E_{НСМО} - E_{ВЗМО})/2,$$

«мягкость» молекулы ( $S$ ) –

$$S = 1/(2\eta) = 1/(E_{НСМО} - E_{ВЗМО}).$$

Энергии  $E_{ВЗМО}$  и  $E_{НСМО}$ , фактически представляющие потенциал ионизации и сродство к электрону в рамках теоремы Купманса, определяют «мягкость» молекулы, и чем выше «мягкость» молекулы, тем эффективнее адсорбция. С целью установления особенностей иммобилизации формазанов на твердофазные матрицы в работе использованы бумажные отливки (диски), полученные на основе технической целлюлозы из шелухи риса (ОШР).

Следует отметить, что рассчитанная величина  $S$  для исследуемых соединений подвержена незначительным изменениям в зависимости от природы гетероцикла и характера заместителя  $R_2$  (табл. 2.29). Так, расчетная эффективность адсорбции для лигандов с  $R_2 = H$  увеличивается в ряду дифенилпиримидинил- < бензилбензимидазолил- < бензтиазолилформазаны, для *пара*-карбоксифенилзамещенных – в ряду дифенилпиримидинил- < бензтиазолилформазаны, а для *орто*-толилпроизводных – в ряду дифенилпиримидинил- < бензтиазолил- < бензилбензимидазолилформазаны. Однако, несмотря на близкие значения физико-химических параметров соединений, при одинаковых условиях эксперимента 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидин-2-ил)формазан IX, обладая большей величиной дипольного



момента, удерживается (при контакте с водой) на матрице сильнее, чем остальные соединения. При этом формазан IX обладает и меньшей величиной энергии гидратации (см. табл. 2.26), что также свидетельствует о его несклонности к специфической и неспецифической сольватации с молекулами воды.

Таблица 2.29

Значения дипольного момента и мягкости  
исследуемых реагентов

№ соединения	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
$S \cdot 10^3$	1,476	1,457	1,452	1,524	1,429	1,538	1,402	1,404	1,375
$\mu, D$	2,99	2,43	3,48	4,42	1,03	4,26	6,18	5,43	8,61

Для выявления механизма взаимодействия формазана с функциональными группировками целлюлозосодержащих матриц из ОШР был использован метод инфракрасной спектроскопии в диапазоне волновых чисел  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ , который показал в ИК-спектре исходной матрицы ОШР наличие всех связей и группировок, характерных для целлюлоз [150] – [153].

Следует отметить, что иммобилизация формазанов представляет собой процесс «мягкого» модифицирования, поскольку в ИК-спектрах твердофазных сорбентов 1, 3–5, 7, 9 не найдены значительные изменения по сравнению со спектрами немодифицированной целлюлозосодержащей матрицы (табл. 2.30), таким образом, надмолекулярное строение целлюлозы не нарушено.

В результате иммобилизации колебания дополнительных  $\text{CH}_2$ -групп органических реагентов накладываются на колебания собственных  $\text{CH}_2$ -групп твердофазного носителя [154]. В ИК-спектрах бензилбензимидазолилсодержащего (5) и дифенилпиримидинилпроизводных (7, 9) сорбентов полоса поглощения  $\text{C-H}$ -связей в метиленовых группах проявлена в области  $2894$  и  $2896\text{ см}^{-1}$  соответственно, при этом интенсивность полос увеличена по сравнению с исходным образцом на 22 % и 8 % соответственно.

На наличие в сорбентах 3, 4, 9 ионизированных карбоксильных групп указывают валентные симметричные и асимметричные колебания групп ( $\text{C-O}$ ) в диапазоне  $1560\text{--}1598\text{ см}^{-1}$  и полосы поглощения в области двойных связей  $\text{C=O}$  ( $1730\text{--}1741\text{ см}^{-1}$ ) [155]. В спектрах всех полученных сорбентов в отличие от исходной целлюлозы выявлены колебания в области  $1601\text{--}1605\text{ см}^{-1}$ , характерные для связи  $\text{C-Nar}$  органических соединений.

Таблица 2.30

Данные ИК-спектроскопии ОШР и целлюлозосодержащих сорбентов с иммобилизованными формазами

Отнесение полос поглощения*	Максимум полосы поглощения, см ⁻¹						
	ОШР	№ сорбента					
		1	3	4	5	7	9
$\nu$ ОН-групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связях	3341	3326	3342	3342	3346	3342	3341
$\nu$ связей в группах СН и СН ₂	2897	2897	2893	2896	2894	2896	2897
$\nu$ связей С=О	-		1741	1730			1738 1701
$\delta$ связей НОН, обусловлено присутствием прочно связанной воды	1629	1633	1642	1642	1647	1645	1642
колебаний фенильного кольца		1601	1603	1605	1603	1605	1604
$\nu$ связей СОО ⁻			1572 1560	1598			1590 1574
$\delta$ групп СН, обусловлено присутствием ароматических примесей (лигнина)	1448	1450	1450				1492
$\delta$ групп СН ₂	1427 1414	1430	1431	1427	1430	1433 1427	1429
$\delta$ связей ОН в СН ₂ ОН	1367 1316	1355 1318	1369 1316	1369 1316	1372 1317	13681 316	1363 1300
$\delta$ групп СН			1244	1259	1260	1249	1249
$\nu$ связей С-О (характерные для полисахаридов полосы, обусловленные наличием ацетальных связей С-О-С и связей С-О в спиртах)	1200 1162	12001 162	1200 1162	11981 162	12001 162	12001 162	12001 163
	1104	1104	1104	1104	1104	1125	1100
	1051	1051	1051	1051	1051	1051	1051
	1033	1031	1033	1034	1034	1033	1031
$\delta$ групп СН ₂ или $\delta$ связей СН ( $\gamma$ С ₁ )	897	896	897	897	897	897	897
$\nu$ связей О-Н, включенных в водородную связь	661	661	661	663	663	666	678 644
колебаний пиранозного кольца	608 559	608 559	608 559	609 558	616 559	616 559	616 559

*  $\nu$  – валентные колебания,  $\delta$  – деформационные колебания

Анализ ИК-спектров показал, что на поверхности ОШР соединения I, III–V, VII, IX, независимо от природы гетероцикла и характера заместителя в арильном фрагменте формазановой цепи, удерживаются за счет образования водородных связей. Так, в ИК-спектрах немодифицированной целлюлозосодержащей матрицы и сорбентов 3–5, 7, 9, полученных на ее основе, наблюдается полоса поглощения симметричной формы с максимумом в области  $\nu_{OH} = 3341\text{--}3346\text{ см}^{-1}$ , что согласно [156] свидетельствует о реализации сильных водородных связей типа  $OH\cdots OH$ . А смещение максимума полосы поглощения в низкочастотную область ( $\Delta\nu = 15\text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектре 1-фенилбенз-тиазолилпроизводного сорбента 1 по сравнению с немодифицированной целлюлозой указывает на увеличение доли гидроксильных, вовлеченных в водородные связи [154].

Для оценки характера изменений надмолекулярной структуры целлюлозы рассчитывали индекс кристалличности по соотношению интенсивностей полос поглощения при  $1427\text{ и }897\text{ см}^{-1}$  (максимум при  $897\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям глюкопиранозного кольца целлюлозы), которое не подвержено изменениям в процессе модифицирования и поэтому может быть использовано в качестве показателя кристалличности для полученных целлюлозосодержащих сорбентов. Увеличение данного соотношения свидетельствует об уменьшении степени кристалличности [157]. Наибольшую упорядоченность структуры имеют образцы целлюлозы, модифицированные 5-бензилбензимидазолилпроизводным и 1-(4-карбоксифенил)-5-(4,6-дифенилпиримидин-2-ил) замещенными формазаами, значение индекса кристалличности которых составляет 1,27 и 1,35 соответственно (в отличие от немодифицированной матрицы с индексом кристалличности 1,10).

Отличительной особенностью ИК-спектров модифицированных образцов 1, 3–5, 7, 9 (рис. 2.61) можно считать уменьшение интенсивности максимума связи (C-3)–O в области  $\sim 1051\text{ см}^{-1}$  относительно полосы поглощения (C-6)–O в диапазоне  $\sim 1033\text{ см}^{-1}$ , что позволяет предположить, что в модификации участвуют стерически более доступные гидроксильные группы у (C-3) (рис. 2.62), так как полосу  $1030\text{ см}^{-1}$  относят к валентным колебаниям (C–O) в первичной спиртовой группе, полосу  $1060\text{ см}^{-1}$  – к валентным колебаниям (C–O) в  $H(C-3)\text{--}OH$  группировке. Однако детальный обзор ИК-спектров не всегда позволяет выявить структурные особенности взаимодействия молекулы органического лиганда с функциональными группами сорбента, поэтому данный анализ необходимо сопровождать квантово-химическими расчетами.

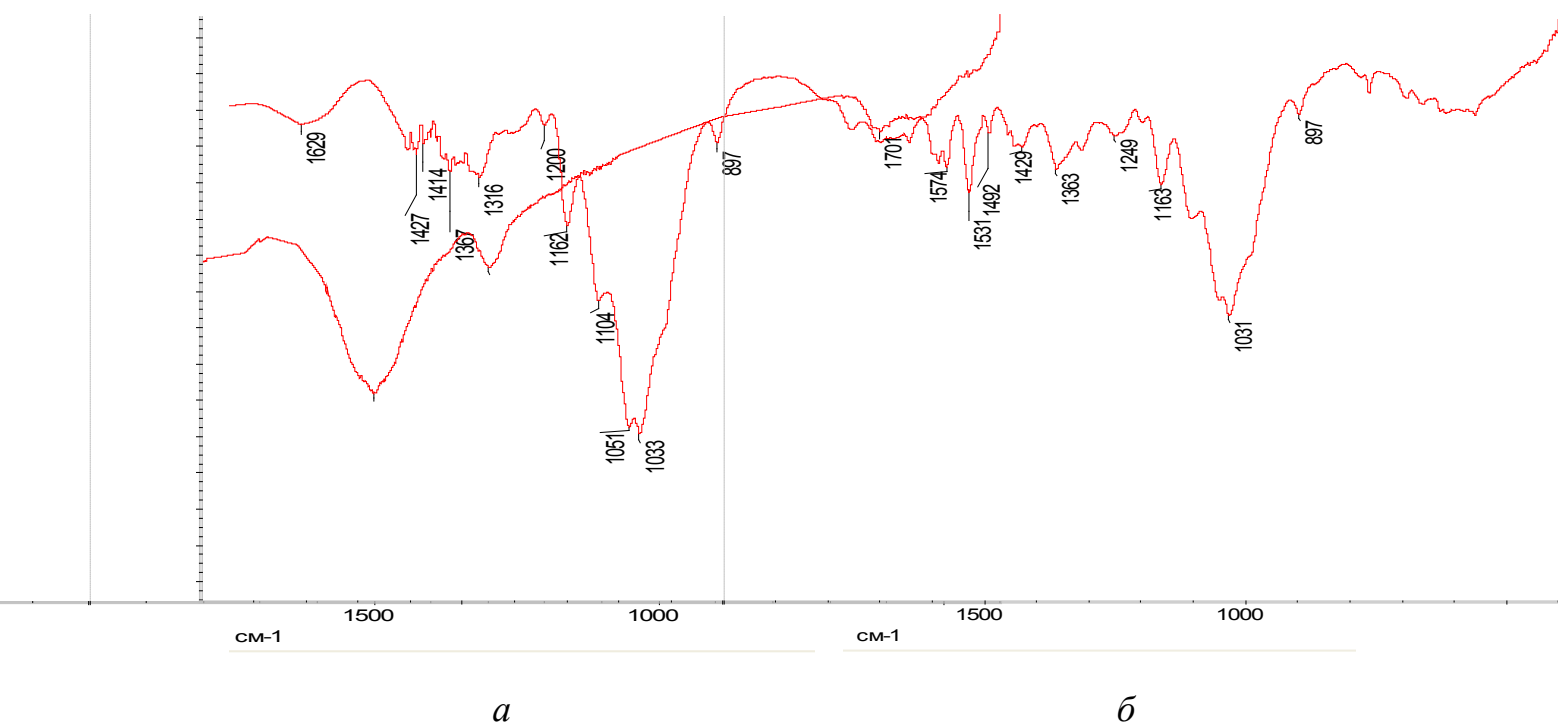


Рис. 2.61. ИК-спектры целлюлозы из рисовой шелухи (а) и сорбента 9 (б)

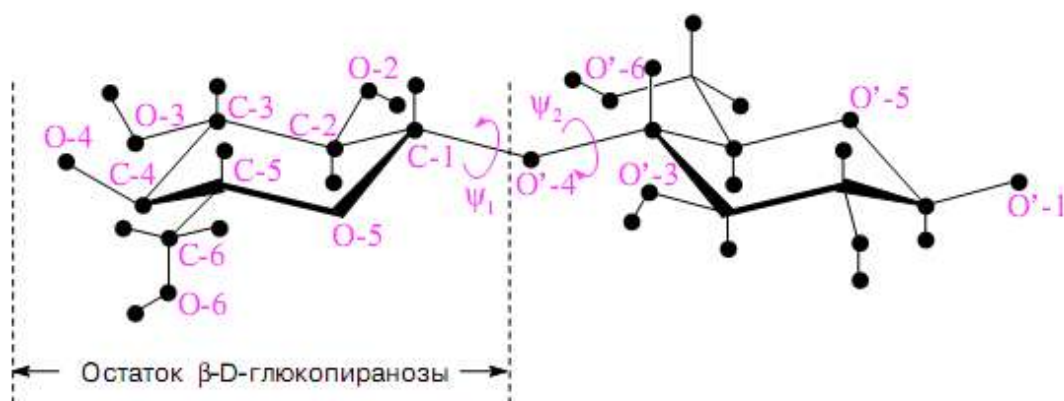


Рис. 2.62. Химическое строение макромолекулы целлюлозы [60]

Используя кластерный подход, полуэмпирическим PM3-методом в рамках приближения Хартри-Фока с полной оптимизацией геометрии имеющихся структур [158] на примере адсорбции 1-(4-карбокси-фенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидин-2-ил)формазана IX в данной работе были рассчитаны энергии формирования возможных структурных моделей L-S, отличающихся механизмом «закрепления» формазановых группировок на поверхности целлюлозной матрицы ОШР.

Энергию адсорбционных комплексов (АК) в системе «формазан – целлюлоза» ( $\Delta E_{\text{адс}}$ , кДж/моль) рассчитывали по следующей формуле:

$$\Delta E_{\text{адс}} = E_{\text{полн}}(\text{АК}) - [E_{\text{полн}}(\text{целлюлозы}) + E_{\text{полн}}(\text{формазан})].$$

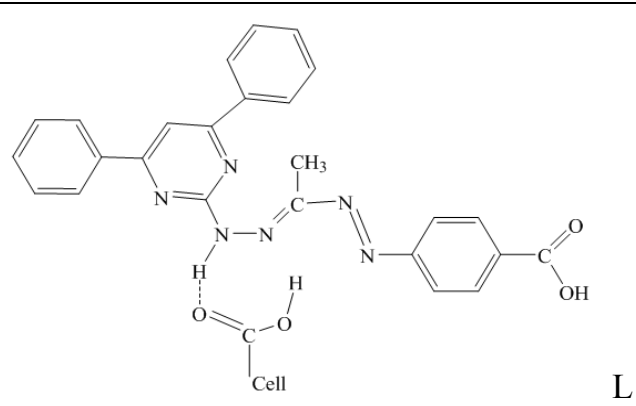
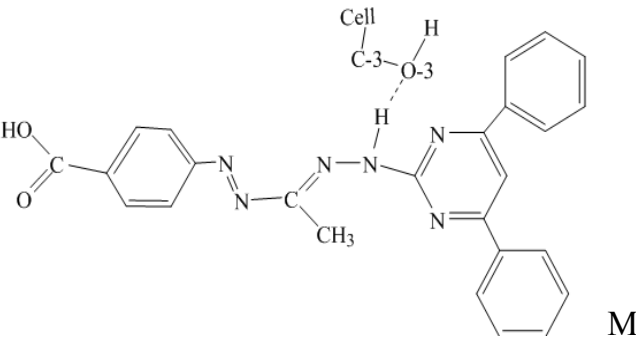
Рассчитанные энергетические характеристики структурных моделей (адсорбционных комплексов) представлены в табл. 2.31.

Анализ результатов расчетов показывает, что наиболее энергетически выгодна структурная модель *N* ( $\Delta E_{\text{адс}} = 15,34$  кДж/моль), где «закрепление» формазана с целлюлозной матрицей происходит в форме ЕЕЕ-изомера за счет образования водородных связей между водородом карбоксильной группы формазана IX и кислородом при атоме (С-3) целлюлозы, а также водородом amino-группы формазана IX и кислородом карбоксильной группы целлюлозы.

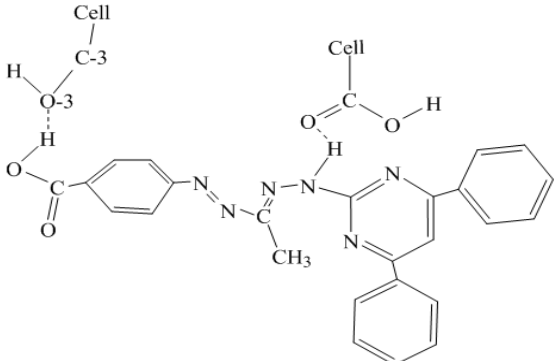
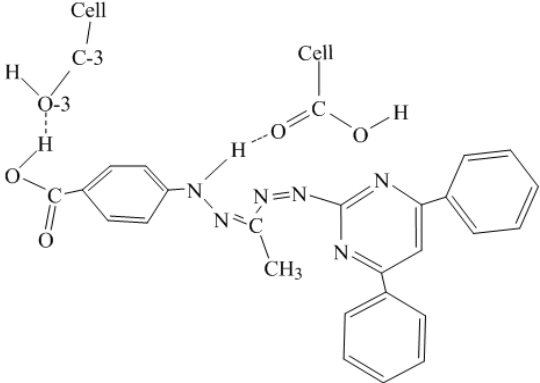
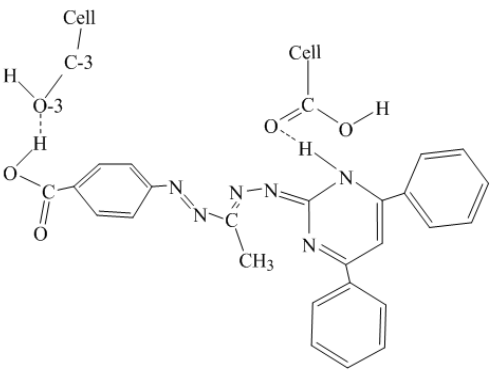
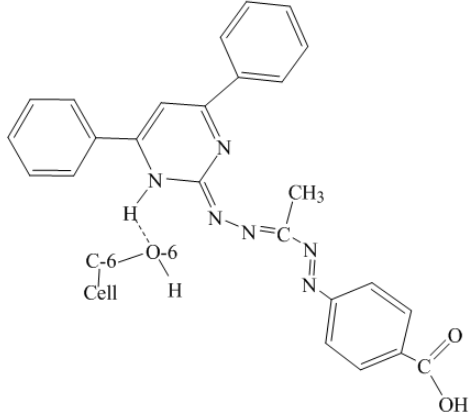
Дополнительно проведенные квантово-химические расчеты колебательных спектров для структур L-S (с использованием метода функционала плотности DFT B3LYP с базисом 6-31G**) только для модели N показали более точное совпадение основных линий «расчетного» и экспериментального ИК-спектров сорбента 9 с иммобилизованным формазаном IX.

Таблица 2.31

Энергетические характеристики структурных моделей  
на примере адсорбционных комплексов формазана IX

Модели	Энергетические характеристики, кДж/моль
<i>1</i>	<i>2</i>
 <p style="text-align: right;">L</p>	$E_{\text{полн}} (\text{АК}) = -1868,27$ $E_{\text{полн}} (\text{целлюлоза}) = 446,83$ $E_{\text{полн}} (\text{формазан}) = -2290,24$ $\Delta E_{\text{адс}} = -24,86$
 <p style="text-align: right;">M</p>	$E_{\text{полн}} (\text{АК}) = -1880,19$ $E_{\text{полн}} (\text{целлюлоза}) = 446,83$ $E_{\text{полн}} (\text{формазан}) = -2290,24$ $\Delta E_{\text{адс}} = -36,78$

Окончание табл. 2.31

1	2
 <p style="text-align: right;">N</p>	$E_{\text{полн}}(\text{АК}) = -1828,07$ $E_{\text{полн}}(\text{целлюлоза}) = 446,83$ $E_{\text{полн}}(\text{формазан}) = -2290,24$ $\Delta E_{\text{адс}} = 15,34$
 <p style="text-align: right;">P</p>	$E_{\text{полн}}(\text{АК}) = -1837,01$ $E_{\text{полн}}(\text{целлюлоза}) = 487,78$ $E_{\text{полн}}(\text{формазан}) = -2290,24$ $\Delta E_{\text{адс}} = -11,90$
 <p style="text-align: right;">R</p>	$E_{\text{полн}}(\text{АК}) = -1825,73$ $E_{\text{полн}}(\text{целлюлоза}) = 465,13$ $E_{\text{полн}}(\text{формазан}) = -2290,24$ $\Delta E_{\text{адс}} = -0,62$
 <p style="text-align: right;">S</p>	$E_{\text{полн}}(\text{АК}) = -1902,18$ $E_{\text{полн}}(\text{целлюлоза}) = 465,13$ $E_{\text{полн}}(\text{формазан}) = -2290,24$ $\Delta E_{\text{адс}} = -77,07$

### **2.6.2. Исследование и разработка твердофазных реактивных индикаторных систем на основе целлюлозосодержащих матриц**

При создании твердофазных аналитических средств контроля качества среды приоритетное значение имеет поиск уникальных сочетаний органического реагента определенной структуры, матрицы и способа взаимодействия функционально-аналитических группировок реагента с аналитом. Авторами разработаны и реализованы следующие подходы для получения визуально наблюдаемого и легко измеряемого эффекта с помощью оптических методов детектирования на целлюлозосодержащих матрицах:

1) создание твердофазных реактивных индикаторных систем (ТРИС) на основе иммобилизованных на целлюлозосодержащий сорбент/матрицу гетарилформазапов;

2) создание аналитических систем, основанных на предварительном концентрировании сорбентом/матрицей определяемого иона-токсиканта с последующей его «проявкой» формазаном (метод «проявки»).

Формазапы, иммобилизованные на целлюлозосодержащую матрицу ОШР, благодаря высокому содержанию карбоксильных групп эффективно закреплены и образуют глубококрасенные комплексные соединения при контакте с водными растворами солей  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  (с величиной батохромного эффекта, равной  $\Delta\lambda = 80\text{--}180$  нм), вследствие чего поверхность ЦСС 1–9 на основе ОШР при контакте с растворами солей изменяет исходную окраску, что позволяет визуально детектировать наличие в воде ионов металлов при концентрации не менее  $1,0 \text{ мкг/см}^3$ . Однако изменения интенсивности окраски матрицы сорбентов 1–5, 8 при увеличении концентрации металлов не обнаружено, следовательно, разработанные тест-формы успешно могут быть использованы только для экспресс-обнаружения ионов солей  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  в чистых растворах и водных системах.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме вторичных электронов при различном увеличении в режиме естественной среды проведено исследование структурных изменений целлюлозной основы матрицы ОШР и сорбента 9, модифицированного 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формазаном IX (рис. 2.63). Установлено, что целлюлозосодержащую



матрицу ОШР можно характеризовать плотным сцеплением между фибриллированными эпидермальными и лубяными волокнами (рис. 2.63, *а*). Иммуобилизованный формазап IX на поверхности волокон ОШР заметен в виде светлых частиц, как мелких ( $<1$  мкм), так и крупных (до 3 мкм), расположенных неравномерно (рис. 2.63, *б*). После контакта исследуемого сорбента 9 с раствором ацетата ртути(II) морфология поверхности ОШР стала рыхлой, наряду с частицами формазапа появились другие частицы размером  $\sim 5$  мкм. Очевидно, образовавшиеся хелатные внутрикомплексные соединения ртути(II) образуют скопления или агломераты (рис. 2.63, *в*).

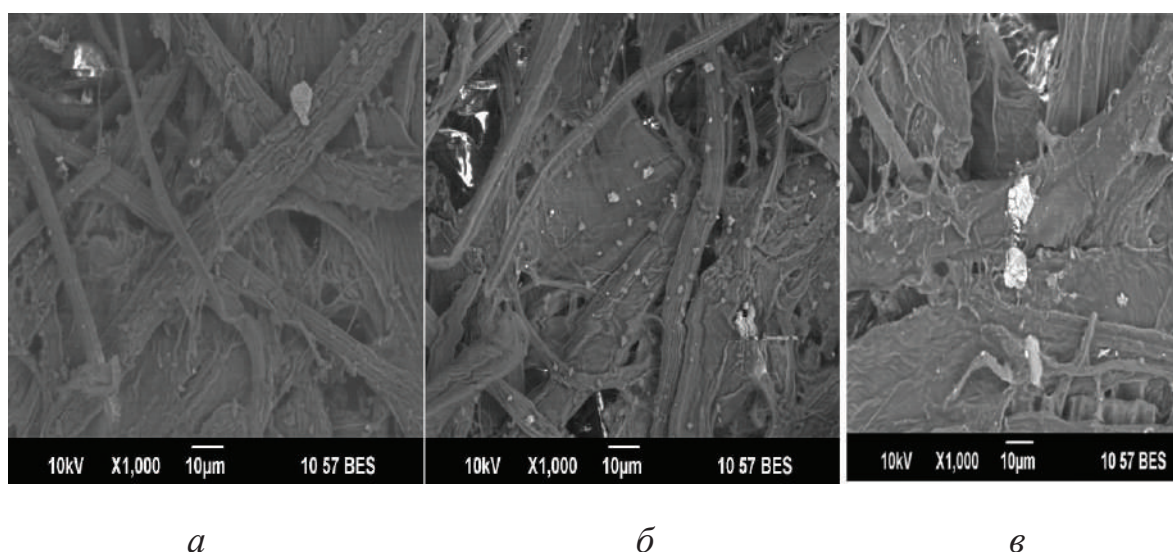


Рис. 2.63. Микрофотографии поверхности матрицы ОШР на основе технической целлюлозы из шелухи риса, полученные методом сканирующей электронной микроскопии при увеличении в 1000 раз: *а* – исходная матрица ОШР; *б* – сорбент 9; *в* – после взаимодействия сорбента 9 с водным раствором ацетата ртути(II)

Сорбенты 7 и 9 с иммобилизованными на матрице ОШР 1-фенил- и 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формазапами (VII, IX) могут быть использованы при разработке методики тест-определения ртути(II) в сточных и природных водах в пределах  $2\ldots30$  мг/дм³ (рис. 2.64) и  $2\ldots46$  мг/дм³ (рис. 2.65, 2.66) соответственно [159]. При определении содержания ионов свинца(II) с помощью сорбента 6 на матрице ОШР, модифицированной 1-(2-толил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазапом VI, предел обнаружения составил  $0,04$  мг/дм³ (рис. 2.67 – 2.69).

Окраска матрицы в присутствии лиганда	Концентрация ионов Hg(II), мкг/см ³					
	2	4	8	10	20	30

Рис. 2.64. Имитационная цветовая шкала для определения содержания ионов Hg(II) с помощью сорбента 7 на матрице из ОШР

Окраска матрицы в присутствии лиганда	Концентрация ионов Hg(II), мкг/см ³					
	2	8	10	18	28	46

Рис. 2.66. Имитационная цветовая шкала для определения содержания ионов Hg(II) с помощью сорбента 9 на матрице из ОШР

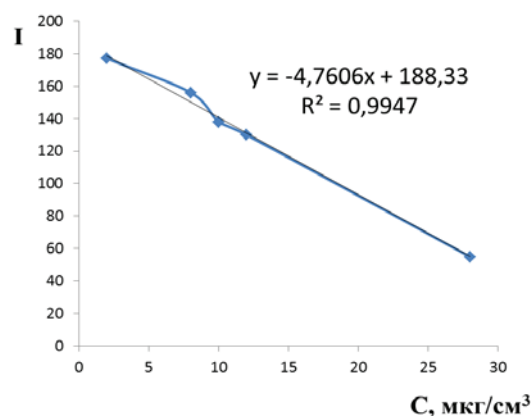


Рис. 2.65. Зависимость яркости G-составляющей окраски комплекса ртути на сорбенте 7 на матрице из ОШР от концентрации ионов ртути(II) в водном растворе

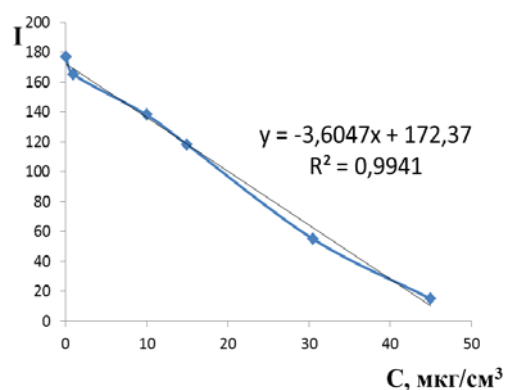


Рис. 2.67. Зависимость яркости G-составляющей окраски комплекса ртути на сорбенте 9 на матрице из ОШР от концентрации ионов ртути(II) в водном растворе

В табл. 2.32 представлены результаты определения содержания ртути(II) в модельном растворе, в природных водах и в образцах снежного покрова Октябрьского района Екатеринбурга (Российская Федерация). Правильность методики доказана методом «введено – найдено». Показано удовлетворительное совпадение данных визуального определения с результатами количественного анализа, в том числе выполненного методом инверсионной вольтамперометрии.

Окраска матрицы в присутствии лиганда	Концентрация ионов Pb(II), мкг/см ³					
	0,08	0,4	2	10	30	60

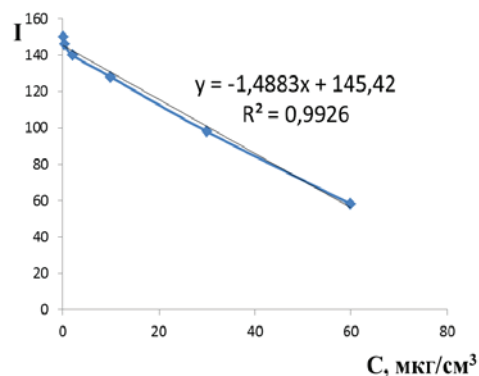


Рис. 2.68. Имитационная цветовая шкала для определения содержания ионов Pb(II) с помощью сорбента 6 на матрице из ОШР

Рис. 2.69. Зависимость яркости G-составляющей окраски комплекса свинца на сорбенте 6 на матрице из ОШР от концентрации ионов свинца(II) в водном растворе

Таблица 2.32

Результаты определения содержания ртути(II) в модельном растворе, в природных водах и в снежном покрове Екатеринбурга (n = 5; P = 0,95)

Объект анализа	Метод	Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	Sr
1	2	3	4	5
Модельный раствор	Тест-определение с применением ТРИС с иммобилизованным 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формазаном	2,1	2,0 ± 0,1	0,23
		4,6	4,7 ± 0,2	0,18
		8,7	8,0 ± 0,5	0,23
		16,5	16,0 ± 0,6	0,24
		32,3	32,0 ± 0,4	0,13
	Спектрофотометрический метод	2,1	2,00 ± 0,08	0,125
		4,6	4,68 ± 0,05	0,068
		8,7	8,80 ± 0,05	0,046
		16,5	16,60 ± 0,05	0,034
		32,3	32,5 ± 0,06	0,056
	Инверсионная вольтамперометрия	2,1	2,000 ± 0,003	0,106
		4,6	4,705 ± 0,002	0,034
		8,7	8,695 ± 0,005	0,015
		16,5	16,500 ± 0,001	0,014
		32,3	32,300 ± 0,001	0,016

Окончание табл. 2.32

1	2	3	4	5
Пробы воды реки Исеть	Тест-определение с применением ТРИС с иммобилизованным 1-(4-карбоксифенил)- 3-метил-5-(4,6-ди- фенилпирими- динил)формазаном	2,0	$2,1 \pm 0,5$	0,20
		4,0	$4,2 \pm 0,5$	0,17
		8,0	$8,5 \pm 0,5$	0,14
	Спектрофотометри- ческий метод	2,0	$2,10 \pm 0,05$	0,108
		4,0	$4,05 \pm 0,05$	0,117
		8,0	$8,10 \pm 0,07$	0,114
	Инверсионная вольтамперометрия	2,0	$2,000 \pm 0,003$	0,020
		4,0	$4,050 \pm 0,005$	0,013
		8,0	$8,010 \pm 0,007$	0,018
Пробы снежного покрова	Тест-определение с применением ТРИС с иммобилизованным 1-(4-карбоксифенил)- 3-метил-5-(4,6-ди- фенилпирими- динил)формазаном	2,0	$2,3 \pm 0,5$	0,12
		4,0	$4,2 \pm 0,5$	0,23
		8,0	$7,5 \pm 0,5$	0,24
	Спектрофотометри- ческий метод	2,0	$2,15 \pm 0,05$	0,095
		4,0	$4,10 \pm 0,08$	0,108
		8,0	$8,15 \pm 0,08$	0,116
	Инверсионная вольтамперометрия	2,0	$2,000 \pm 0,006$	0,034
		4,0	$4,030 \pm 0,003$	0,012
		8,0	$8,000 \pm 0,003$	0,054

Известно, что на чувствительность, селективность и точность определения содержания ионов токсичных металлов в реальных водных средах с помощью ТРИС зачастую оказывают большое влияние матричный состав пробы, а также низкие концентрации определяемых компонентов. В этом случае использование методов предварительного концентрирования позволяет выделить следовые концентрации веществ из большого объема солевого раствора сложного состава, снизить пределы обнаружения, устранить полностью или значительно уменьшить влияние фоновых макроэлементов. Отметим, что этот метод также повышает избирательность, чувствительность анализа и сокращает время проведения анализа. Кроме того, данный метод позволяет одновременно опробовать несколько вариантов «проявки»

предварительно сорбируемых на матрице ионов металлов, что расширяет круг используемых формазапов и облегчает задачу исследователя в поиске уникального ансамбля – сочетания матрицы, иона металла и высокочувствительного реагента.

Более легкому проникновению и прочному «удерживанию» сорбируемых ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  на их поверхности способствуют высокая гидрофильность целлюлозосодержащих матриц, большое количество аморфных областей и высокое содержание карбоксильных групп (89,8 %) в ОШР (рис. 2.70).

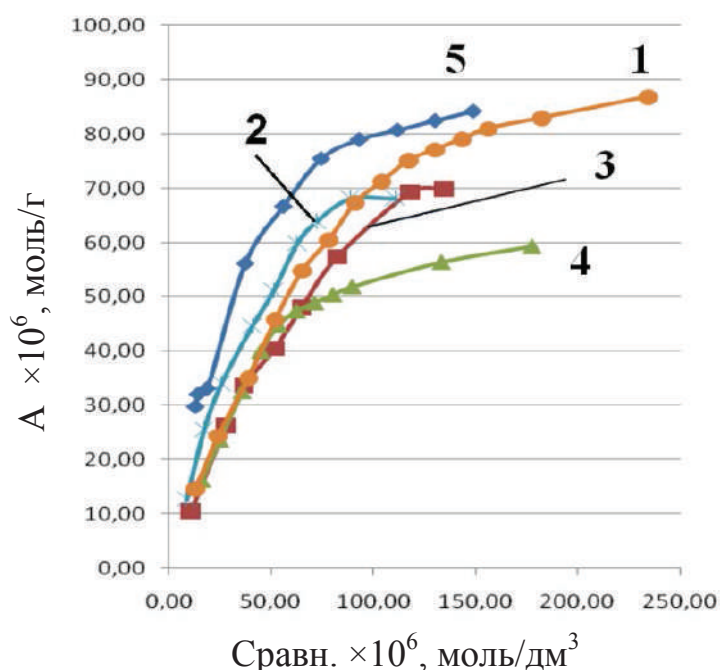


Рис. 2.70. Сорбция ионов металлов на целлюлозосодержащую матрицу ОШР:  
1 – медь(II), 2 – никель(II), 3 – цинк(II), 4 – кадмий(II), 5 – свинец(II)

Для определения параметров, характеризующих предельную сорбционную емкость сорбентов, были получены изотермы сорбции ионов металлов из водных растворов в статических условиях при перемешивании и термостатировании в интервале температур  $(295 \pm 5)$  К. Начальную и текущую концентрации ионов металлов (II) определяли методом инверсионной вольтамперометрии на приборе «ИВА-5».

Согласно полученным данным, максимальная адсорбционная емкость ( $a_{\text{max}}$ ) по ионам металлов, рассчитанная по уравнению Ленгмюра, составляет для  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  86,92; 68,20; 70,05; 59,35; 84,23 ммоль/кг соответственно. При контакте с растворами гетарилформазапов удерживаемые на матрице ионы металлов образуют глубокоокрашенные комплексные соединения

( $\Delta\lambda = 80\text{--}180\text{ нм}$ ). Показана принципиальная возможность тест-определения ртути(II) с использованием 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формазана IX и 1-(4-карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формазана IV на матрицах ОШР в сточных водах в пределах  $2,0\text{--}46,0\text{ мкг/см}^3$  (рис. 2.71–2.74).

Окраска матрицы в присутствии лиганда	Концентрация ионов Hg(II), мкг/см ³					
	2	10	15	30	40	46

Рис. 2.71. Имитационная цветовая шкала для определения содержания ионов Hg(II) методом «проявки» 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формазаном на матрице из ОШР

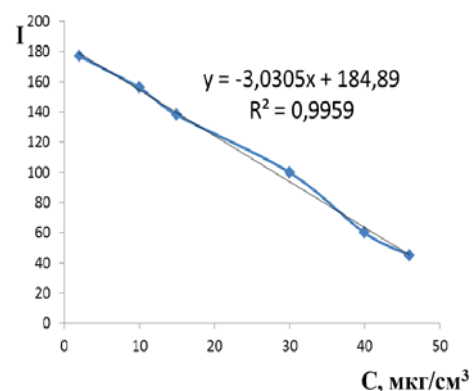


Рис. 2.72. Зависимость яркости G-составляющей окраски комплекса 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формазаната ртути на матрице из ОШР от концентрации ионов ртути(II) в водном растворе

Окраска матрицы в присутствии лиганда	Концентрация ионов Hg(II), мкг/см ³					
	0,1	0,5	1	5	10	20

Рис. 2.73. Имитационная цветовая шкала для определения содержания ионов Hg(II) методом «проявки» 1-(4-карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формазаном на матрице из ОШР

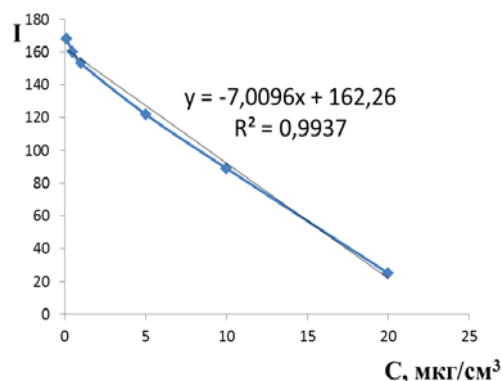


Рис. 2.74. Зависимость яркости G-составляющей окраски 1-(4-карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формазаната ртути на матрице из ОШР от концентрации ионов ртути(II) в водном растворе

Следует отметить, что нижняя граница определяемых содержаний ртути(II) с использованием 1-(4-карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формазана IV составляет  $0,05\text{ мг/дм}^3$ , а предел



обнаружения содержания ионов свинца(II) с помощью 1-(2-толил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формаза VI – 0,04 мг/дм³ (рис. 2.75, 2.76).

Окраска матрицы в присутствии лиганда	Концентрация ионов Pb(II), мкг/см ³					
	0,08	0,5	1	5	10	20

Рис. 2.75. Имитационная цветовая шкала для определения содержания ионов Pb(II) методом «проявки» 1-(2-толил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формаза на матрице из ОШР

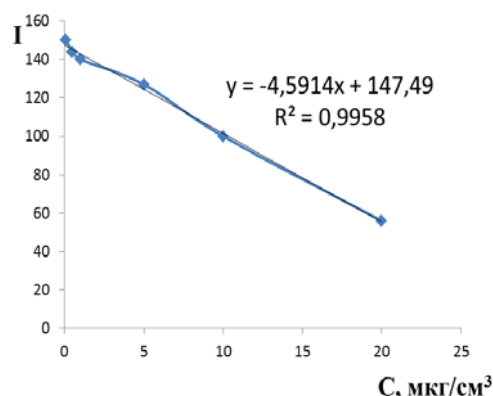


Рис. 2.76. Зависимость яркости G-составляющей окраски 1-(2-толил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)-формаза свинца на матрице из ОШР от концентрации ионов ртути(II) в водном растворе

Во всех случаях при реализации второго подхода создания ТРИС определению не мешают превышающие содержание анализируемых ионов в 5 раз концентрации Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II).

Продолжительность определения не превышает 15 мин. Причем выявлено, что время развития максимального хромогенного эффекта при «проявке» раствором гетарилформаза зависит не только от иона металла, сорбируемого на целлюлозосодержащую матрицу, но и от природы гетероцикла формаза. Так, при использовании 1-(2-толил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формаза VI (с оптимальной концентрацией 0,018 ммоль/дм³) для определения содержания ионов ртути(II) окраска при pH раствора  $5,5 \pm 0,3$  развивается в течение 1–2 минут. При визуальном обнаружении ионов свинца(II) при pH раствора  $6,5 \pm 0,3$  окрашивание матрицы происходит мгновенно. В случае нанесения раствора 1-(4-карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формаза (с оптимальной концентрацией 0,01 ммоль/дм³) на матрицу, содержащую ионы ртути или свинца, окрашивание также происходит мгновенно.

Отрицательно заряженная поверхность волокон целлюлозы [160], [161], являющаяся основой матрицы КРС, позволяет проводить сорбцию ионов свинца ( $a_{\max} = 80,7$  ммоль/кг). При взаимодействии

закрепленных ионов Pb(II) с раствором 1-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-3-этил-5-(бензоксазол-2-ил)формаза происходит образование внутри-комплексных соединений, проявляющихся на белом фоне матрицы зеленовато-синим окрашиванием, что легко фиксируется наблюдателем с ошибкой до 15 %. Развитие хромогенного эффекта начинается с концентрации ионов Pb(II)  $\geq 0,5$  мг/дм³, однако присутствие ионов Cu(II) в соотношении 1:1 мешает корректной идентификации окрашивания.

Кроме того, целлюлозосодержащие матрицы, имеющие разные прочностные характеристики, можно накладывать друг на друга в проточной ячейке, выполняя одновременную сорбцию различных элементов, при этом на каждой целлюлозосодержащей матрице можно сконцентрировать 2–3 элемента с последующим определением каждого из них реакцией «проявки» с подходящим органическим реагентом. Показана возможность тест-определения ртути(II) и меди(II) с использованием 1-(4-карбоксифенил)- и 1-фенил-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формазанов (IX, VII) на целлюлозосодержащей матрице КРС в природных водах. Согласно расчетам нижняя граница определяемых содержаний ртути(II) составляет 0,06 мг/дм³, меди(II) – 0,05 мг/дм³.

Разработанные ТРИС апробированы на реальных объектах: в природных и дождевых водах, снежном покрове, смыве с листьев деревьев, расположенных вдоль городских магистралей. Показано удовлетворительное совпадение данных визуального определения с результатами количественного анализа в области средних значений стандартной шкалы. Метрологические характеристики свидетельствуют об их правильности и отсутствии систематических погрешностей.



### **3. Использование рисовой шелухи при получении волокнистого полуфабриката для тарного картона**

В условиях растущего спроса на продукцию целлюлозно-бумажной промышленности перспективы развития этой отрасли обусловлены прежде всего возможностями расширения сырьевой базы. Эту задачу можно решить путем использования широко распространенного и ежегодно возобновляемого источника сырья, каким являются отходы производства различных сельскохозяйственных культур. При выращивании однолетних злаковых культур и получении крупы ежегодно образуются сотни миллионов тонн отходов в виде соломы и плодовых оболочек (называемых также в литературе шелухой или лузгой). По данным ученых, пять культур – пшеница, ячмень, овес, рожь и рис – дают около 750 млн т сухого вещества в год только в виде соломы. Плодовые оболочки, в отличие от соломы на полях, концентрируются на крупозаводах при очистке зерна в процессе получения крупы и требуют утилизации. Эта экологическая и техническая проблема до сих пор остается нерешённой. В то же время по своему химическому составу отходы злаковых культур, в том числе риса, могут быть возобновляемым сырьем для производства различных химических веществ и материалов [162], [48].

В настоящее время лишь незначительная часть отходов производства риса используется в сельском хозяйстве, а остальное остается на полях и обычно сжигается. Стандартная химическая переработка соломы предусматривает получение одного или, в лучшем случае, двух ценных продуктов с высоким выходом. Однако из данного вида сырья можно получить ряд органических (восковая фракция, водорастворимая фракция, волокнистый продукт) и неорганических (диоксид кремния) полезных компонентов.

#### **3.1. Строение культуры риса**

Рис – типичный представитель гидрофитов, нормально развивающийся на периодически затапливаемых местах. При возделывании риса используются два основных вида – *Oryza sativa* L., который введен в культуру на юго-западе Азии, и *Oryza glaberrima* L., выращиваемый в Западной Африке.

Надземная часть растения включает в себя стебли, листья и соцветия. Стебель риса сильно кустится и нередко ветвится, образуя плотный куст высотой от 80 до 145 см. Окраска стебля может быть от зеленой до фиолетовой. У некоторых видов риса нижние междоузлия выполнены паренхимой. В зависимости от продолжительности вегетационного периода и сортовых особенностей у риса бывает 10...20 стеблевых узлов. В нижней, подземной части стебля междоузлия сильно укорочены, а стеблевые узлы сильно сближены (см. рис. 2.5) [163].

Эту зону стебля принято называть узлом кущения, в ней сосредоточена меристематическая ткань, из которой развиваются как побеги кущения, так и корни. Образование боковых побегов из спящих пазушных почек узла кущения принято называть *кущением*. Боковые побеги растут из влагалищ листьев, расположенных под землей. От бокового побега первого порядка, расположенного под землей, может сформироваться побег второго порядка. На одном растении риса может образоваться 20...40 боковых побегов. У риса при длительном затоплении могут образовываться боковые побеги в надземной части (развитие боковых побегов из спящих почек надземных узлов стебля называется *ветвлением*). Особенностью анатомического строения стенок междоузлий является наличие в них воздухоносной ткани (аэренхимы), которая связана с такой же тканью корней и листьев. В стенках междоузлий в два круга (наружный и внутренний) размещены проводящие пучки [163].

### **3.2. Рисовая шелуха как сырье для производства полезной продукции**

В результате обмолота зерен риса образуется значительное количество шелухи – в процессе переработки 1 млн т риса образуется около 200 тыс. т рисовой шелухи [164]. большей частью она сжигается в печах либо подвергается захоронению, требующему привлечения больших земельных угодий. Шелуха не распадается в земле ввиду наличия в ней диоксида кремния. А при сжигании шелухи выделяются вещества, способные негативно влиять на природу и здоровье человека.

Утилизация рисовой шелухи представляет собой актуальную проблему во всём мире, особенно в странах, где рис является основным злаковым продуктом (Китай, Индия, Египет, Южная Корея, страны Африки и частично Россия, Узбекистан). Между тем утилизированная

рисовая шелуха может приносить большую пользу человеку; её потенциал пока мало используется в промышленности и сельском хозяйстве [165].

Главными составляющими рисовой шелухи являются целлюлоза, лигнин, а также минеральная зола, которая на 92...97 % состоит из диоксида кремния. Переработанная шелуха может служить ценным сырьём для получения разнообразных соединений кремния. *Кремнеуглеродистые материалы* (диоксид кремния, хлорид кремния, карбид кремния, нитрид кремния) используют в качестве наполнителя для автомобильных шин, сорбента для очистки воды от химических (нефтяных, масляных) загрязнений, при производстве красок, лаков, абразивных и смазочных материалов, при изготовлении бумаги, брикетов, строительных плит, искусственной кожи, каучука, изделий металлокерамики и др. Помимо этого, утилизированная рисовая шелуха применима в сельском хозяйстве в качестве удобрения для почв, в металлургии в качестве теплоизолирующей засыпки, в топливной промышленности как топливный материал. В перспективе намечается применение полученного сырья в парфюмерной, фармацевтической, металлургической и электронной промышленности.

Шелуха риса является сырьём для производства *альтернативного жидкого топлива*, применяемого в агрегатах тепловых, газотурбинных и дизельных электростанций, а также для получения моторного топлива. Она используется также при обжиге в металлургических печах.

Однако в настоящее время сжигание – самый распространённый и небезопасный метод использования отходов производства риса. Кроме нанесения вреда окружающей среде, сжигание подвергает опасности здоровье человека. При сжигании шелухи мелкодисперсные элементы попадают в лёгкие, вызывая тяжелейшее заболевание – силикоз. Специалисты утверждают, что на данный момент безопасной технологии по сжиганию рисовой шелухи не существует. Помимо этого, сжигание отходов в печах требует немалых финансовых вложений. Создание специальных отвалов для накопления рисовой шелухи также оказывает негативное экологическое воздействие.

На сегодняшний день существует немало проектов, в которых предлагаются различные методы и технологии переработки рисовой шелухи.

**Быстрый пиролиз.** Это утилизация рисовой шелухи методом быстрого пиролиза без доступа кислорода в газогенераторных котлах.

Мощность одного модуля производства достаточно велика – 10 тысяч тонн рисовой шелухи ежегодно. При этом планируется получение смеси двуокиси кремния и углерода (3 тысячи тонн в год) и альтернативного жидкого топлива (4 тысячи тонн в год). Технологический процесс состоит из нескольких этапов: приём, хранение и подготовка рисовой лузги, засыпание шелухи в бункер, пиролиз в шнековом реакторе, конденсация смеси в жидкое топливо, подача твёрдого продукта в пиролизную машину, газоудаление, упаковка, хранение полуфабриката. Главное достоинство производства – экологическая чистота, поскольку для его обеспечения используется водооборотная система, не предусматривающая технологических стоков. При этом каждый модуль снабжён эффективной системой очистки от газов и пыли. Предлагается размещать такое производство рядом с рисопроизводителями, чтобы минимизировать транспортные расходы.

**Термическая обработка.** Эта технология подразумевает термическую обработку (экспандирование) отходов риса под высоким давлением. Экспандированная шелуха обладает повышенной влагопоглощательной способностью и благодаря содержанию кремнезема оказывает положительное влияние на рост сельхозкультур, а также значительно улучшает состояние почвы, предотвращая накопление солей.

**Прессование.** Ещё одним из направлений утилизации отходов, в том числе и рисовой шелухи, стала технология переработки на основе пресс-экструдера УБО-2, который предназначен для получения экологически чистых топливных брикетов. Продукт формируется в результате непрерывного прессования без участия связующих компонентов посредством шнека, создающего давление в нагревающей формующей втулке.

**Гранулирование.** Особенность технологии заключена в предварительной подготовке гранул рисовой шелухи, которые позволят повысить прочность стройматериалов. На данном этапе методы и технологии её переработки только внедряются и это направление считается очень перспективным.

**Комплексный метод.** Комплексная переработка рисовой шелухи включает два основных этапа – высушивание и термообработку. На выходе получают твёрдые кремнеуглеродные и жидкие органические продукты.

Кроме описанных методов переработки отходов производства риса, возможно их использование в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) в качестве добавки в композицию по волокну в различные виды высококачественной продукции [165], [166].

### 3.3. Бумагообразующие свойства волокон из однолетних растений

Из волокон растительного происхождения, помимо древесных волокон, для изготовления бумаги применяют волокна из соломы и тростника, багассы, хлопка, льна, пеньки, джута и др. В табл. 3.1 и 3.2 представлена структура надземных частей и химический состав различных видов недревесного сырья для ЦБП [25], [166].

Таблица 3.1  
Содержание надземных органов растений в сырье

Название растения	Органы растения, %			
	Стебли	Влагалище листьев	Листовые пластинки	Соцветия
Пшеница	68,2	14,2	13,3	4,3
Рожь	65,5	15,2	13,9	5,1
Рис	55,7	24,3	15,6	4,4
Тростник обыкновенный, высота стеблей				
– от 2 до 3,5 м	80,4	16,4	2,6	1,6
– выше 3,5 м	82,6	14,5	1,4	1,5
Тростник суходольный, высота стеблей				
– от 3 до 5 м	79,8	12,6	7,0	0,6
– выше 5 м	85,6	8,4	5,5	0,5

В настоящее время для ЦБП значение имеют целлюлоза из соломы, пеньки и близкая к ним по свойствам целлюлоза из тростника. В США, где запасы древесины достаточны, солому используют для нужд бумажной промышленности еще и потому, что сжигание ее после уборки урожая вызывает загрязнение атмосферы.

Из соломы, тростника, багассы, эспарто и бамбука в США вырабатывается ~ 6 % всей бумажной продукции. Запасы соломы в России достигают 250...270 миллионов тонн в год, из которых наиболее ценная – ржаная и пшеничная составляет примерно 65 %. Основными районами сосредоточения соломы являются Поволжье, Центрально-Черноземная зона, Северный Кавказ. Тростник произрастает в Казахстане, Узбекистане и в России [166].

Таблица 3.2

Химический состав пшеничной, ржаной  
и рисовой соломы

Вид и орган растения	Содержание компонентов, %							
	Зола	Экстрактивные вещества	Вещества, растворимые в горячей воде	Вещества, растворимые в 1%-ной NaOH	Легкогидролизуемые полисахариды	Лигнин	Пентозы	Целлюлоза
Пшеничная солома								
Стебель	4,18	4,59	–	–	–	18,63	26,42	46,19
Листья и влагалища	9,42	6,51	–	–	–	15,17	27,37	42,34
Колосья	8,60	6,98	–	–	–	17,64	31,20	39,04
Общая масса	6,65	5,22	10,14	38,41	30,45	16,48	26,73	44,35
Ржаная солома								
Стебель	3,65	4,63	–	–	–	19,35	25,60	46,76
Листья и влагалища	7,35	7,17	–	–	–	17,40	26,27	41,74
Колосья	7,14	5,15	–	–	–	14,00	28,02	38,98
Общая масса	4,63	5,86	9,88	36,95	29,55	19,33	26,22	45,18
Рисовая солома								
Стебель	15,16	5,49	–	–	–	11,61	24,46	42,04
Листья и влагалища	21,59	7,09	–	–	–	12,68	21,08	36,88
Колосья	17,20	5,39	–	–	–	17,40	27,28	31,29
Общая масса	17,21	5,95	12,65	48,24	28,75	12,21	23,35	40,85

В России наибольшее применение находит варка целлюлозы из соломы озимой ржи и пшеницы. Ржаная солома имеет несколько большую длину волокон и большее содержание целлюлозы. Химический состав соломы и тростника приведен в табл. 3.3 [166]. Оба вида целлюлозы (соломенная и тростниковая) характеризуются высоким содержанием гемицеллюлоз (особенно пентозанов), высокой зольностью (преимущественно соли кремниевой кислоты – они создают очень большие затруднения при регенерации щелоков), неоднородностью фракционного состава волокон при наличии значительного количества клеток неволокнутого строения, сравнительно малой толщиной волокон. Заметим, что жесткость бумаги и картона обуславливают волокна с широкой стенкой и толщиной [33].

Волокна соломы, образованные прозенхимными клетками междоузлий, имеют длину от 0,5 до 2 мм. Эти волокна тонкие (толщина

0,01...0,02 мм) и имеют заостренные концы. Кроме того, волокна соломы содержат также короткие неволокнистые клетки эпидермиса зубчатой и спиральной формы, клетки паренхимы, коленец. Эти мелкие клетки в значительной части теряются при варке и промывке. Волокна тростника преобладающую длину имеют в пределах 1,2...2,0 мм, среднюю толщину 0,013...0,023 мм. Отношение длины волокон к их толщине – от 1:84 до 1:130. Количество частиц размером менее 0,1 мм – 10 %.

Таблица 3.3

Химический состав соломы и тростника

Показатель	Солома		Части стебля тростника		
	Пшеничная	Ржаная	Междоузлия	Узлы	Рубашки
Зола	4,0–5,5	3,0–4,5	2,5–3,5	3,9–4,6	7–16
Гемицеллюлоза	26–27	27–28	22–24	22–26	37–39
Лигнин	15–17	15–17	19–21	20–25	19–21
Холоцеллюлоза	72–75	74–76	72–77	65–75	64–68

Солому перерабатывают сульфатным (СФА), натронным, моносльфитным, нейтрально-сульфитным (НСФИ) и хлорно-щелочным способами. В зависимости от режима варки содержание лигнина в целлюлозе составляет от 2,4 до 5,1 %, золы – от 3,1 до 5,8 %, пентозанов – от 24,5 до 30,7 %. Беленая соломенная целлюлоза содержит (%): лигнина 1,5...4, золы 1,8...5,0, пентозанов 23,5...30,6. В целлюлозе из тростника в зависимости от способа и режима варки содержится 1,5...5,5 % золы, 12...25 % пентозанов.

Оба вида целлюлозы (тростниковая и соломенная) обладают способностью легко размалываться и быстро повышать степень помола. Волокна соломенной целлюлозы, даже не будучи еще размолоты, образуют массу, имеющую уже достаточно высокую степень помола (до 30° ШР), а волокна тростниковой целлюлозы до 25° ШР. Целлюлозы отличаются значительным сопротивлением водоотдаче, что затрудняет возможность их использования на современных скоростных бумагоделательных машинах. Обычно такие виды целлюлозы применяют в композиции с другими видами волокнистых материалов в количестве от 15 до 60 %. Зависимость бумагообразующих свойств сульфатных и моносльфитных небеленых целлюлоз из соломы и тростника от процесса размола приведена в табл. 3.4 и 3.5 [33].

Таблица 3.4

Изменение бумагообразующих свойств сульфатных небеленых целлюлоз  
из недревесных видов сырья в процессе размола

Вид целлюлозы	Продолжи- тельность размола, мин	Степень помола, °ПР	Средняя длина волокна по Иванову, мм	Время свободного стекания воды на сетке, с	Физико–механические свойства			
					Разрывная длина, м	Сопротивление излому, число двойных перегибов	Сопротивление продавливанию, кПа	Сопротивление плоскостному сжатию, кПа
Целлюлоза из пшеничной соломы, выход 55,5 %	0	19	33	27	4830	489	344	77
	5	31	27	51	7120	627	476	86
	10	37	23	59	8800	733	546	92
	20	43	22	70	9120	954	593	100
	30	52	19	76	9450	978	585	94
	40	60	18	81	9800	1053	568	96
Целлюлоза из ржаной соломы, выход 56,9 %	0	17	48	21	5380	609	349	80
	10	24	42	35	7940	977	515	91
	20	31	37	48	8030	985	531	99
	30	43	28	67	8840	1079	567	115
	60	60	25	80	9580	1172	544	106
	0	37	27	60	5180	320	339	76
Целлюлоза из рисовой соломы, выход 52,3 %	5	58	21	71	7630	524	412	89
	10	66	17	78	7430	582	436	89
	20	77	16	88	7660	544	450	86
	0	17	32	23	3420	136	247	50
	10	24	29	44	5860	284	328	81
	20	31	25	53	6340	487	417	93
Целлюлоза из соломы обычно- венного тростника, выход 49,5 %	30	41	24	63	7950	842	456	87
	60	59	21	79	8210	986	432	92
	0	14	46	7	2670	27	262	52
	10	17	41	20	2900	76	314	67
Целлюлоза из соломы сухого тростника, выход 44,3 %	20	22	36	32	4350	314	446	76
	30	46	34	64	5730	517	466	87
	60	61	32	75	6790	487	456	96



Таблица 3.5

**Изменение бумагообразующих свойств магний-бисульфитных небеленых целлюлоз  
из недревесных видов сырья в процессе размола**

Вид целлюлозы	Продолжи- тельность размола, мин	Степень помола, °ПР	Средняя длина волокну по Иванову, мм	Время свободного стекания воды на сетке , с	Физико-механические свойства			
					Разрывная длина, м	Сопротивление излому, число двойных перегибов	Сопротивление продавливанию, кПа	Сопротивление плоскостному сжатию, кПа
Целлюлоза из пшеничной соломы, выход 64,4 %	0	20	42	29	3990	180	181	75
	10	30	28	51	6430	322	402	115
	20	35	27	60	7300	429	426	123
	30	42	24	67	7900	471	441	124
	60	61	21	75	8300	489	453	131
Целлюлоза из рисовой соломы, выход 61,3 %	0	35	60	59	3190	27	188	69
	10	55	25	73	5240	128	276	110
	20	60	21	79	5330	229	354	123
	30	66	16	85	5850	403	377	115
Целлюлоза из соломы обычно- венного тростника, выход 58,2 %	0	14	37	19	2310	17	192	48
	10	18	35	24	2980	41	254	77
	20	23	31	35	3980	97	341	87
	30	39	21	59	5760	224	382	125
	60	62	19	76	6820	297	443	151
Целлюлоза из соломы сухогольного тростника, выход 51,6 %	0	16	42	19	1910	15	181	38
	20	23	39	31	3120	51	211	77
	30	33	39	47	4190	178	262	82
	60	45	30	65	5210	274	324	109
	70	59	29	81	6190	321	321	117

При сравнении бумагообразующих свойств этих двух видов целлюлозы следует отметить, что при использовании тростниковой целлюлозы получают бумагу с менее плотной структурой и сравнительно низкими показателями механической прочности, но с достаточно высокими показателями оптических свойств (гладкости, непрозрачности, чистоты поверхности). В композиции бумаги, предназначенной для печати, рекомендуют применять тростниковую целлюлозу при отсутствии древесной массы [166].

В источнике [33] сообщается, что иногда содержание соломенной или тростниковой целлюлозы в композициях бумаги доводят до 80 %, что ведет к технологическим трудностям, в основном при обезвоживании бумажного полотна на сетке и в прессах. Эти затруднения возникают уже при содержании в бумаге более 20 % соломенной или тростниковой целлюлозы. По мере увеличения в композициях бумаги содержания соломенной и тростниковой целлюлозы наблюдалась тенденция к налипанию на прессовые валы. Поэтому в таких случаях необходимо производить вылегчивание прессового вала. Изменение содержания указанных компонентов бумаги всего лишь на несколько процентов вызывает необходимость регулирования в сушильной части бумагоделательной машины степени натяжения бумажного полотна. Сравнение бумагообразующих свойств соломенной и тростниковой целлюлозы показало, что оба вида целлюлозы затрудняют процесс обезвоживания на сетке и в прессах. Однако тростниковая целлюлоза больше ухудшает обезвоживание на прессах, чем на сетке. Удержание наполнителя в бумаге выше, если в ней содержится тростниковая, а не соломенная целлюлоза.

Способность к обезвоживанию соломенной и тростниковой целлюлозы в значительной степени зависит от способа и режима варки. Целлюлоза, полученная моносulфитным методом, обладает лучшей водоотдачей по сравнению с целлюлозой, сваренной сульфатным методом.

Сопротивление бумаги разрыву при небольших добавках в композицию соломенной и тростниковой целлюлозы обычно возрастает за счет уплотнения структуры листа. При больших количествах этих полуфабрикатов в композиции бумаги сопротивление разрыву уменьшается за счет заметного снижения в этом случае средней длины волокон в бумаге. Установлена целесообразность использования соломенной целлюлозы в сочетании с моносulфитной полуцеллюлозой из древесины лиственных пород при изготовлении среднего слоя гофрированного картона.

Обычно соломенная и тростниковая целлюлозы имеют после отбеливания высокую степень белизны. Поэтому введение этих полуфабрикатов в композицию различных видов бумаги способствует повышению белизны бумаги. Однако стабильность белизны соломенной целлюлозы меньше, чем древесной, поэтому продолжительность хранения ее ограничена [166]; отмечается, что применение соломенной целлюлозы в композиции бумаги способствует равномерности массы 1 м² вырабатываемой бумаги, уменьшению пылимости, а также повышению показателей сопротивления выщипыванию, истиранию и увеличению гладкости бумаги.

Влияние свойств рассматриваемых полуфабрикатов на светопрозрачность бумаги сказывается в двух направлениях: с одной стороны, гладкая поверхность бумаги и сомкнутая структура листа из этих видов целлюлозы благоприятствуют показателю светопрозрачности, с другой, лист бумаги, изготовленный из коротких волокон, обладает большим количеством плоскостей отражения световых лучей, что ведет к уменьшению показателя светопрозрачности.

С учетом указанного в зависимости от композиции бумаги, качества используемого вида целлюлозы и технологии процессов производства бумаги может быть достигнуто преобладание влияния одного или другого фактора. В тех случаях, когда введение соломенной целлюлозы приводит к снижению светопрозрачности бумаги, отмечают, что на такой бумаге более отчетливо выделяется водяной знак.

Благодаря особенностям своего морфологического строения (короткие разнородные волокна) соломенная целлюлоза обеспечивает бумаге ровный просвет. Этот полуфабрикат успешно используют при выработке писчих видов бумаги, матричного картона и различных видов бумаги для печати. Особо пригодна соломенная целлюлоза для изготовления «звонкой» бумаги, например бумаги для почтовых открыток. По данным Ф. Вульча и К. Шуберта [166], при использовании в количестве 20...22 % соломенной целлюлозы, изготовленной по нейтрально-сульфитному способу, в композиции бумаги, предназначенной для печати (масса бумаги 50...80 г/м²), «звонкость» бумаги не наблюдалась и отмечалось повышение показателя ее мягкости. Авторы отмечают целесообразность ведения при этом раздельного размола соломенной и древесной видов целлюлозы.

Из-за низкой водоотдачи и повышенного влагосодержания в бумажном полотне, а также ввиду относительно малой длины и пластичности волокон бумажное полотно из соломенной или тростниковой целлюлозы отличается невысокой прочностью во влажном состоянии.

Большое количество гемицеллюлоз при одновременно высоких показателях неотмываемой зольности и адсорбционной способности волокон обеспечивает такой бумаге хорошую проклейку даже при минимальном расходе проклеивающих материалов. Этому способствует также плотная структура бумаги, изготавливаемой из указанных полуфабрикатов. Благодаря этой плотной структуре достигается хорошая удерживаемость не только проклеивающих материалов, но и наполнителей.

В табл. 3.6 представлены основные показатели прочности образцов из различных видов растительного сырья [33]. Влияние соломенной и тростниковой целлюлозы на показатели прочности вырабатываемой бумаги характеризуется, как правило, заметным уменьшением сопротивления бумаги излому и раздиранию, что объясняют в первую очередь малой длиной волокон. Причиной пониженной механической прочности бумаги и картона из соломенной целлюлозы является не столько короткое волокно, сколько недостаточное химическое и механическое воздействие на первичную стенку клеток волокон [166]. Обработкой при pH 9 размягчали или удаляли первичную стенку волокон пшеничной соломы, что позволило добиться хорошего фибриллирования волокон и получения бумаги с высоким сопротивлением продавливанию и высокой разрывной длиной (более 8000 м).

Таблица 3.6

Показатели прочности недревесных волокон

Вид волокна	Средняя прочность на разрыв, МПа	Удлинение при разрыве, %
Манильская пенька	945	2,8
Сизальская пенька	594	2,7
Рами	850...950	1,7
Лен	1100	1,8
Лен небеленый	780...900	2,8...3,3
Джут	870	3,0
Хлопок необработанный индийский	296	6,9
Хлопок необработанный американский	388	7,2
Хлопок необработанный египетский	612	7,6
Хлопок средний	449	5...12

Сопротивление бумаги разрыву при небольших добавках в композицию соломенной или тростниковой целлюлозы обычно возрастает за счет уплотнения структуры листа, уменьшения его пористости,

повышения плотности и получения при этом равномерного просвета бумаги. При больших количествах этих полуфабрикатов в композиции бумаги сопротивление разрыву уменьшается за счет заметного снижения в этом случае средней длины волокон в бумаге. Воздухопроницаемость бумаги при этом уменьшается.

По данным исследовательской работы, выполненной в университете штата Орегон (США), сочетание соломенной целлюлозы с сульфатной из древесины хвойных пород дает возможность получить волокнистый материал с более высокими показателями сопротивления разрыву при растяжении, продавливанию, излому и раздавливанию (гофра), чем у соответствующего материала, изготовленного из одной сульфатной целлюлозы. В связи с этим рекомендовано подобное сочетание соломенной и сульфатной видов целлюлозы применять в тех случаях, когда обычно применяют смесь целлюлозы из хвойной древесины с целлюлозой из древесины лиственных пород или опилок. Полученный высокий показатель сопротивления волокнистого материала раздавливанию свидетельствует о целесообразности использования соломенной целлюлозы, возможно, в сочетании с нейтрально-сульфитной полуцеллюлозой из древесины лиственных пород при изготовлении среднего слоя гофрированного картона [162].

По своему фракционному составу разные виды соломенной целлюлозы неоднородны и могут содержать до 40 % неволокнистых частиц и коротких волокон. Исследования [167] показали, что неволокнистая фракция оказывает неблагоприятное влияние на способность соломенной целлюлозы к обезвоживанию и на показатели механической прочности изготавливаемой бумаги. При этом показатели плотности и светопрозрачности бумаги не ухудшаются от присутствия в композиции неволокнистой фракции.

Как указывается в одной из американских работ [165], тростниковая целлюлоза сульфатной варки (14,2 % NaOH и 3,5 % Na₂S) по выходу и показателям механической прочности превосходит целлюлозу из рисовой соломы. Отмечено, что при варке тростниковой сечки можно увеличить плотность загрузки котла по сравнению с плотностью при варке соломенной сечки.

Выше были перечислены общие закономерности, наблюдаемые обычно в случае использования в композиции бумаги соломенной и тростниковой целлюлозы. Однако необходимо отметить, что в зависимости от режима варки и обработки указанных видов целлюлозы, их выраженного в процентах соотношения с древесной целлюлозой практически могут быть и отклонения от указанных закономерностей.

В табл. 3.7 показаны результаты испытаний свойств бумаги, полученной из тростниковой целлюлозы различной варки или из смеси ее с древесной сульфатной целлюлозой [166].

Таблица 3.7

Показатели физико-механических свойств бумаги,  
изготовленной из тростниковой и древесной видов целлюлозы

Варка тростниковой целлюлозы	Степень помола, °ШР	Композиция, %		Масса, г/м ²	Показатель прочности бумаги		
		Тростниковая целлюлоза	Древесная целлюлоза		П×0,098, МПа	F _{уд} ×9,8, Н	Число двойных перегибов
—	—	—	100	58	4,8	8,0	3104
Натронная	24,5	100	—5	69	2,0	5,5	166
		50	0	57	2,8	7,0	982
	30,5	100	—	68	2,6	7,3	464
		50	50	52	2,7	6,4	4115
	30,0	100	—	68	2,7	7,1	607
		50	50	61	3,4	6,6	6220
СФА	25,5	100	—	61	2,4	6,9	462
		50	50	57	4,0	6,8	2666
	24,0	100	—	70	3,0	7,2	614
		50	50	61	3,1	7,4	2768
СФА	28,5	100	—	70	2,8	7,1	447
		50	50	62	3,1	8,2	5047
НСФИ	31,5	100	—	55	2,0	4,8	414
		50	50	72	3,7	8,8	3074
НСФИ	28,0	100	—	66	2,1	6,6	227
		50	50	63	3,8	6,6	1545

Помимо отмеченных недостатков и достоинств использования соломы, стоит обратить внимание на следующие моменты. Как известно, зерновые культуры выращиваются на черноземных полях. Солома, образуемая при обмолачивании (прямом или ещё больше после предварительной косьбы зерновых культур), содержит загрязнения разного характера (органического и неорганического), что затрудняет процесс её дальнейшей переработки. Кроме того, в период дождей транспортировка соломы затруднена и требует специального транспорта. Требуются также огромные площадки для хранения скирд соломы.

Наблюдения показывают, что в целях снижения потерь зерна, возникающих при полегании зерновых культур (в результате проливных

дождей и ветра), все больше площадей засевают зерновым материалом, дающим низкорослые всходы с устойчивыми к полеганию стеблями. А это значит, что резко уменьшается количество соломы на гектаре посевной площади (в 3...4 раза) и соответственно снижается эффективность её использования. Например, на черноземах поля засевают низкорослой пшеницей высотой 250...300 мм. После прямого комбайнирования пшеницы разбросанные по полю стебли можно только сжечь, что часто и делают, поскольку они не транспортабельны.

Волокна хлопка успешно применяют для изготовления долговечных видов бумаги, фильтровальной, промокательной, нотной бумаги, основы для пергамента и для диазоскопии чертежной прозрачной, бумаги для хроматографического и электрофоретических анализов, электрохимической и др., а в небеленом виде – для стелечного картона, бумаги для каландровых валов, основы для фибры и толя.

В изученных литературных источниках информация приведена только по стеблям однолетних растений [25], [33], [167] – [168]. Информации о переработке плодовых оболочек с получением натронной ПЦ, пригодной для изготовления флютинга, не найдено.

В литературных источниках обнаружено достаточно много информации о бумагообразующих свойствах различных видов соломы (пшеничной, ржаной, рисовой, тростниковой, льняной, хлопковой), однако практически отсутствует информация о бумагообразующих свойствах рисовой шелухи и возможности использования данного вида сырья в целлюлозно-бумажной промышленности.

Целью настоящей работы являлся анализ возможности получения волокнистого полуфабриката из рисовой шелухи для использования его в композиции тарного картона. Для достижения цели исследования были определены следующие задачи:

- выбрать вид варки, подобрать оптимальные условия варочного процесса и горячего размола отходов производства риса с целью получения полуцеллюлозы (ПЦ) как полуфабриката высокого выхода для использования в композиции макулатурного флютинга;
- провести комплексное исследование бумагообразующих свойств полученных образцов полуцеллюлозы из рисовой шелухи;
- провести комплексную оценку свойств лабораторного флютинга на основе композиций в различном соотношении макулатуры марки МС-5Б и полуцеллюлозы из рисовой шелухи;
- оценить возможность использования полуфабриката из отходов производства риса в композиции макулатурного флютинга.

### 3.4. Обоснование технологических режимов получения ПЦ из отходов производства риса

На предварительном этапе работы была проведена варка рисовой шелухи по технологии получения ПЦ – короткая варка с последующим горячим размолотом в кислой и щелочной среде по условиям:

– натронная варка: гидромодуль (ГМ) = 5,0; конечная температура варки – 160 °С; продолжительность стоянки на конечной температуре – 60 мин; расход щелочи – 16 %; в качестве варочного раствора использовался 1 н. раствор NaOH (40 г/л);

– кислая варка: ГМ = 5,0; конечная температура варки – 160 °С; продолжительность стоянки на конечной температуре – 60 мин; в качестве варочной кислоты использовался 1 н. раствор HCl.

Установлено, что при варке в кислой среде сырье из рисовой шелухи стеклется, на ощупь представляет собой хрупкий материал, возможно, данный факт связан с высоким содержанием минеральных веществ, в частности соединений кремния, и высоким содержанием специфических экстрактивных веществ.

После проведения варки решали задачу подбора условий горячего размолот рисового волокна с целью получения полуфабриката для использования в композиции флютинга. Первый вариант размолот был проведен в ролле с концентрацией рисового волокна 1 %. На данном оборудовании размолот прошел некачественно, вследствие низкой концентрации массы. Было принято решение использовать в качестве размольного аппарата мельницу ЦРА.

В ЦРА произведен размолот со стандартной концентрацией 6 % в течение 5 мин. Полученная масса представляла собой суспензию, из которой невозможно было получить бумажный лист. Используя метод подбора, остановились на концентрациях массы 15 и 30 %. При размолоте массы в течение 5 мин с концентрацией суспензии 30 % произошел перемол. При концентрации массы 15 % получен полуфабрикат необходимого качества, который в дальнейшем использовали при составлении композиции с макулатурой марки МС-5Б для получения образцов лабораторного флютинга. В табл. 3.8, 3.9 представлены физико-механические показатели прочности и деформационные свойства образцов лабораторного флютинга. Образец 1 – это композиция 50/50 из макулатуры и шелухи, соответственно размолотой при концентрации 30 %; образец 2 – композиция 50/50 из макулатуры и шелухи, соответственно размолотой при концентрации 15 %.



Таблица 3.8

Физико-механические показатели лабораторного флютинга

Образец	Показатели прочности					
	L, М	П, кПа	SCT, кН/м	CMT, Н	CCT, кН/м	RCT, Н
Образец 1	1900	120	1,96	105	1,25	116
Образец 2	2200	135	1,90	100	1,18	137

Таблица 3.9

Технические характеристики лабораторных образцов

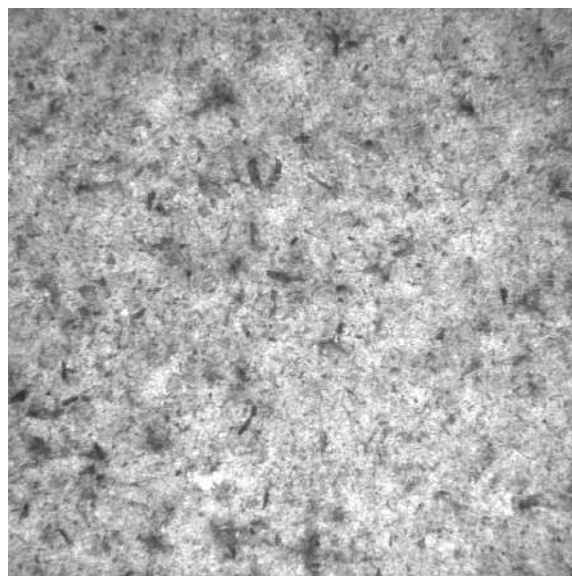
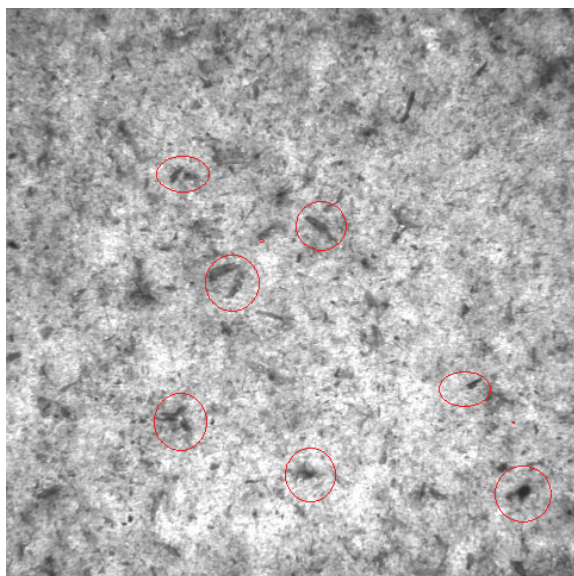
Образец	Характеристики образцов		Деформационные свойства			
	Плотность, г/м ³	δ, мкм	St, кН/м	TEA, Дж/м ²	σ _p , МПа	ε _p , %
Образец 1	126	258	317,5	19,7	8,51	1,11
Образец 2	117	296	333,5	23,54	10,7	1,39

Результаты эксперимента показали, что максимальным значением характеристики разрывной длины обладает образец лабораторного флютинга, полученный в композиции 50/50 из макулатуры и шелухи, размолотой при концентрации 15 %.

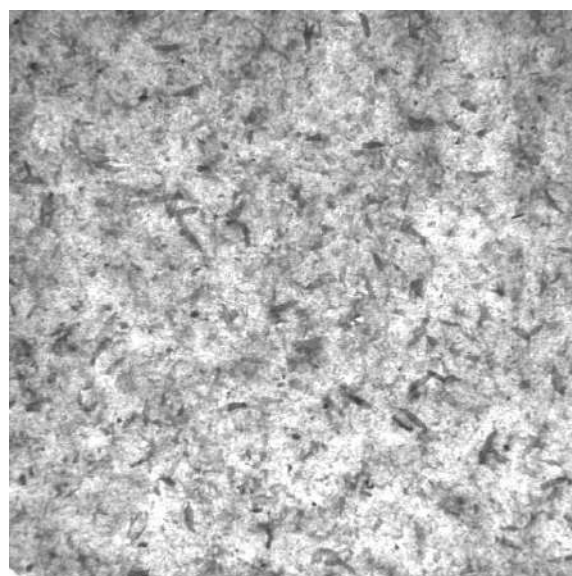
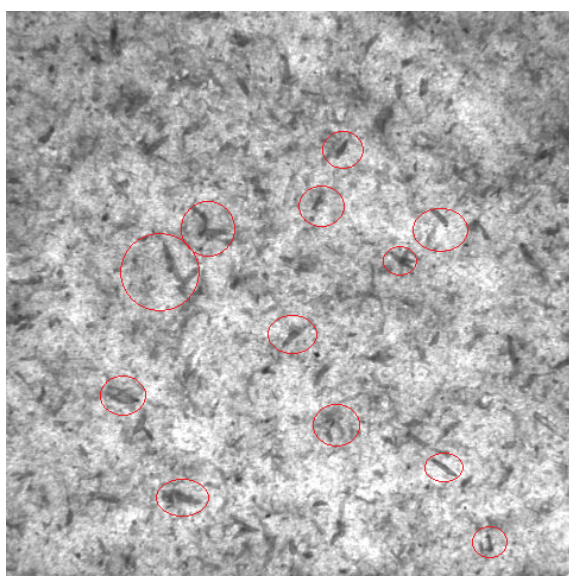
Кроме определения показателей качества лабораторного флютинга на основе композиции макулатуры марки МС-5Б и рисовой ПЦ, было принято решение исследовать просвет лабораторных образцов (рис. 3.1). Данные рисунка наглядно показывают, что натронная полуцеллюлоза из рисовой шелухи, полученная на предварительном этапе эксперимента, в композиции макулатурного флютинга создает неравномерность просвета – несепарированные пучки волокон рисовой шелухи будут являться в дальнейшем центрами активного развития микротрещин и возможно создадут затруднения при переработке на гофроагрегате.

Основной технологической задачей переработки данного сырья для использования его в качестве полуфабриката высокого выхода является подбор условий горячего размола, сортирование массы после размола и подбор условий вторичного размола.

На основании результатов предварительного эксперимента установлено, что для переработки рисовой шелухи с целью получения полуфабриката для флютинга предпочтительно использовать натронный способ варки по технологии полуцеллюлозы, концентрация массы при размоле после варки должна быть не менее 15 %.



*a*



*б*

Рис. 3.1. Просвет образцов лабораторного флютинга на основе композиции макулатуры марки МС-5Б и натронной рисовой ПЦ:

*a* – образец 1 – композиция 50/50 из макулатуры и шелухи соответственно, размолотой при концентрации 30 %; *б* – образец 2 – композиция 50/50 из макулатуры и шелухи соответственно, размолотой при концентрации 15 %

В табл. 3.10 приведены основные структурно-размерные характеристики волокон флютинга, полученного в лабораторных условиях.

На рис. 3.2 показано влияние концентрации массы при размоле на структурно-размерные характеристики волокон для изготовления образцов лабораторного флютинга на основе композиции макулатуры марки МС-5Б и натронной рисовой ПЦ.

Таблица 3.10

## Основные структурно-размерные характеристики волокон лабораторного флютинга

Состав композиции, %, макулатура/шелуха	Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм	Средний фактор формы, %	Грубость, мг	Средний угол излома	Число изломов на 1 мм	Число больших изломов на 1 мм	Число изломов на волокно	Средний индекс излома
Образец 1	1,106	27,1	91,0	165,4	46,3	0,278	0,058	0,256	0,665
Образец 2	0,719	18,0	60,8	100	31,8	0,187	0,044	0,169	0,455

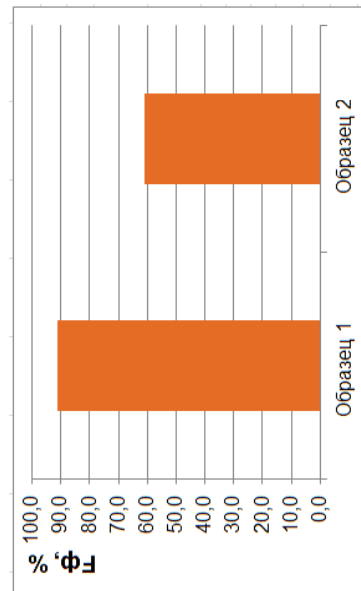
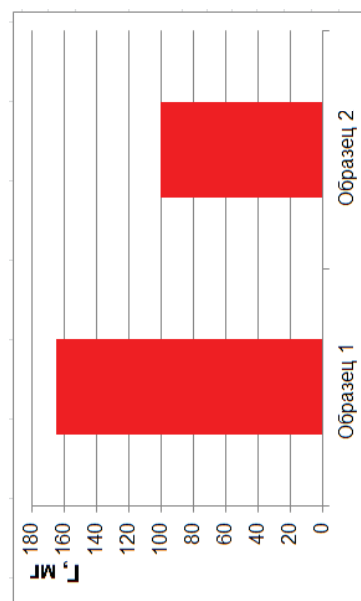
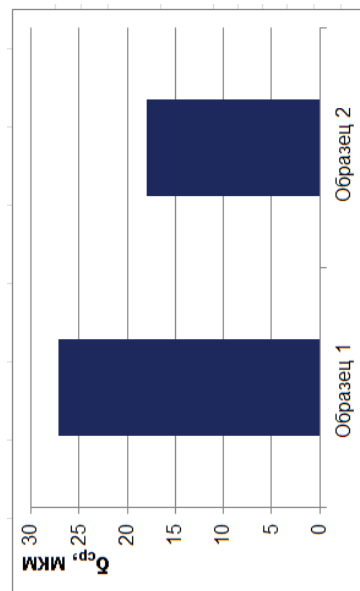
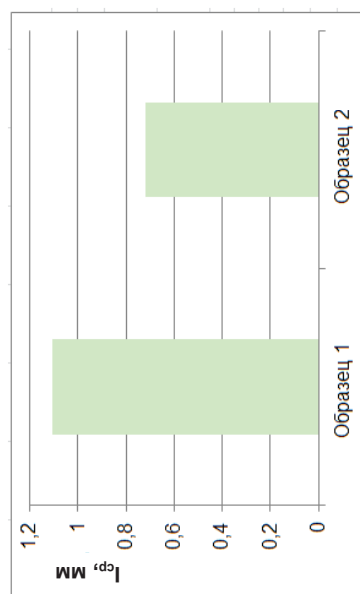


Рис. 3.2. Структурно-размерные характеристики волокон массы для изготовления образцов лабораторного флютинга на основе композиции макулатуры марки МС-5Б и натральной рисовой ПЦ: образец 1; образец 2

На рис. 3.3 представлен фракционный состав по длине волокна образцов лабораторного флютинга. В таблице и на рисунках образец 1 – это композиция 50/50 из макулатуры и шелухи, соответственно размолотой при концентрации 30 %; образец 2 – композиция 50/50 из макулатуры и шелухи, соответственно размолотой при концентрации 15 %.



Рис. 3.3. Фракционный состав по длине волокна образцов лабораторного флютинга

Как можно заметить из полученных результатов, образец 1 – композиция 50/50 из макулатуры и рисовой шелухи, соответственно размолотой при концентрации 30 %, содержит большее количество короткого волокна; образец 2 – композиция 50/50 из макулатуры и шелухи, соответственно размолотой при концентрации 15 %, содержит меньше короткого волокна. Можно сделать вывод о негативном влиянии высокой концентрации при размоле на показатели готовой продукции.

На следующем этапе эксперимента было исследовано влияние расхода активной щелочи при варке на выход и свойства ПЦ из рисовой шелухи. Условия натронной варки: конечная температура варки – 160 °С; продолжительность стоянки на конечной температуре – 60 мин; расход щелочи варьировался жидкостным модулем; в качестве варочного раствора использовался 1 н. раствор NaOH (40 г/л). Горячий размол проводили в специализированных стаканах ЦРА при концентрации массы 15 %; степень помола рисовой ПЦ – 26 °ШР. Результаты варки приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Влияние факторов натронной варки на выход ПЦ  
из рисовой шелухи

ГМ	Расход щелочи, %	Число каппа	Выход ПЦ, %	Содержание сухих веществ в отработанном щелоке, %
6	24	107,8	76,7	12,24
8	32	100,5	75,9	11,74
10	40	99,0	73,8	12,53

На рис. 3.4 и в табл. 3.12, 3.13 представлены характеристики качества образцов лабораторного флютинга на основе композиции по волокну – макулатура марки МС-5Б и рисовая ПЦ – 50:50. Макулатурное сырье после предварительного замачивания в течение 40 мин размалывалось в мельнице PFI до степени помола 24 °ШР при концентрации массы 10 %, количество оборотов – 500.

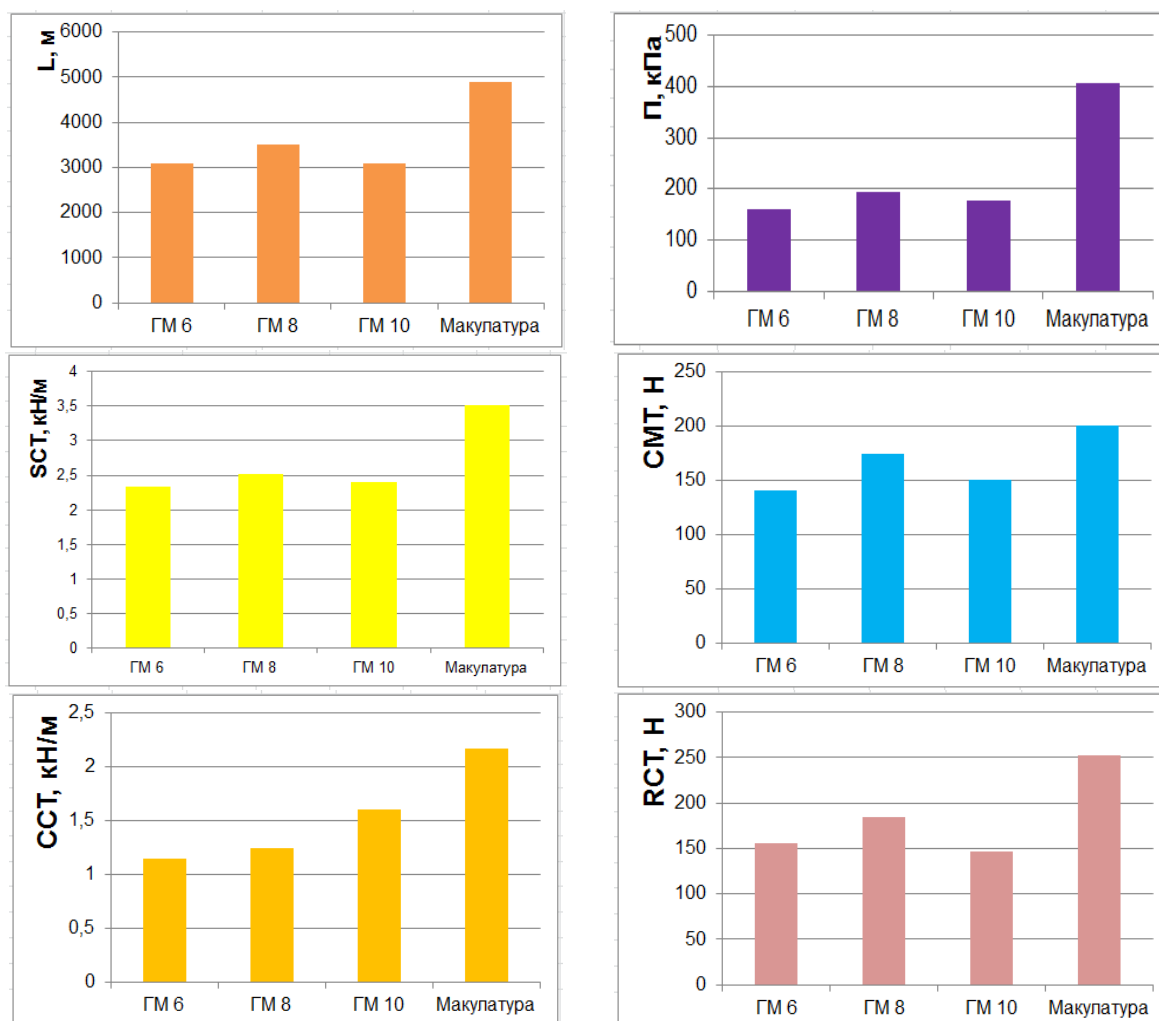


Рис. 3.4. Влияние факторов натронной варки (расхода щелочи и ГМ) на показатели прочности лабораторных образцов флютинга на основе композиции макулатуры марки МС-5Б и рисовой ПЦ

Таблица 3.12

Влияние факторов натронной варки на показатели механической прочности лабораторного флютинга на основе композиции макулатуры марки МС-5Б и рисовой ПЦ

Образец	Характеристики образцов		Показатели прочности					
	Плотность, г/м ²	δ, мкм	L, м	П, кПа	SCT, кН/м	СМТ, Н	ССТ, кН/м	RCT, Н
ГМ 6	125	238	3100	160	2,33	141	1,15	156
ГМ 8	122	227	3500	195	2,52	175	1,24	184
ГМ 10	130	212	3100	177	2,40	151	1,60	146
Макулатура	128	215	4900	406	3,52	201	2,17	252

Таблица 3.13

Влияние факторов натронной варки (расхода щелочи и ГМ) на деформационные показатели лабораторных образцов флютинга на основе композиции макулатуры марки МС-5Б и рисовой ПЦ

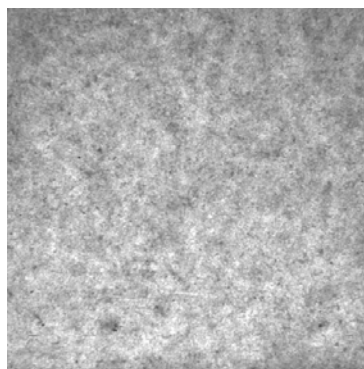
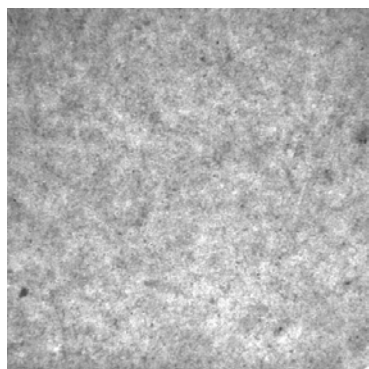
ГМ варки	Расход щелочи, %	Характеристики образцов		Деформационные свойства			
		Плотность, г/м ²	δ, мкм	St, кН/м	TEA ₂ , Дж/м ²	σ _p , МПа	ε _p , %
ГМ 6	24	125	238	429,3	41,35	16,92	1,63
ГМ 8	32	122	227	444,1	52,95	19,72	1,86
ГМ 10	40	130	212	447,4	41,35	17,04	1,57
Макулатура	—	128	215	615,4	79,9	30,68	1,92

Результаты, представленные в табл. 3.12 и 3.13, отражают показатели прочности и деформативности образцов рисовой натронной полуцеллюлозы, полученной при варке с разными расходом щелочи и гидромодулем.

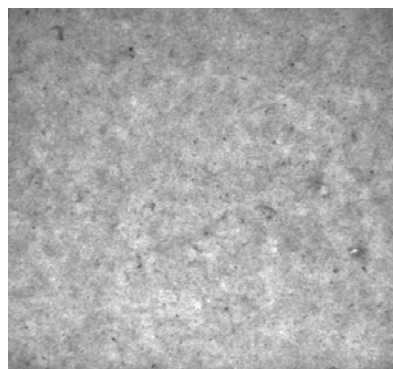
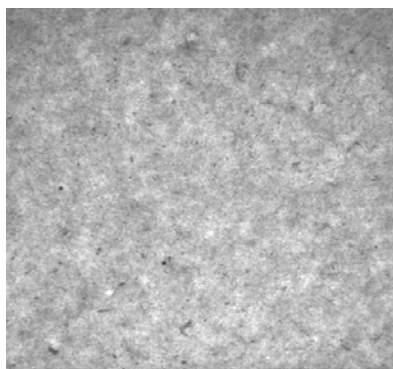
На рис. 3.5 представлен просвет образцов лабораторного флютинга на основе рисовой ПЦ и макулатуры марки МС-5Б в соотношении 50:50, рисовая ПЦ получена с различными гидромодулем и расходом щелочи. Наибольшая равномерность просвета наблюдается на образцах, полученных на основе ПЦ при ГМ 8 и расходе щелочи 32 %, а также при ГМ 10 при расходе щелочи 40 %.

Из данных рис. 3.5 и 3.6 наглядно видно, что образец, полученный при ГМ 8 с расходом щелочи 32 %, имеет повышенные характеристики прочности, следовательно, при проведении дельнейшего эксперимента и составлении композиций с макулатурой марки МС-5Б и натронной ПЦ из рисовой шелухи использовали ГМ 8, а расход щелочи сократили до 20 % с целью экономии химикатов.

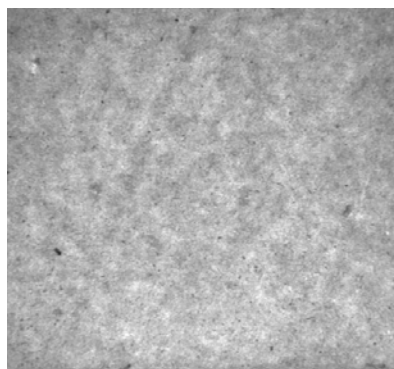
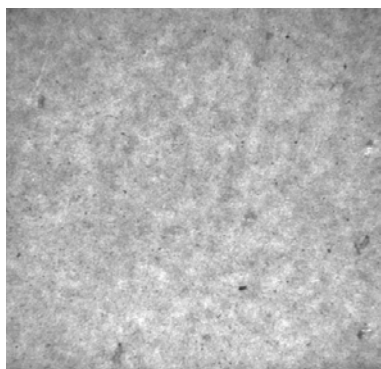




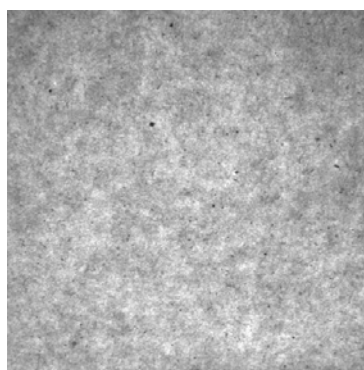
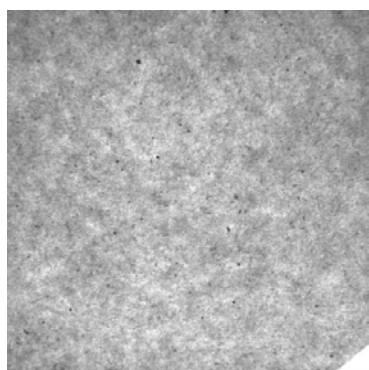
ГМ 6, расход щелочи 24 %



ГМ 8, расход щелочи 32 %



ГМ 10, расход щелочи 40 %



Макулатурный образец

Рис. 3.5. Влияние основных факторов варки на просвет образцов лабораторного флютинга на основе композиции макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ из рисовой шелухи

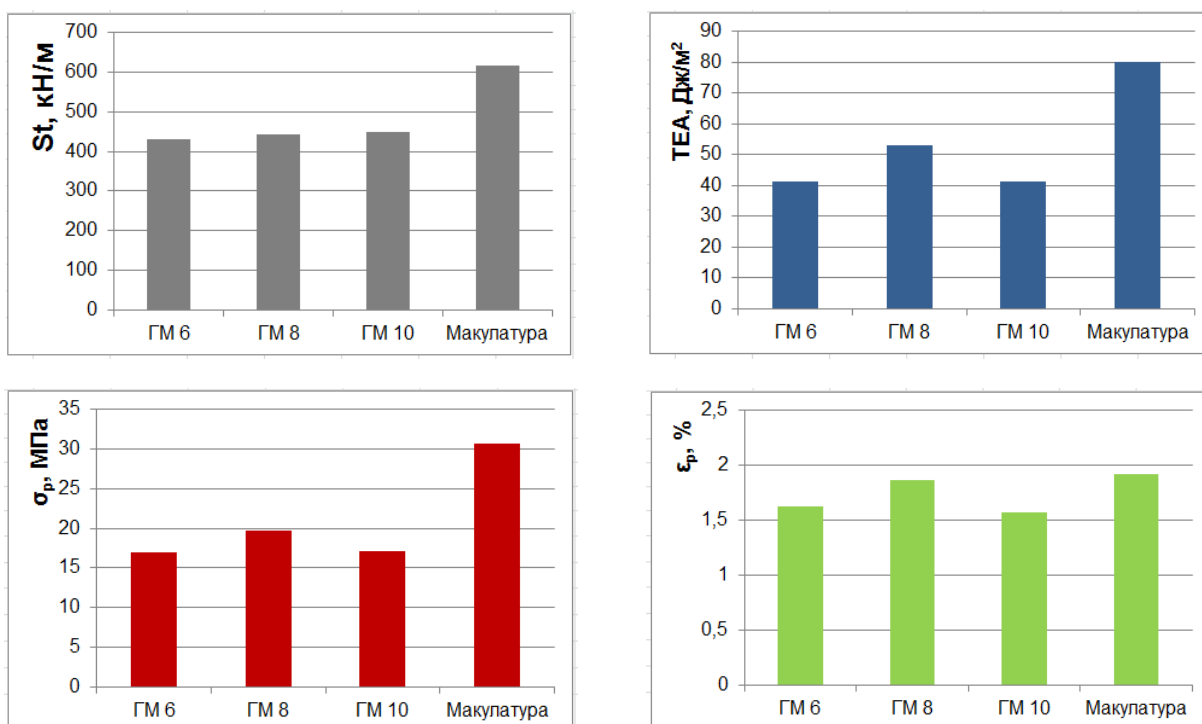


Рис. 3.6. Влияние факторов натронной варки (расхода щелочи и ГМ) на показатели деформативности лабораторных образцов флютинга на основе композиции макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ из рисовой шелухи

На основании проведенного эксперимента были выбраны основные параметры режима варки рисовой шелухи: натронная варка, ГМ варки 8,0:1,0; расход щелочи 20 %; конечная температура – 160 °С; продолжительность стоянки на конечной температуре 60 мин, отделение щелока с последующим размолотом в течение 5 мин при концентрации 15 %.

### 3.5. Исследование бумагообразующих свойств натронной ПЦ из рисовой шелухи

Как было сказано выше, основными свойствами, характеризующими полуфабрикат, являются его бумагообразующие свойства, которые и определяют в дальнейшем основные показатели качества готовой продукции. На следующем этапе работы стояла задача провести комплексное исследование бумагообразующих свойств натронной ПЦ из рисовой шелухи. В связи со специфическими свойствами рисовой ПЦ и невозможностью испытаний образцов чистой рисовой натронной ПЦ было принято решение провести исследование образцов флютинга на основе композиции натронной рисовой ПЦ и макулатуры



марки МС-5Б в соотношении 50:50 (рис. 3.7). Результаты представлены в табл. 3.14.

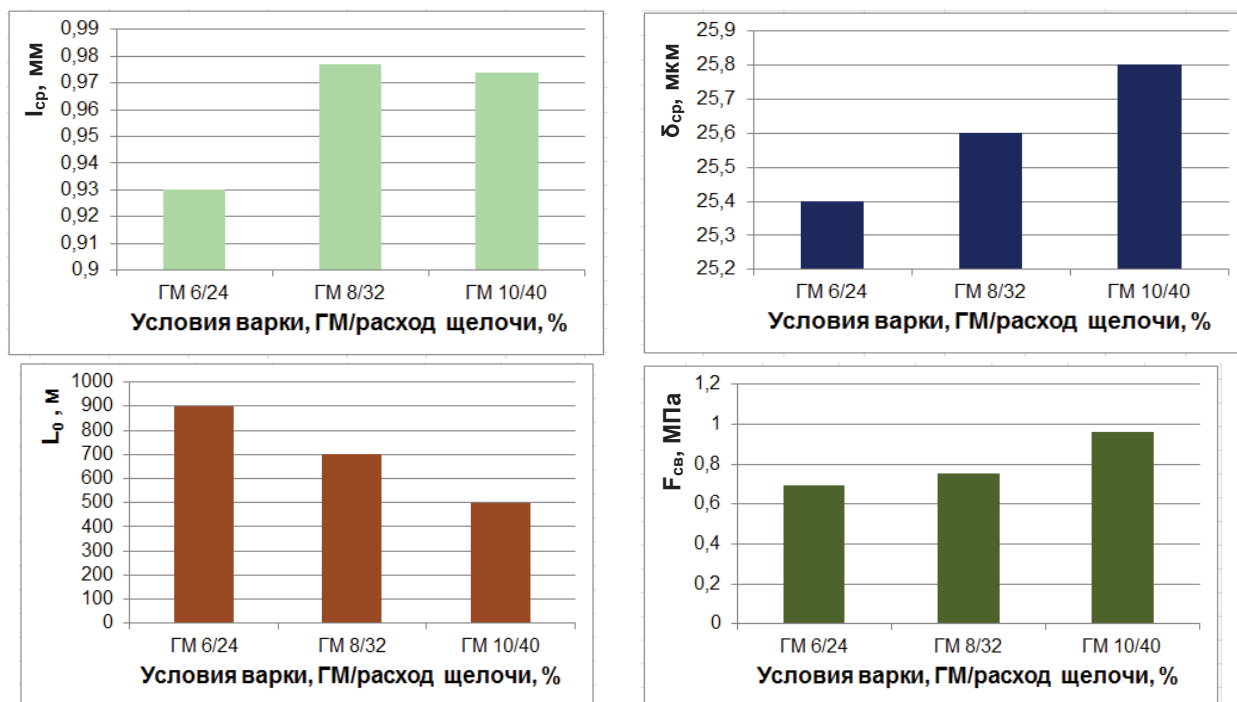


Рис. 3.7. Влияние различных условий варки на бумагообразующие свойства натронной ПЦ из рисовой шелухи

Таблица 3.14

Влияние расхода щелочи и ГМ варки на бумагообразующие свойства натронной ПЦ из рисовой шелухи

Условия варки ГМ/расход щелочи, %	$I_{cp}$ , мм	$\delta_{cp}$ , мкм	$L_0$ , м	$F_{св}$ , МПа
ГМ 6/24	0,930	25,4	900	0,694
ГМ 8/32	0,977	25,6	700	0,753
ГМ 10/40	0,974	25,8	500	0,959

Установлено, что условия варки влияют на бумагообразующие свойства, при этом оптимальными условиями для получения натронной ПЦ из рисовой шелухи являются ГМ 8 при расходе щелочи 32 %.

На рис. 3.8 представлены микрофотографии волокон натронной ПЦ из рисовой шелухи, полученной при разных гидромодулях и расходах щелочи. Натронная полуцеллюлоза из рисовой шелухи отличается многообразием анатомических элементов. Встречаются волокна средней длины с заостренными концами, волокна, отличающиеся зубчатой поверхностью и меньшей длиной, также не полностью

размолотые частички рисовой шелухи, что свидетельствует о том, что размол натронной ПЦ из рисовой шелухи проходит неравномерно. Данные анатомические элементы в свою очередь характеризуются многообразием форм, размеров и различными структурными особенностями ПЦ.

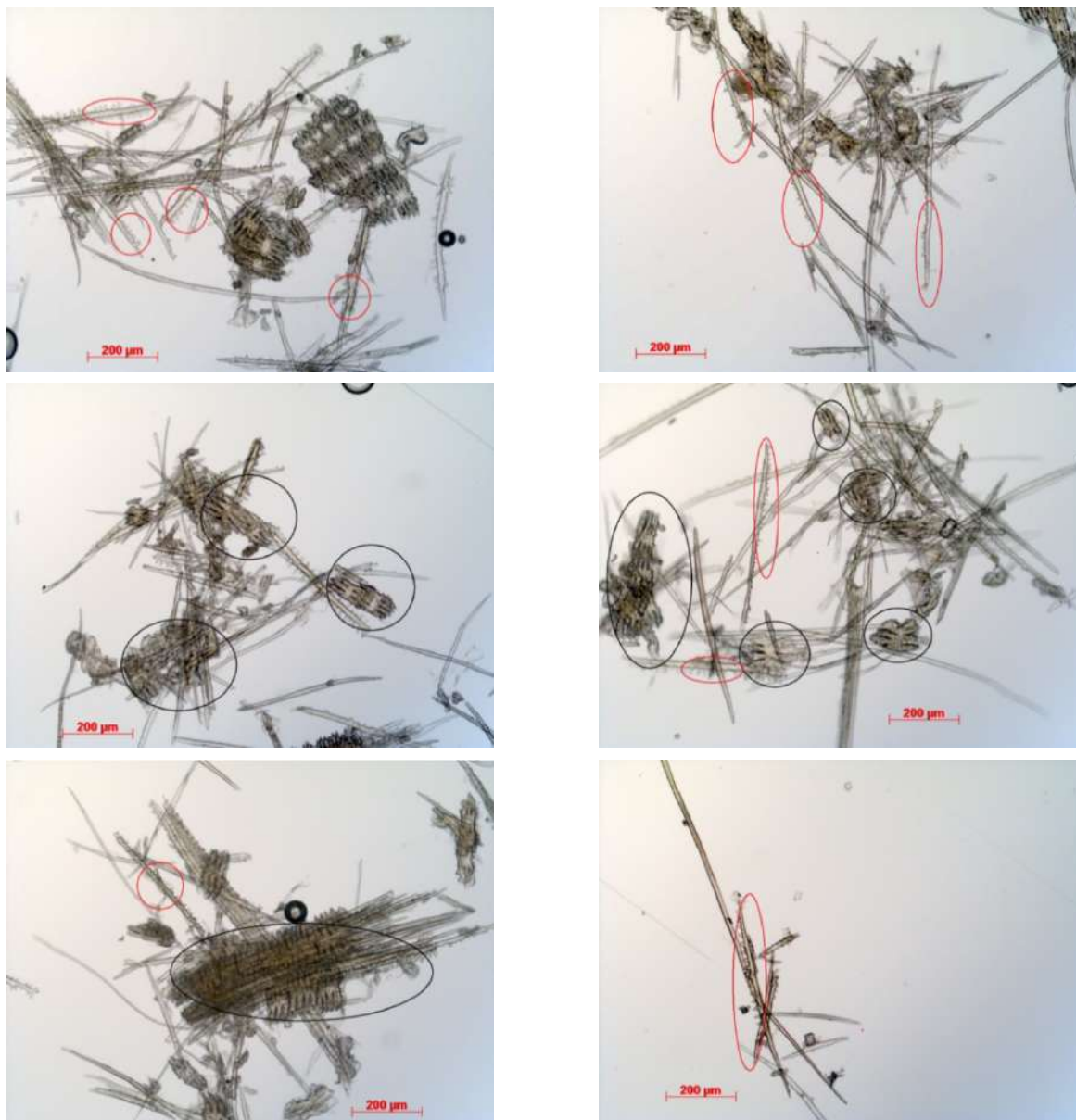


Рис. 3.8. Микрофотографии натронной ПЦ из рисовой шелухи

В табл. 3.15 и на рис. 3.9 представлено влияние факторов варки на структурно-размерные характеристики волокон натронной ПЦ из рисовой шелухи. Установлено, что наилучшими показателями обладает образец при составлении композиции 50:50 макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ, полученный при ГМ 8 и расходе щелочи 32 %.

Таблица 3.15

Основные структурно-размерные характеристики волокон натронной ПЩ из рисовой шелухи

Состав композиции, %, макулатура/шелуха	Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм	Средний фактор формы, %	Грубость, мг	Средний угол излома	Число изломов на 1 мм	Число больших изломов на 1 мм	Число изломов на волокно	Средний индекс излома
ГМ 6/32	0,930	25,4	90,4	125,7	48,5	0,256	0,061	0,306	0,860
ГМ 8/32	0,977	25,6	92,0	178,0	46,2	0,333	0,052	0,219	0,614
ГМ 10/40	0,974	25,8	91,6	143,7	46,4	0,297	0,063	0,253	0,715

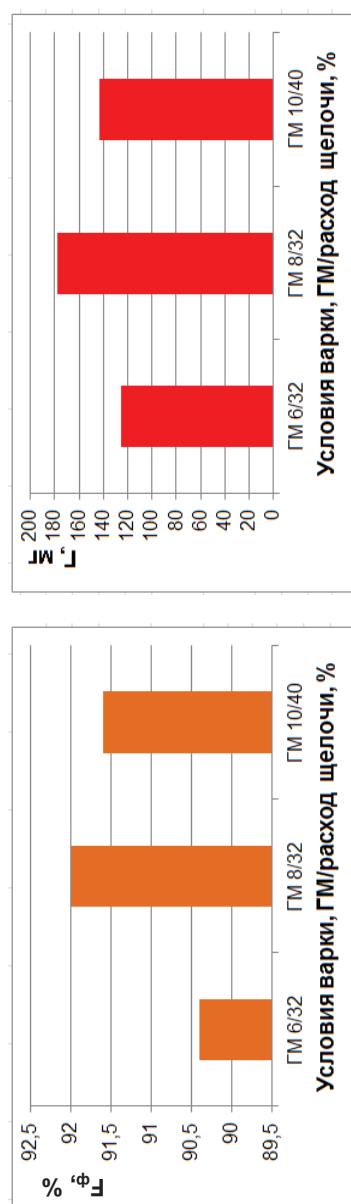
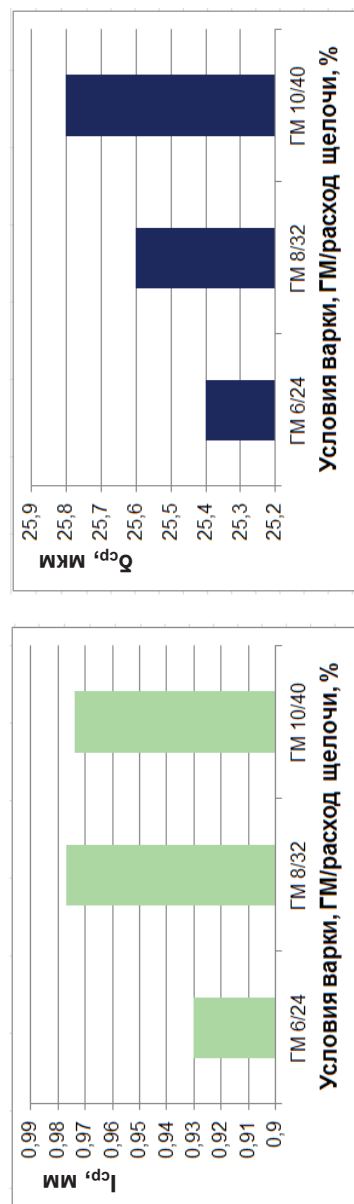


Рис. 3.9. Влияние факторов варки на структурно-размерные характеристики волокон натронной ПЩ из рисовой шелухи

На рис. 3.10 показан фракционный состав массы по длине волокна в композиции 50:50 макулатуры марки МС-Б и натронной ПЦ для получения образцов макулатурного флютинга. При увеличении гидромодуля и расхода щелочи происходит уменьшение доли короткого волокна, что свидетельствует о лучшем удалении лигнина из рисовой шелухи, что приводит к повышению показателей прочности и деформативности.

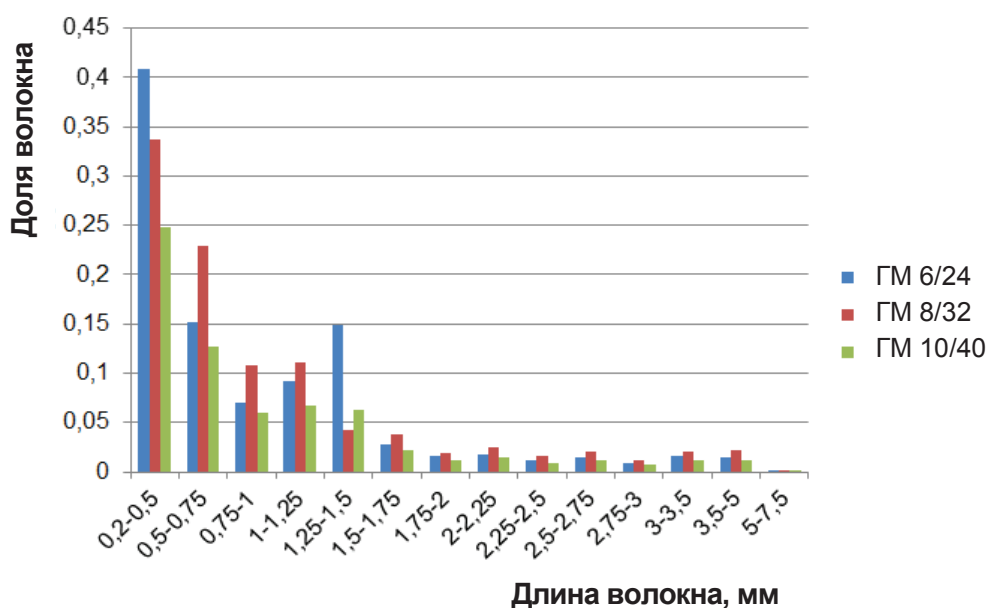


Рис. 3.10. Фракционный состав по длине волокна в композиции 50/50 макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ при разных гидромодуле и расходе щелочи

### 3.6. Исследование свойств лабораторного флютинга на основе композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ из рисовой шелухи

На этом этапе исследований задачей являлось изучение свойств лабораторного флютинга на основе композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ из рисовой шелухи в различном соотношении.

Основные условия получения натронной ПЦ (РНПЦ) из рисовой шелухи: в качестве варочного раствора использовали 1 н. раствор NaOH (40 г/л); конечная температура натронной варки – 160 °С; продолжительность стоянки на конечной температуре – 60 мин; ГМ 5; расход щелочи – 16 %; горячий размол ПЦ из рисовой шелухи проводили в специализированных стаканах ЦРА при концентрации массы 15 %, степень помола рисовой ПЦ – 36°ШР. Макулатурное сырье

(марка МС-5Б) после предварительного замачивания в течение 40 мин размалывалось в мельнице РФИ до степени помола 24 °ШР при концентрации массы 10 %, количество оборотов – 500. Композиция лабораторного флютинга составлялась перед отливом в различном соотношении.

Основные фундаментальные свойства массы различных композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной рисовой ПЦ представлены на рис. 3.11 и в табл. 3.16.

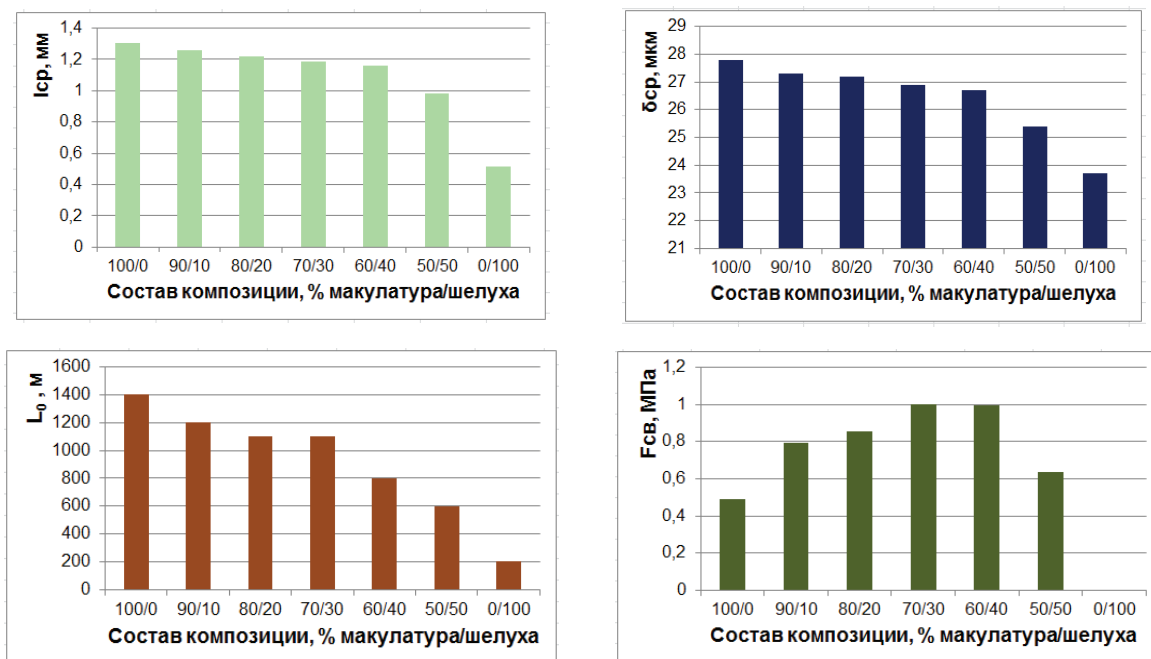


Рис. 3.11. Отражение фундаментальных свойств композиций макулатурного сырья и натронной ПЦ из отходов производства риса

Таблица 3.16

Фундаментальные свойства лабораторного флютинга на основе композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ из рисовой шелухи

Состав композиции, %, макулатура/ РНПЦ	$l_{cp}$ , мм	$\delta_{cp}$ , мкм	$L_0$ , м	$F_{св}$ , МПа
100/0	1,307	27,8	1400	0,489
90/10	1,256	27,3	1200	0,795
80/20	1,219	27,2	1100	0,855
70/30	1,186	26,9	1100	1,002
60/40	1,159	26,7	800	0,998
50/50	0,984	25,4	600	0,635
0/100	0,515	23,7	200	Не определяется

В табл. 3.17 и 3.18 приведены основные показатели прочности лабораторного флютинга на основе композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ из рисовой шелухи. На основании представленных данных установлено, что при добавлении в макулатуру небольшого количества натронной целлюлозы (90/10) наблюдается небольшое увеличение прочностных и деформативных свойств. При дальнейшем добавлении рисового волокна в макулатуру показатели прочности и деформативности снижаются.

Таблица 3.17

Показатели механической прочности лабораторных образцов флютинга на основе композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ из рисовой шелухи

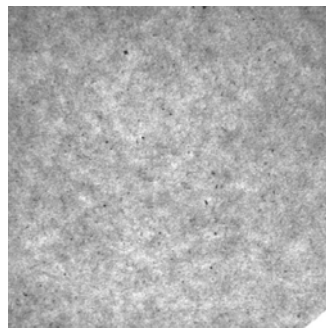
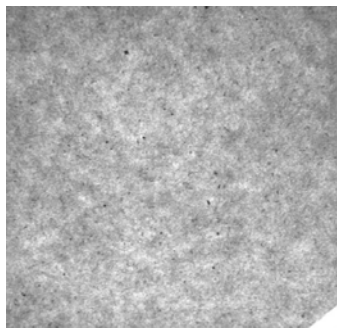
Состав композиции, %, макулатура/шелуха	Свойства образцов		Показатели прочности					K _{обб10} , г/м ²
	ρ, г/м ³	δ, мкм	П, кПа	SCT, кН/м	CMT, Н	CCT, кН/м	RCT, Н	
100/0	129	205	406	3,5	201	2,17	252	110,6
90/10	130	210	400	3,5	194	2,24	242	101,9
80/20	131	212	361	3,2	173	2,16	214	103,6
70/30	130	220	338	3,3	143	1,82	260	107,5
60/40	132	228	308	2,9	187	2,00	241	102,2
50/50	124	255	116	1,9	110	1,12	132	98,6
0/100	126	262	70	1,4	84	0,84	90	-

Таблица 3.18

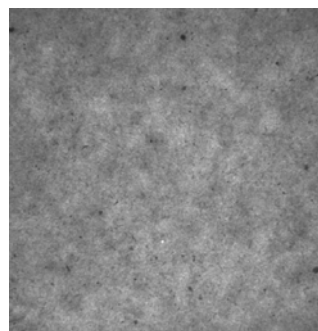
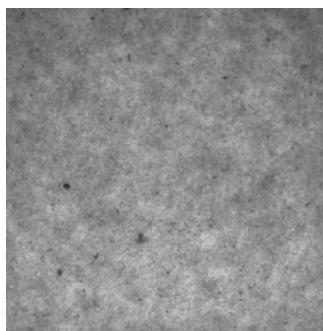
Деформационные свойства лабораторных образцов флютинга на основе композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ из рисовой шелухи (плотность и толщина образцов соответствуют приведенным в табл. 3.17)

Деформационные свойства образцов				
L, м	St, кН/м	TEA, Дж/м ²	σ _p , МПа	ε _p , %
5100	598,8	105,1	33,15	2,35
5200	623,2	110,37	33,52	2,39
4500	560,5	92,58	28,49	2,31
3400	447,4	65,78	19,28	2,17
4200	541,1	79,79	24,76	2,15
1900	295,9	18,82	9,36	1,27
1300	230,5	10,2	6,61	1,02

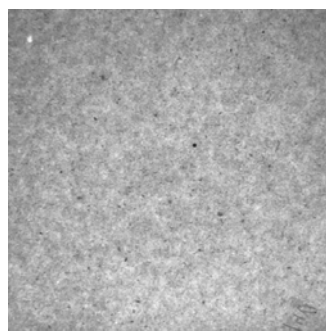
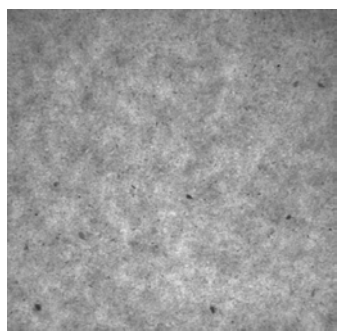
На рис. 3.12 и 3.13 показаны просветы образцов лабораторного флютинга на основе различных композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной рисовой ПЦ.



Макулатура марки МС-5Б



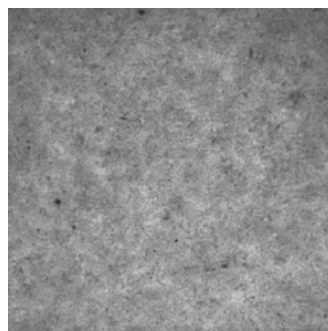
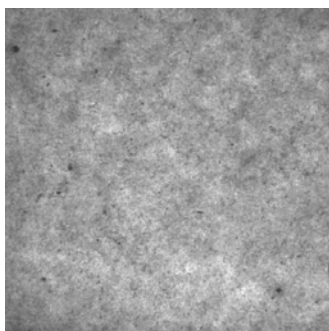
Композиция из 90 % макулатуры марки МС-5Б  
и 10 % натронной ПЦ из рисовой шелухи



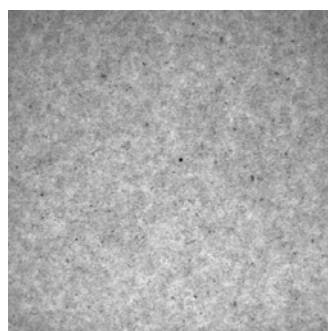
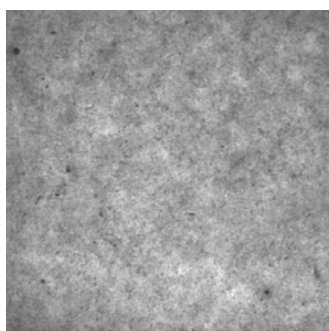
Композиция из 80 % макулатуры марки МС-5Б  
и 20 % натронной ПЦ из рисовой шелухи

Рис. 3.12. Просвет образцов лабораторного флютинга  
на основе различных композиций  
макулатуры марки МС-5Б и натронной рисовой ПЦ

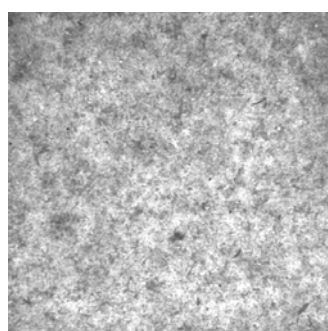
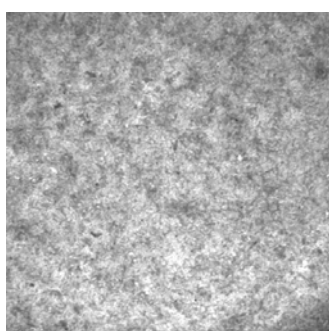




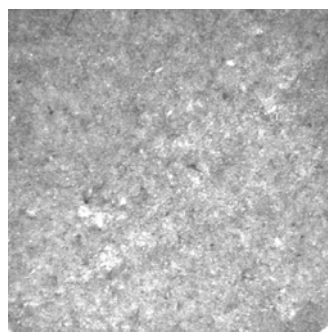
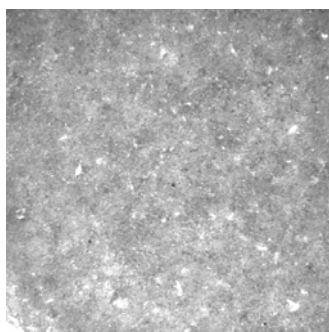
Композиция из 70 % макулатуры марки МС-5Б  
и 30 % натронной ПЦ из рисовой шелухи



Композиция из 60 % макулатуры марки МС-5Б  
и 40 % натронной ПЦ из рисовой шелухи



Композиция из 50 % макулатуры марки МС-5Б  
и 50 % натронной ПЦ из рисовой шелухи



100 %-ная натронная ПЦ из рисовой шелухи

Рис. 3.13. Просвет образцов лабораторного флютинга  
на основе различных композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной рисовой ПЦ



На рисунках видно, что при повышении содержания рисовой шелухи в композиции лабораторного флютинга наблюдается более равномерная структура. Это говорит о том, что относительно короткие волокна рисовой шелухи позволяют получить более плотную структуру, за счет чего просвет становится более равномерным, но уже при композиции 50:50 равномерность просвета снижается.

На рис. 3.14 представлен фракционный состав по длине волокна на основе различных композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ. Рисовая полуцеллюлоза содержит большое количество короткого волокна, а длинное волокно вообще отсутствует.

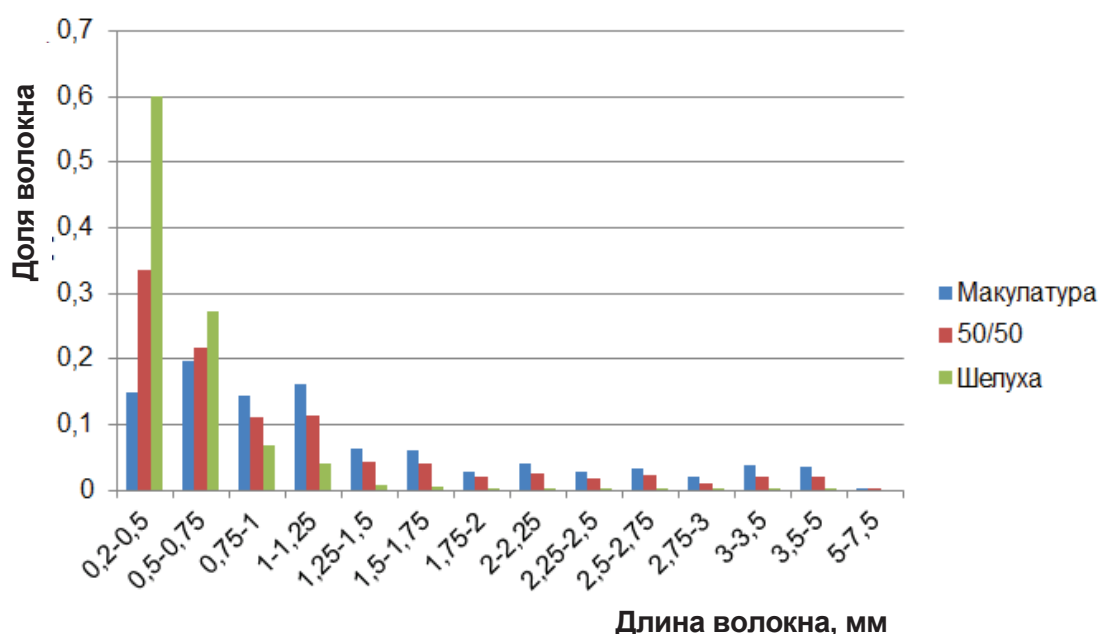


Рис. 3.14. Фракционный состав по длине волокна на основе различных композиций макулатуры марки МС-5Б и натронной ПЦ

В табл. 3.19 и на рис. 3.15 представлены структурно-размерные характеристики композиций для изготовления образцов лабораторного флютинга на основе композиции макулатуры марки МС-5Б и рисовой натронной ПЦ. Видна следующая тенденция: при увеличении количества рисового полуфабриката средние длина и ширина волокон уменьшаются.

Таблица 3.19

Основные структурно-размерные характеристики волокон массы  
для изготовления образцов лабораторного флютинга на основе композиции макулатуры  
марки МС-5Б и рисовой ПЩ

Состав композиции, %, макулатура/ шелуха	Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм	Средний фактор формы, %	Грубость, мг	Средний угол излома	Число изломов на 1 мм	Число больших изломов на 1 мм	Число изломов на волокно	Средний индекс излома
100/0	1,307	27,8	90,6	125,7	47,9	0,319	0,074	0,323	0,784
90/10	1,256	27,3	90,9	125,9	47,2	0,265	0,057	0,262	0,646
80/20	1,219	27,2	90,9	123,0	47,8	0,319	0,075	0,307	0,782
70/30	1,186	26,9	91,1	127,6	47,4	0,209	0,063	0,271	0,742
60/40	1,159	26,7	91,3	135,5	47,1	0,288	0,064	0,270	0,697
50/50	0,984	25,4	92,0	187,4	47,1	0,315	0,073	0,273	0,765
0/100	0,515	23,7	93,2	211,8	38,7	0,150	0,061	0,306	0,860

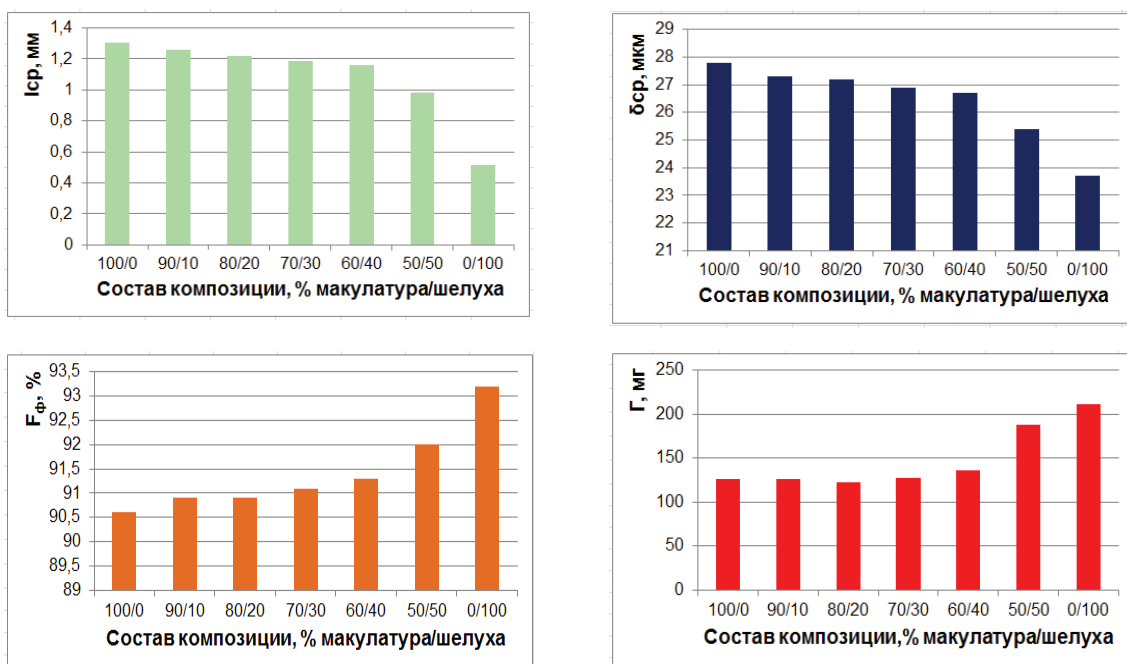


Рис. 3.15. Структурно-размерные характеристики композиций для изготовления образцов лабораторного флутинга на основе макулатуры марки МС-5Б и рисовой натронной ПЦ

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

1) наиболее приемлемы параметры режима варки рисовой шелухи: натронная варка, ГМ варки 8,0:1,0, расход щелочи 20 % по а.с.в., конечная температура 160 °С, продолжительность стоянки на конечной температуре 60 мин, размол с последующим отделением щелока в течение 5 мин при концентрации 15 %;

2) наилучшими бумагообразующими свойствами обладает образец, полученный при ГМ 8 и расходе щелочи 32 %; с целью экономии химикатов расход предложили сократить до 20 %;

3) при увеличении процентного содержания в композиции ПЦ из рисовой шелухи бумагообразующие свойства флутинга ухудшаются. Поэтому рекомендовано добавлять ПЦ из рисовой шелухи в макулатуру не более 20 %.

#### **4. Материалы из базальтовых и стеклянных волокон**

Нетканые материалы из минеральных волокон представляют собой волокнистый слой, который сформирован из химически связанных, случайно распределенных волокон.

Объектом исследования являлись нетканые материалы, получаемые по бумажным технологиям, т.е. на бумагоделательной машине (БДМ). Сырье для этих материалов – штапельные стеклянные или базальтовые волокна, получаемые методом разрыва нитей основы потоком газа высокого давления. Наибольшее распространение получили стеклянные волокна [168]. Стратегическая важность стекловолокна объясняется многофункциональностью его применения, широким перечнем отраслей народного хозяйства и оборонно-промышленного комплекса, где используются стекловолокно и продукция из него. Стекловолокно является основным компонентом композиционных материалов, которые относят к «Критическим технологиям Российской Федерации» (согласно перечню, утвержденному Президентом РФ 7 июля 2011 г. № 899) [169].

К наиболее крупным ассортиментным группами нетканых материалов относятся геотекстильные и агротекстильные полотна – основы под полимерные покрытия для линолеума, клеенки, мягкой кровли, обоев, слоистых пластиков, матов для тепло- и звукоизоляции (строительные, для баллаستировки трубопроводов, автомобильные). Произведенные на бумагоделательных машинах нетканые материалы дешёвы. Их широко используют как фильтровальные, сепарационные, бортовочные и прокладочные материалы, а также изделия специального назначения. Например, фильтровальные изделия занимают в России до 3 % рынка нетканых материалов. По итогам 2014 г. было произведено 2,57 млрд м² нетканых материалов (по данным Российского Союза предпринимателей текстильной и легкой промышленности). Для фильтрации в России было использовано почти 20 млн м² нетканых материалов [170]. Из них, по оценкам экспертов, доля импорта превысила 90 %. При этом сегмент фильтровальной бумаги для производства воздушных фильтров занимает второе место в объеме импорта. Объем рынка фильтровальной бумаги для производства воздушных фильтров будет увеличиваться, поскольку растет спрос на фильтровальную бумагу в химической, оборонной и других отраслях промышленности [170], [171].

#### 4.1. Нетканые бумажные материалы. Область применения

В мировой практике хорошо известны технологии изготовления фильтровальных и сепарационных материалов из стеклянных волокон. В этом сегменте российский рынок в основном представлен зарубежными компаниями-производителями, специализирующимися на нетканых бумажных технологиях получения материалов.

Широкий ассортимент этих материалов фильтровального и сепарационного назначения условно делят на группы, представленные на рис. 4.1 [172], [173].



Рис. 4.1. Области использования нетканых бумажных материалов

Сепарационные кислотостойкие нетканые материалы из стекловолокна производят крупные мировые компании, такие, как Hollingsworth&Vose, Ahlstrom-Munksjö и др. Применяют такие материалы в аккумуляторах, источниках питания, а также в электрохимических ячейках газоанализаторов (рис. 4.2). При этом значительная часть кислотостойких сепарационных материалов представляет собой маты с объемной плотностью  $200 \dots 400 \text{ г/м}^2$ . Кислотостойкие бумаги, получаемые на БДМ, традиционно характеризуются невысокой массой ( $30 \dots 60 \text{ г/м}^2$ ).

В российской базе патентов зарегистрировано большое количество авторских свидетельств по сепараторным бумагам, как кислотостойким, так и для щелочных аккумуляторов из асбестовых, хризотил-асбестовых волокон, а также штапельных волокон диоксида циркония [174], [175]. В России сепараторную бумагу для химических источников тока производят на ОАО «Марбум» под маркой БАХИТ-60, в качестве волокнистого сырья используют асбестовые волокна [176]. Данный вид продукции не подлежит экспорту, так как изделия из асбестовых волокон запрещены для использования в странах ЕС.



Рис. 4.2. Сепараторная кислотостойкая бумага

Ведущие мировые производители производят современные сепараторные бумаги из стеклянных штапельных волокон как скрепленных химическими связующими, так и непроклеенные.

Требования к кислотостойкой бумаге из стекловолокна, представленные в табл. 4.1, сформулированы российским производителем электрохимических ячеек совместно с разработчиками материала [177], [178].

Сепарационные материалы для кондиционирования воздуха изготавливают из стеклянных и базальтовых штапельных волокон. Эти материалы имеют следующие преимущества по сравнению с бумагами из растительных и синтетических волокон: биостойкость (бумага из минеральных волокон не способствует размножению бактерий), повышенная влагоемкость, энергосбережение, испарительное охлаждение — естественный способ кондиционирования воздуха, не требующий применения дополнительных охлаждающих сред, таких, как фреон.

Аппараты испарительного типа широко распространены, однако не многие производители таких устройств используют минерально-волокнистые сепараторы. Это обусловлено сложностью их получения и высокой стоимостью подобного вида бумаг. Описание устройств

и принципа работы кондиционеров косвенно-испарительного типа подробно дано в работах [179] – [181]. Сегодня есть опыт использования как промышленных кондиционеров производительностью более 10000 м³/ч, так и персональных, настольных кондиционеров испарительного типа. Первым современным персональным кондиционером является устройство под торговой маркой Evapolar [182]. Его основа – сепарационный материал из базальтовых волокон EvaBreeze (табл. 4.2, рис. 4.3).

Таблица 4.1

Техническая характеристика сепараторной кислотостойкой* бумаги

Параметр	Фактическое значение	ГОСТ
Масса, г/м ²	60±2	Р ИСО 536-2013
Толщина, мм	0,17...0,20	Р ИСО 534-2012
Предел прочности при растяжении, МПа, не менее	3	ИСО 1924-1-94
Предел прочности во влажном состоянии, МПа, не менее	0,5	EN 12625-5
Капиллярная впитываемость за 10 минут / 30 минут, мм, не менее	80/130	12602
Влагоемкость (по массе), %, не менее	300	DIN EN ISO 12625-8

* Бумага устойчива к действию серной кислоты концентрацией 50 %.

Таблица 4.2

Техническая характеристика сепарационного материала EvaBreeze [183]

Параметр	Значение
Масса, г/м ²	90 ± 5
Толщина, мкм	500 ± 50
Прочность при растяжении, МПа, не менее	1,4
Капиллярная впитываемость за 30 мин, мм, не менее	180
Влагоемкость, %, не менее	300

Технология косвенно-испарительного принципа охлаждения заключена в испарении воды с капиллярно-пористой поверхности минеральноволокнистого материала и охлаждении воздуха за счет эндотермического эффекта в процессе испарения воды. Эта особенность таких приборов обеспечивает возможность экономии электроэнергии и сохранения экологии окружающей среды, так как при работе

данные приборы потребляют только электроэнергию и воду без выброса загрязнений. Сравнение двух систем охлаждения воздуха представлено в табл. 4.3.

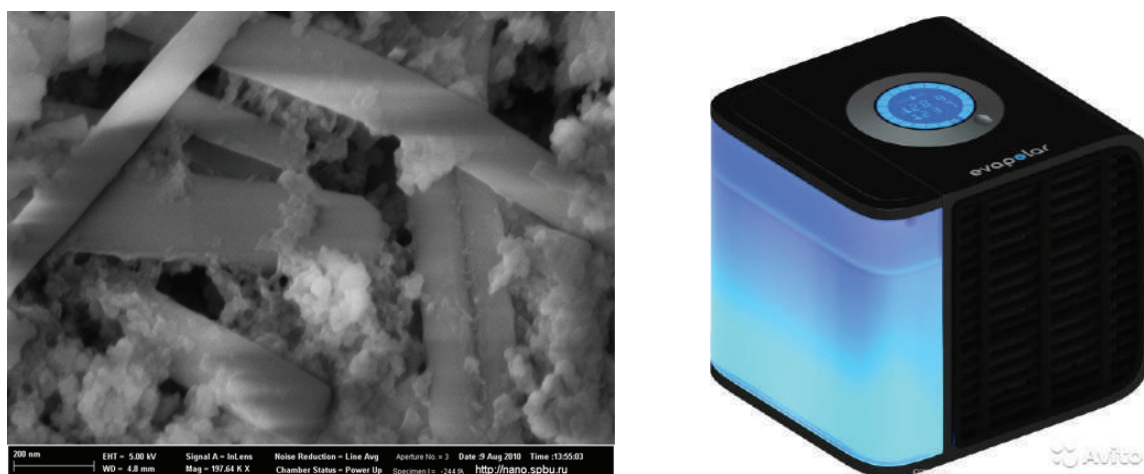


Рис. 4.3. Микрофотографии сепараторной бумаги EvaBreeze и первого персонального кондиционера воздуха Evapolar

Таблица 4.3

Сравнение технологий охлаждения воздуха

Характеристика	Охладители на минеральноволокнистом материале	Существующие кондиционеры
Принцип работы	Косвенно-испарительный	Компрессионный
Энергозатраты, кВт (на 1 кВт поглощенного тепла)	0,1...0,5	0,7...2,5
Экологичность	Безопасны	Фреон разрушает озоновый слой
Преимущества	Не подвержены воздействию бактерий, снижение температуры на 8–15 °С, срок службы картриджа 3 года	Быстрое и сильное охлаждение
Недостаток	Большие габариты	Выделяют избыточное тепло

Результаты использования минеральноволокнистых материалов показали наряду с хорошим охлаждением высокую степень очистки охлаждаемого воздуха от пыли.

Эффективность очистки разработанных фильтров от частиц с размером 0,3...1,0 мкм составила 95 %, что соответствует категории как эффективности класса – Е11 [172], [173], [184–187].



Фильтровальные материалы из стеклянных волокон дорогостоящие, но незаменимы, когда необходима высокая и(или) сверхвысокая эффективность очистки газо-воздушных сред. Сегмент фильтровальных материалов очень разнообразен, его можно разделить на две группы фильтровальных материалов: для очистки воздуха или газов, для фильтрования жидкостей.

Воздушные фильтры со стекловолокнистыми фильтровальными элементами используются в бытовых, комнатных фильтрах, в чистых комнатах, в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) гражданского и промышленного назначения и др. Образцы применения воздушных фильтров показаны на рис. 4.4.



Рис. 4.4. Фильтрэлемент из стекловолокнистой бумаги и полумаска

Для примера в табл. 4.4 приведены технические характеристики фильтровального материала для СИЗОД.

Таблица 4.4

Техническая характеристика бумаги  
для фильтрации воздуха [172]

Наименование показателя	Значение показателя	
Класс очистки по ГОСТ Р ЕН 1822-1-2010	HEPA 13	HEPA 14
Масса, г/м ²	75,9	76,8
Толщина, мм		
– при усилии 100 кПа;	0,41	0,42
– при усилии 2 кПа	0,68	0,72
Напряжение при растяжении МН, кН/м	1,2	0,95
Удлинение при растяжении, %	1,46	1,14
Сопротивление потоку воздуха, давление воздуха 31,5 дм ³ /мин·см ² , Па	217	325
Эффективность фильтрации, %	99,97	99,995

При производстве фильтровальных материалов для очистки воздуха необходимо соблюдать баланс между эффективностью очистки и сопротивлением потоку воздуха. Именно эти показатели обуславливают класс фильтровального материала и его производительность.

Особое значение имеют фильтровальные материалы, используемые для СИЗОД. Сравнение свойств на примере полумасок представлено в табл. 4.5. Большая часть требований, предъявляемых к фильтровальному материалу, при этом не раскрыта на сайтах производителей.

Таблица 4.5

Фильтровальные материалы разного производства

Параметр	Кама-Нова, Сорбент, Россия [188]	НС3393 H&V, Германия [189]	Требования по ГОСТ Р 12.4.191-2011 [190]
Эффективность фильтрации, не менее, %	98,00	99,90	80,00
Сопротивление потоку воздуха, Па	240	210	300

Наиболее опасными объектами загрязнения воздуха являются предприятия химической промышленности, воздействующие на окружающую среду своими выбросами. К отличительным особенностям газопылевых выбросов химической промышленности относят высокие температуры, например, в целлюлозно-бумажной промышленности температуры отходящих газовых выбросов достигают 400 °С. В связи с этим фильтровальные материалы должны обладать термической и хемотойкостью.

Известно, что базальтовое волокно выдерживает температуры до 900 °С. Термостойкость базальтоволокнистого фильтровального материала оценивали по температурам воспламенения и самовоспламенения в Лаборатории пожарно-технической экспертизы САФУ им. М. В. Ломоносова в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89. Экспертиза показала, что при температуре 500 °С самовоспламенения не произошло, материал не потерял целостность.

В табл. 4.6 представлена техническая характеристика фильтровального материала из базальтового волокна, разработанного авторами работ [187], [191], в сравнении с промышленными фильтрами для очистки горячих газовых выбросов.

Таблица 4.6

Сравнение разработанного фильтровального материала  
с аналогом

Показатель	Фильтровальный материал из базальтового волокна	Filcon A/S, Швеция [192]
Класс очистки ГОСТ Р ЕН 1822-1-2010, не ниже	ЕРА (Е11, Е12)	ЕРА, НЕРА*
Рабочая температура, °С	Выше 350	Не более 270

* Группа Е – ЕРА фильтры (Efficient Particulate Air filter);  
Группа Н – НЕРА фильтры (High Efficient Particulate Air filter).

Фильтровальные материалы из стеклянных и базальтовых волокон используют для очистки следующих жидких сред: сточные воды (мембранные фильтры), биологические и пищевые жидкости и пр. Требования, предъявляемые к бумаге – основе для мембранной фильтрации, сформированы группой разработчиков [193] – [195] и приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Техническая характеристика бумаги –  
основы для мембранных фильтров

Наименование показателя	Значение показателя
Масса, г/м ²	100
Толщина, мм – при усилии 100 кПа; – при усилии 2 кПа	0,35 0,65
Напряжение при растяжении, кН/м	6,0
Удлинение при растяжении, %	2,2
Жесткость при растяжении, кН/м	230
Фильтрующая способность, с	50
Эффективность фильтрации, %	95

Растущие требования к готовой продукции приводят к расширению областей использования фильтровальных материалов из стеклянных волокон, несмотря на их высокую стоимость. Эти материалы (КФ – картон фильтровальный, тонкий осветлительный; КФС-П – картон фильтровальный стерилизующий для шампанского, пива и пр.) позволяют получить более высокую степень очистки. Фильтровальный картон для пищевых жидкостей не стал исключением. Требования, предъявляемые к подобному картону, представлены в табл. 4.8.

Таблица 4.8

**Техническая характеристика картона фильтровального  
для пищевых жидкостей по ГОСТ 12290-89**

Наименование показателя	Значение показателя		
	КФ	КФ	КФШ-П
Марка	Высший	Первый	–
Сорт картона	Высший	Первый	–
Масса, г/м ²	1100	1000	900
Толщина, мм	2,7	2,6	1,8
Сопротивление продавливанию во влажном состоянии, МПа	40	30	30
Скорость прохождения воды, дм ³ /мин·м ²	37	37	85
Коэффициент проницаемости латексных частиц размером (0,15 ± 0,02) мкм, %, не более	0	10	0
Влажность, %, не более	10	10	10

Кроме вышеуказанных областей применения, нетканые бумажные материалы широко используются в оборонном комплексе, данный спектр материалов можно обозначить как материалы специального назначения. Особенности этих материалов и их характеристики здесь не рассматриваются.

## 4.2. Штапельные волокна

На территории России действует одно предприятие (ПАО «Новгородский завод стекловолокна»), выпускающее полный спектр штапельных стеклянных и базальтовых волокон, пригодных для получения высококачественных нетканых бумажных материалов разного назначения. Стекловолокно на рынок РФ поставляют компании Weibo Fiber (Китай), а также Lauscha Fiber International (Германия).

В табл. 4.9, 4.10 приведен химический состав стекловолокна разных производителей, используемого для производства штапельных волокон разных марок, применяемых на ПАО «НЗСВ» для получения штапельного базальтового и стеклянного волокна [197] – [198].

Штапельным способом получают волокна из химически стойких щелочных стекол марки С (международная классификация) или ШСЩ-20 (шарики стеклянные щелочные № 20), а также бесщелочных алюмоборосиликатных стекол марки Е (международная классификация) и ШСБ (шарики стеклянные бесщелочные).

Таблица 4.9

**Химический состав стекол и базальта  
для производства штапельных волокон**

Компонент	Марка стекла (стеклошариков)				Базальт, %
	ШСЩ-20, %	ШСБ (Е-стекло), %	С-стекло «Вейбо», %	С-стекло «Лауша», %	
Si ₂ O ₃	61,5 ± 0,7	53,5±1	67,21	63,0÷67	47,5...55,0
Al ₂ O ₃	7,2 ± 0,5	15±1	6,06	3,0÷5,0	14,0...20,0
F ₂ O ₃	1,2 ± 0,3	≤ 0,6	0,3	≤ 0,2	7,0...13,5
CaO	8,0 ± 0,7	18,5÷22,6		4,0÷7,0	7,0...11,0
MgO	до 0,7	0÷3,2	9,51	2,0÷4,0	3,0...8,5
ZrO ₂	4,8 ± 0,5	—	—	—	—
Na ₂ O	12,7 ± 0,5	≤ 1,0	11,46	14,0÷17,0	2,5...7,5
K ₂ O	1,6 ± 0,5		0,40	0÷2,0	2,5...7,5
B ₂ O ₃	3,0 ± 0,5	7÷10	4,16	4,0÷7,0	—
TiO ₂ +F ₂	—	≤ 1,2	0,04	—	0,3...2,0
ZnO	—	—	—	≤ 0,1	—
BaO	—	—	—	≤ 0,1	—

Таблица 4.10

**Вид стекол, используемых для получения стекловолокна  
заданной марки**

Тип волокна	Марка стеклошариков			
Супертонкое волокно (СТВ)	ШСЩ-20	С-стекло «Вейбо»	—	ШСБ (Е-стекло)
Супертонкое волокно (СТВ)	ШСЩ-20	С-стекло «Вейбо»	—	ШСБ (Е-стекло)
Ультратонкое волокно (УТВ)	ШСЩ-20	С-стекло «Вейбо»	С-стекло «Лауша»	ШСБ (Е-стекло)
Микротонкое волокно (МТВ)	ШСЩ-20	—	С-стекло «Лауша»	—
Нановолокно (НТВ)	—	—	С-стекло «Лауша»	—

Внешний вид штапельных стеклянных волокон показан на рис. 4.5.

Бесщелочные алюмоборосиликатные стекла применяют только для производства ультратонких и супертонких волокон. Вследствие повышенной тугоплавкости стекла марки Е непригодны для производства микротонких волокон.



Рис. 4.5. Внешний вид штапельных стеклянных волокон Lauscha Fiber International

Штапельные волокна производят в виде матов, представляющих собой слои хаотически расположенных штапельных волокон, скрепленных между собой силами естественного сцепления. Штапельные стеклянные волокна классифицируют по диаметру:

- нанотонкие ( $\varnothing < 0,2$  мкм), марка НТВ-0,1;
- микротонкие ( $\varnothing < 0,5$  мкм), марки МТВ-0,25 и МТВ-0,4;
- ультратонкие ( $\varnothing = 0,6 \pm 0,1$  мкм), марка УТВ-0,6;
- супертонкие ( $\varnothing > 1,5$  мкм), марка СТВ-3,0.

Базальтовые штапельные волокна делят на:

- ультратонкие ( $\varnothing = 0,6 - 0,8$  мкм), марка БУТВ;
- супертонкие ( $\varnothing < 3,0$  мкм), марка БСТВ.

Технические характеристики матов из стеклянного и базальтового волокна разных марок можно найти на сайте производителя [195]. В табл. 4.11 на примере стекловолокна марки М20-МТВ-0,40 представлены характеристики, нормируемые по ТУ.

Микрофотографии штапельных стеклянных волокон представлены на рис. 4.6. Раздув нитей основы потоком раскаленных газов приводит к образованию дискретных штапельных волокон, отличающихся по диаметру и длине, что наглядно продемонстрировано на рисунке 4.6. При этом, как видно из таблицы 4.11, длину штапельных волокон не измеряют и не нормируют как качественную характеристику.

Таблица 4.11

Маты М20-МТВ-0,40 согласно ТУ 6-11-483-79  
с изменениями 9-11

Марка материала	Средний диаметр волокна по партии, мкм	Содержание неволоконистых включений, %, не более
М20-МТВ-0,40	0,40 ±0,05	1,0

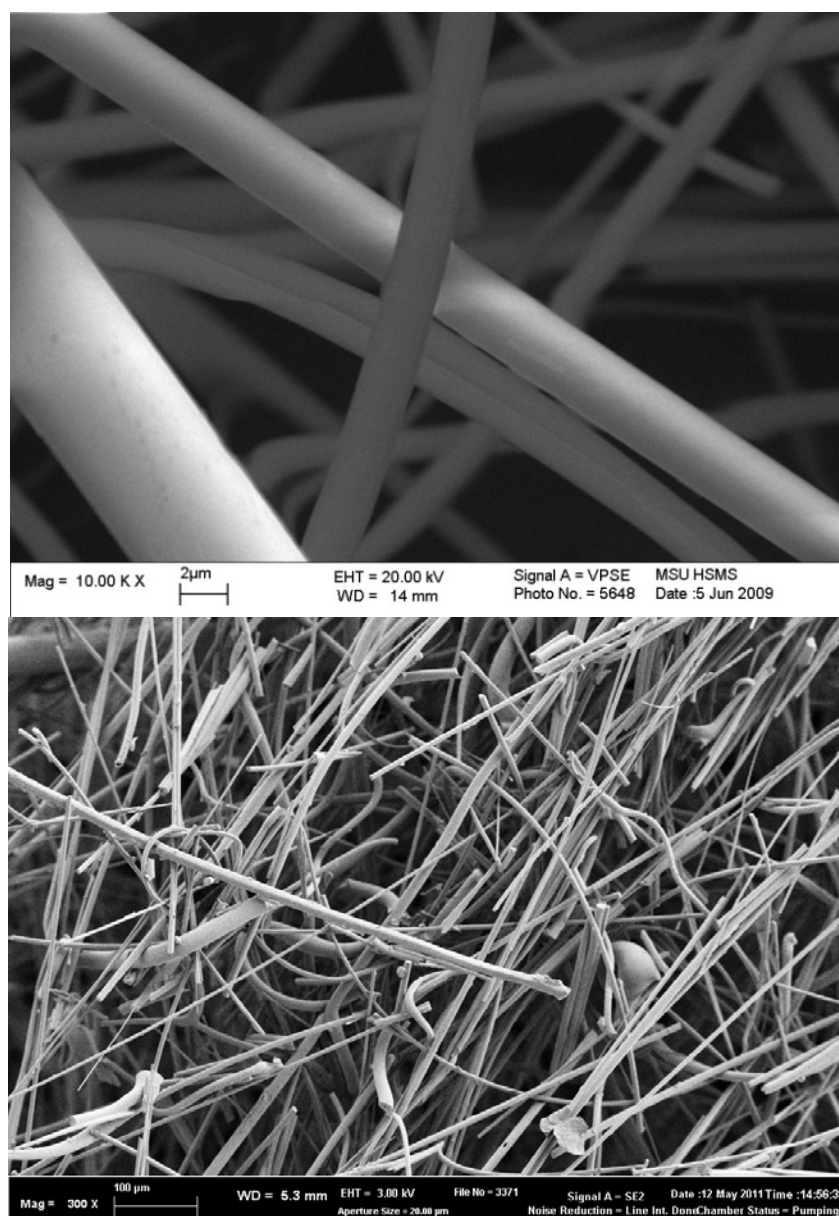


Рис. 4.6. Микрофотографии штапельных стеклянных волокон

Необходимо отметить, что штапельным способом получают такие виды минеральных волокон, как каолиновые, диоксидциркониевые и многие другие. Наибольшее распространение как сырье для нетканых материалов получили стеклянные и базальтовые волокна.

### 4.3. Геометрические размеры и фракционный состав стекловолокнистого сырья

Геометрия волокон, количество и размер пор являются определяющими при формировании структуры нетканых бумажных материалов с повышенными впитывающей, фильтрующей способностями и др. свойствами. Ввиду отсутствия общепринятой методики исследования длины и диаметра исходных стеклянных волокон проводили согласно методикам, изложенным в работах [184], [199], [200]. При этом номинальный диаметр учитывали по результатам его измерений на заводе-изготовителе, ПАО «НЗСВ» [197]. Количественная оценка одного из бумагообразующих свойств – длины, а также диапазоны распределения по длине и диаметру стеклянных волокон представлены в табл. 4.12.

Таблица 4.12

Результаты исследования геометрических размеров  
стеклянных волокон разных марок

Наименование параметра	НТВ- 0,1	МТВ- 0,25	МТВ- 0,4	УТВ- 0,6	СТВ- 3,0
Длина волокна $l$					
Максимальное значение $l_{\max}$ , мм	4,37	5,50	7,46	10,13	15,75
Минимальное значение $l_{\min}$ , мм	0,12	0,16	1,17	1,80	2,30
Доля КВФ длиной до 1,2 мм, %	37,0	23,9	15,2	1,5	0,6
Средневзвешенная длина $l_{\text{срвз}}$ , мм	1,84	2,71	3,74	5,73	9,55
Среднеарифметическая длина $l_{\text{ср}}$ , мм	1,12	2,07	3,27	4,90	8,30
Среднее квадратичное отклонение $\sigma_l$ , мм	0,90	1,03	1,27	1,86	3,04
Коэффициент вариации $V_l$ , %	80,3	49,7	38,9	38,0	36,7
Диаметр волокна $d$					
Максимальное значение $d_{\max}$ , мкм	0,37	0,66	0,96	1,01	4,79
Минимальное значение $d_{\min}$ , мкм	0,02	0,08	0,16	0,16	0,91
Среднее арифметическое $d_{\text{ср}}$ , мкм	0,12	0,25	0,43	0,55	2,01
Среднее квадратичное отклонение $\sigma_d$ , мкм	0,09	0,11	0,17	0,21	0,83
Коэффициент вариации $V_d$ , %	72,7	45,8	38,7	38,7	41,2

Как видно из таблицы, среднее арифметическое и средневзвешенное значения длины исследуемых волокон закономерно возрастают с увеличением их номинального диаметра. Среднеарифметическая



длина всегда ниже по сравнению со средневзвешенной, в расчете которой учитывали массовую долю фракций с разной длиной. Это различие тем больше, чем больше содержание в полуфабрикате коротких волокон. За коротковолокнистую фракцию (КВФ) принята фракция с длиной волокон менее 1,2 мм.

Многолетними наблюдениями установлены значительные отличия длины стеклянных волокон разных партий одной марки. При этом номинальный диаметр, являющийся нормируемым показателем качества этих волокон, находился всегда в пределах значений, регламентированных ТУ. В табл. 4.13 представлены результаты варьирования средневзвешенной длины стеклянных волокон на примере марки М20-МТВ-0,25.

Таблица 4.13

Результаты анализа средневзвешенной длины стеклянного волокна марки М20-МТВ-0,25 в зависимости от партии

Номер партии	Средневзвешенная длина, мм	Диапазон изменения средневзвешенной длины в выборках, мм	Коэффициент вариации, %
1	1,89	1,86...1,96	3,6
2	4,15	4,10...4,20	1,9
3	2,22	2,01...2,53	6,1
4	3,37	3,32...3,41	1,9

Стеклянные волокна отличаются высокой полидисперсностью независимо от марки и номинального диаметра. Данный факт обусловлен особенностями их получения и подтвержден минимальными и максимальными значениями длины для представленных в табл. 4.14 марок стеклянных волокон. При этом полидисперсность тем выше, чем выше номинальный диаметр волокон. Расчет абсолютной и относительной ошибок проведенных опытов выполнен при доверительной вероятности 0,95, что свидетельствует о приемлемой точности результатов наблюдений. Наибольшая относительная ошибка 15,2 % выявлена для волокон с минимальной длиной (марка НТВ-0,1). Рассеивание наблюдений относительно среднего возрастало с увеличением номинального диаметра, что подтверждается оценкой среднего квадратичного отклонения. Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли по стандартной методике, нормированной ГОСТ Р 50779.21-2004 [201].

Несмотря на стабильность средневзвешенной длины стеклянного волокна в пределах отдельно взятой партии, коэффициент вариации не превышал 6,1 %. Колебания длины волокна в разных партиях изменялись от 1,86 до 4,20 мм, коэффициент вариации 32 %. Данный факт объясняется многофакторностью технологии получения штапельных стеклянных волокон [168], [198].

Установленная высокая вариация средневзвешенной длины разных партий обосновывает необходимость входного контроля длины стеклянных волокон [198] – [200], [202], [203].

Известно, что минеральные волокна по сравнению с целлюлозными более тонкие и длинные. Количественную оценку проводили путем определения отношения длины стеклянных волокон ( $l$ ) к их номинальному диаметру ( $d$ ). Так, отношение  $l/d$  для НТВ-0,1 в 100 раз превышает таковое для целлюлозных волокон. Данный параметр тем выше, чем меньше номинальный диаметр стеклянных волокон. Полученные результаты подтвердили тот факт, что стеклянным волокнам присуща повышенная гибкость, приводящая к усиленной флокуляции даже при низкой концентрации волокнистой суспензии (см. табл. 4.14).

Таблица 4.14

Количественная оценка отношения длины  
к диаметру волокнистых полуфабрикатов

Вид волокна	Ширина волокна (диаметр, $d$ ), мкм	Длина волокна ( $l$ ), мм	Отношение ( $l/d$ )
Базальтовые волокна			
БУТВ	0,4–1,0	2,0–10,2	5000–10200
БСТВ	1,5–3,0	3,7–12,1	2500–4300
Стеклянные волокна			
МТВ-0,25	0,15–0,35	1,4–4,7	9500–13400
МТВ-0,4	0,23–0,57	2,8–5,7	10000–12700
УТВ-0,6	0,55–0,76	3,7–7,6	6800–10000
Растительные волокна			
Целлюлоза осиновая	20–30	1,0–1,2	40–50
Целлюлоза сосновая	35–45	2,4–2,6	57–70

Полученные результаты расчета отношения  $l/d$  показали стократное превышение данного значения для минеральных волокон в сравнении с лиственными и хвойными волокнами. Такая разница дает

представление о чрезмерной флокуляции, характерной для минеральноволокнистых суспензий. Это определяет необходимость более тщательного контроля процессов диспергирования и изменения длины минеральных волокон. Данная особенность, наряду с повышенной хрупкостью и низкой способностью к связеобразованию минеральных волокон, определяет особенности структуры нетканых бумажных материалов из минеральных волокон [184], [186], [202], [203].

На основе результатов проведенного корреляционного анализа длины и диаметра стекловолокон была построена зависимость фактической длины и номинального диаметра исходных волокон (рис. 4.7), где среднюю длину показали сплошной толстой линией, доверительный интервал – сплошными тонкими линиями, максимальное и минимальное значения длины волокон – пунктирными линиями.

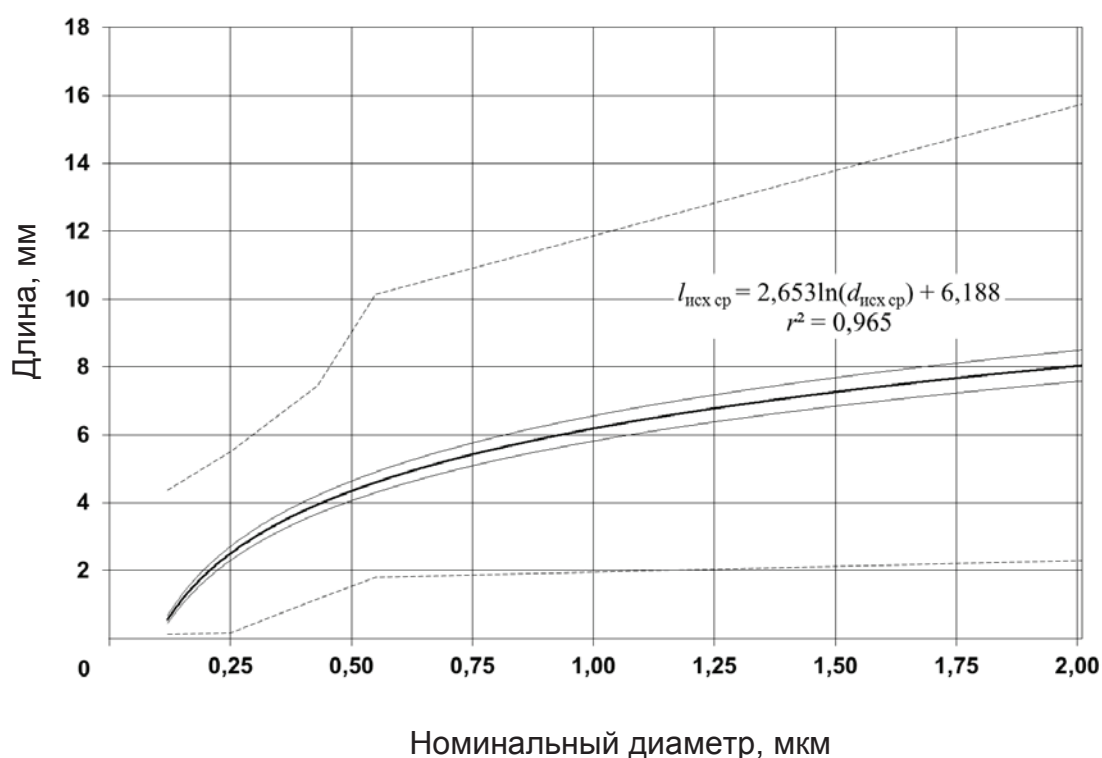


Рис. 4.7. Зависимость длины стекловолокна от номинального диаметра

По результатам анализа и статистической обработки экспериментально полученных данных был сделан вывод о том, что с увеличением диаметра волокон их длина в среднем возрастает по логарифмическому закону:

$$l_{\text{исх ср}} = 2,65 \ln(d_{\text{исх ср}}) + 6,19, \quad (4.1)$$

где  $d_{\text{исх ср}}$  – среднеарифметический диаметр, мкм.

Как было показано ранее, среднеарифметический диаметр исходных стеклянных волокон отличается от номинального. Соотношение этих показателей наглядно представили на рис. 4.8.

Связь диаметров прямо пропорциональная:

$$d_{\text{исх ср}} = 0,63d_{\text{н}} + 0,12, \quad (4.2)$$

где  $d_{\text{н}}$  – номинальный диаметр, мкм.

Постоянный коэффициент при  $d_{\text{н}}$ , равный 0,63, показывает, во сколько среднеарифметический диаметр меньше номинального, что соответствует допустимому диапазону значений диаметра.

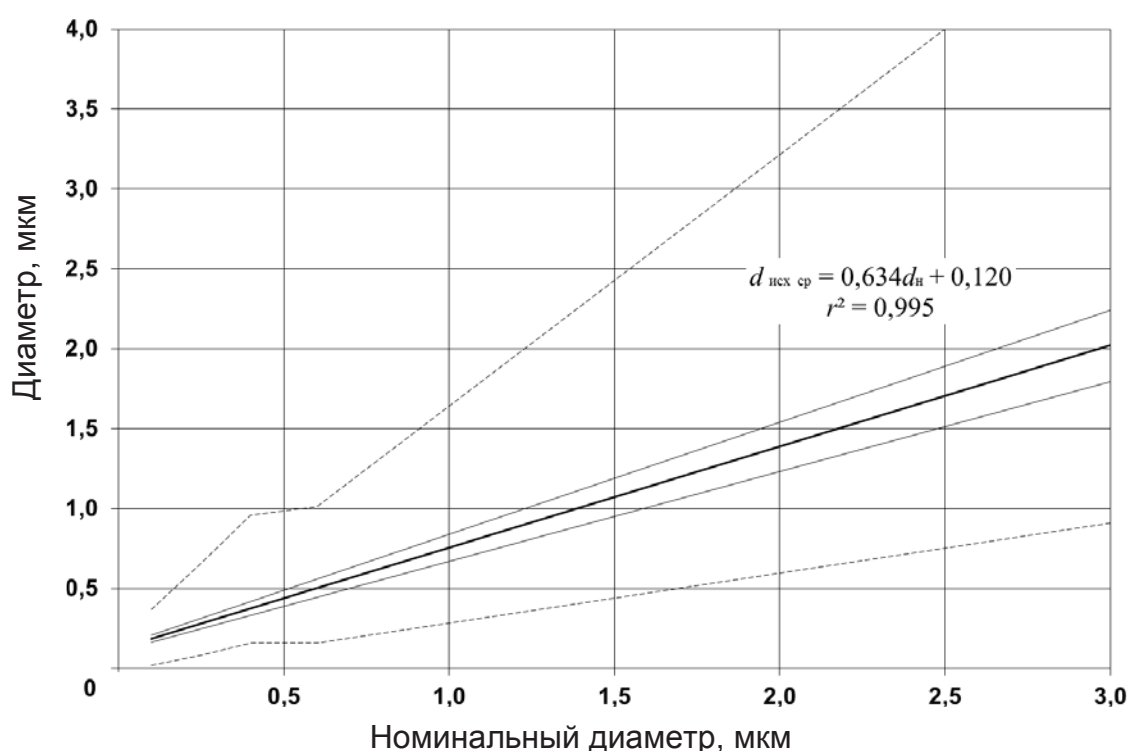


Рис. 4.8. Связь фактического и номинального диаметров волокон

Приведенные зависимости необходимы для прогнозирования размерных характеристик исходных волокон в зависимости от номинального диаметра, по которому выбирают волокно для производства нетканых бумажных материалов из стекловолокна. В целях оптимизации входного контроля качества стекловолокнистого сырья на основании полученных зависимостей возможно рассчитать длину и диаметр стеклянных волокон. Данные параметры в дальнейшем могут быть использованы для направленного регулирования технологических процессов массоподготовки.

Для оценки фракционного состава на рис. 4.9 представлены дифференциальные распределения в виде кривых на основании результатов статистической обработки и характера экспериментальных распределений, по кривым распределения Пирсона, имеющим одностороннее ограничение и асимметрию.

Одним из способов управления свойствами бумагоподобных материалов фильтровального назначения является регулирование фракционного состава волокон по длине и диаметру. Для этого на основании полученных дифференциальных распределений исследуемых волокон определяли фракционный состав исходных волокон различных марок. Для изучения фракционного состава волокон по длине был принят размер фракции, равный 1 мм; для изучения фракционного состава по диаметру – 0,1 мкм.

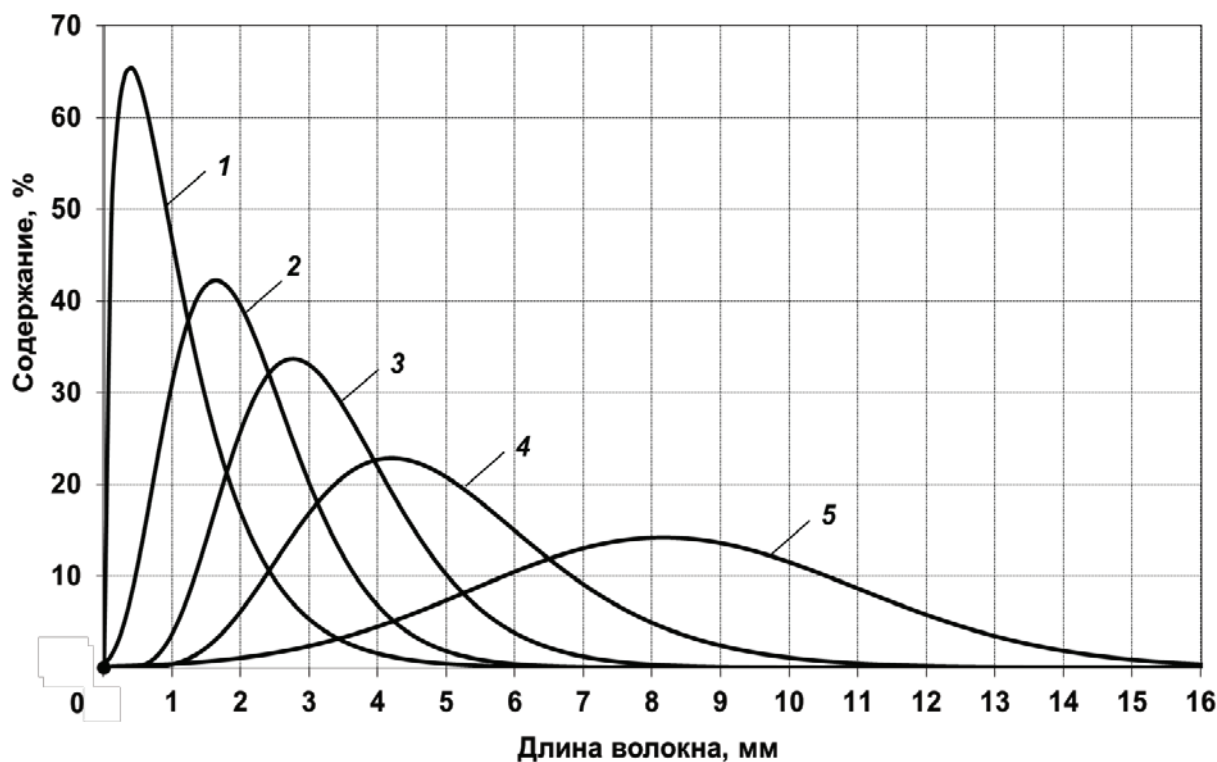


Рис. 4.9. Дифференциальное распределение длины исходных волокон различных марок:

1 – НТВ-0,1; 2 – МТВ-0,25; 3 – МТВ-0,4; 4 – УТВ-0,6; 5 – СТВ-3,0

Из представленных графиков (см. рис. 4.9) видно, что наибольшее количество КВФ присутствует в стекловолокне марки НТВ-0,1, в то время как для стекловолокна марки СТВ-3,0 минимальная длина исследуемых волокон составляет около 0,96 мм. Максимум кривых

распределения исходного волокна закономерно смещается от наименьшего значения длины для нановолокна к наибольшему для супер-тонкого волокна, что подтверждается оценкой эксцесса и асимметрии.

Стеклянные волокна имеют высокую полидисперсность по диаметру (рис. 4.10), обусловленную особенностями их получения. При этом их полидисперсность тем выше, чем больше номинальный диаметр.

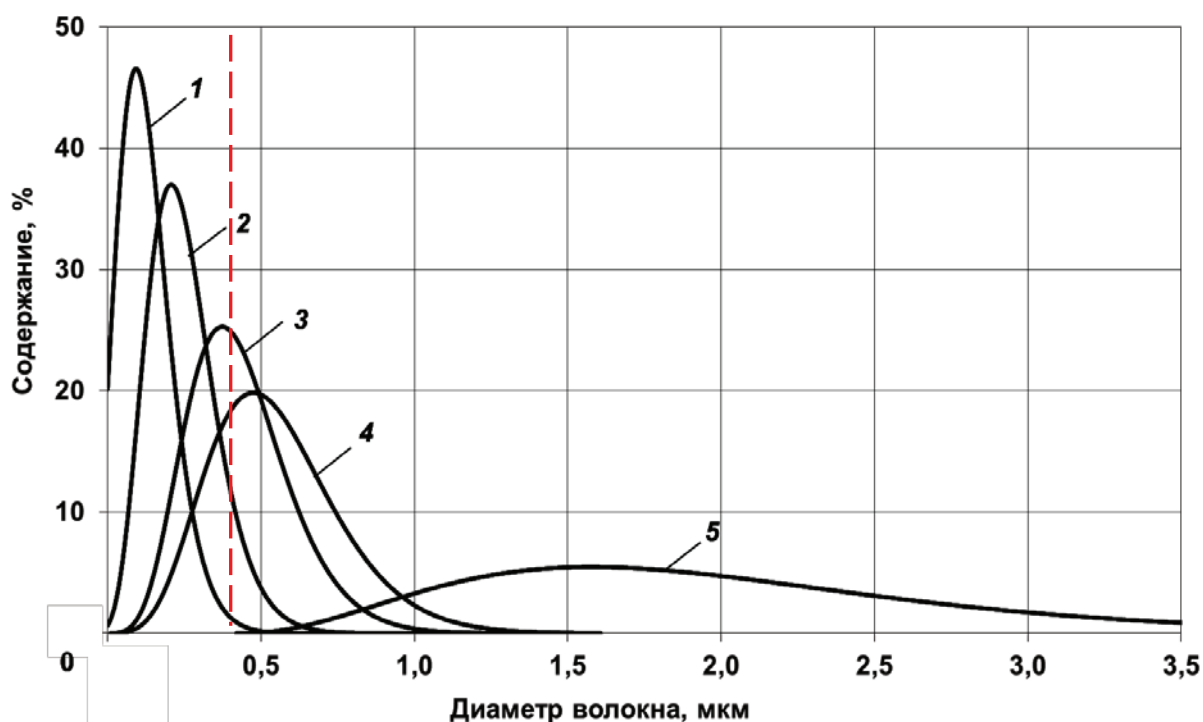


Рис. 4.10. Дифференциальное распределение по диаметру исходных волокон разных марок: 1 – НТВ-0,1; 2 – МТВ-0,25; 3 – МТВ-0,4; 4 – УТВ-0,6; 5 – СТВ-3,0

Как было установлено в работах [184], [199], [200], [202] – [205], стеклянные волокна с наибольшим диаметром сложнее подвергаются процессам массоподготовки. В соответствии с проведенными исследованиями был выделен рекомендованный диапазон диаметра стеклянных волокон, составляющий не более 0,4 мкм, для получения бумагоподобных материалов с повышенными фильтрующими свойствами. Как видно из графиков (см. рис. 4.10), даже в стеклянных волокнах марок МТВ-0,25 и МТВ-0,4 присутствует большое количество волокон с диаметром более 0,4 мкм. Таким образом, необходимо снижать долю волокон диаметром более 0,4 мкм в соответствующих марках стеклянных волокон МТВ-0,25 и МТВ-0,4 в процессе их производства. Также необходимо учитывать распределение волокон

по диаметру при входном контроле для обеспечения высокого качества готовой продукции.

Сравнение геометрических размеров штапельных стеклянных волокон отечественного [199], [200] и импортного [206] производства представлено в табл. 4.15. Длина волокон импортного производства в 1,5 раза ниже длины волокон отечественного производства того же номинального диаметра и обусловлено отличием в технологии их получения и упаковки. При этом волокна с номинальным диаметром 0,25 мкм в Россию не завозят, так как их относят к стратегическим изделиям военного назначения.

Таблица 4.15

Сравнение геометрических размеров стеклянных волокон  
разных производителей

Наименование параметра	Виды стеклянных волокон по отечественной классификации				
	МТВ-0,25	МТВ-0,4		УТВ-0,6	
Производитель					
	НЗСВ	НЗСВ	Lauscha	НЗСВ	Lauscha
Длина, мм					
Средневзвешенная	2,07	3,27	2,71	4,90	3,47
Минимальная	0,16	1,14	0,16	1,80	1,07
Максимальная	5,50	7,46	5,55	10,13	7,76
Диаметр, мкм					
Средний	0,25	0,39	0,32	0,55	0,55
Минимальный	0,08	0,16	0,22	0,16	0,34
Максимальный	0,66	0,96	0,43	1,01	1,03

Вышеупомянутые факты подтверждают актуальность изучения проблемы влияния длины волокна на структуру и другие потребительские свойства высокоэффективных минеральноволоконистых фильтровальных материалов.

Сепарационные нетканые материалы работают в условиях агрессивных сред. На химическую стойкость стеклянных волокон негативно влияет содержание оксидов натрия и калия за счет нейтрализационного эффекта. Как видно из табл. 4.9, содержание оксидов щелочных металлов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O}$ ) в волокнах, изготовленных из стекла марки Е (ШСБ), не превышает 1 %. Высокую хемостойкость подтвердили результаты исследований влияния воздействия агрессивных

сред (серной кислоты плотностью от 1,22 до 1,34 г/см³) на стеклянные волокна различного номинального диаметра. На основании полученных результатов была установлена динамика происходящих процессов и выявлены зависимости химических потерь стекловолокна от продолжительности обработки (рис. 4.11). Плотность серной кислоты для приведенного на графике процесса составила 1,22 г/см³.

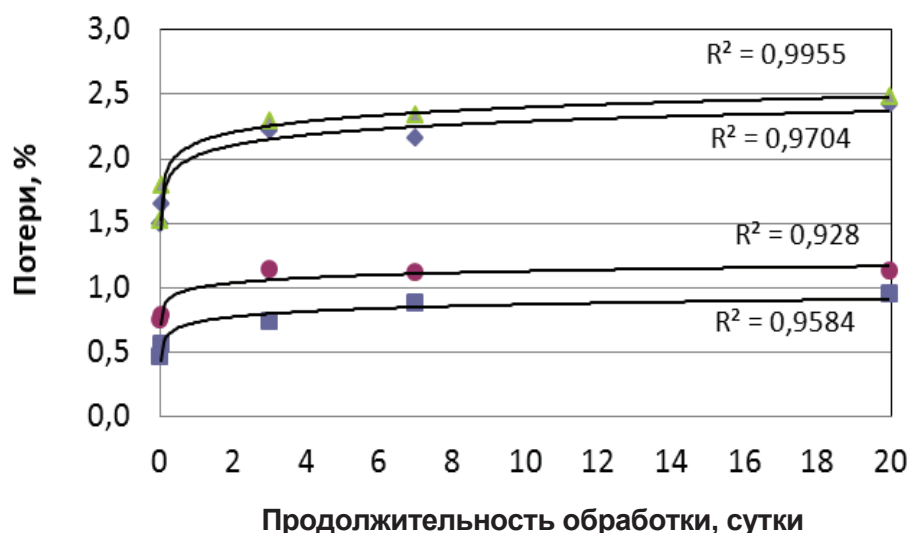


Рис. 4.11. Влияние продолжительности обработки стекловолокна серной кислотой на его химические потери:

◆ 0,25 ▲ 0,4 ● 0,6 ■ 3,0 – номинальный диаметр волокна, мкм

Графическое представление полученных результатов и расчет коэффициентов аппроксимации позволили установить, что максимальные химические потери наблюдаются в первые трое суток. Дальнейшая обработка не приводит к значимому приросту потерь, сопровождающемуся растворением отдельных соединений, входящих в состав стекла. Такое утверждение наиболее справедливо для низких значений плотности кислоты в исследуемом диапазоне. Подобное явление можно объяснить скоростью протекания реакции гидролиза, которая снижается по мере повышения концентрации растворов [207], [208].

Устойчивость волокна к воздействию агрессивных сред (щелочи и кислоты) повышается по мере увеличения его номинального диаметра. Так, массовые потери волокна составили при кислотной обработке не более 2,8 %, а при щелочной – 1,4 % в указанном выше диапазоне концентраций. При этом максимальные потери наблюдались у волокон с минимальным диаметром, что объясняется увеличенной активной поверхностью контакта волокна с агрессивной средой на единицу массы. Такая закономерность справедлива, принимая



во внимание, что все волокна, используемые в эксперименте, были изготовлены из одной марки стекла.

Рентгенофлуоресцентный анализ выявил незначительное изменение химического состава стеклянных волокон при воздействии на него агрессивных сред. В частности, содержание оксидов натрия снижается всего на 0,4 %. Изучение функционального состава ИК-спектроскопией показало отсутствие различий в спектрах образцов, обработанных кислотой и щелочью, по сравнению с исходными стеклянными волокнами. Пики полос поглощения выявили в областях:  $969\text{ см}^{-1}$  для O-Si-O-связь,  $767\text{ см}^{-1}$  для Si-O-Si-связь,  $436\text{ см}^{-1}$  для Si-O-связь. Отметим, что количество связей O-Si-O и Si-O-Si несколько снижается в образцах, обработанных серной кислотой, что происходит в результате процесса гидролиза. Обращает на себя внимание отсутствие пиков в областях поглощения  $1600$  и  $3200\text{ см}^{-1}$ , характеризующих присутствие OH-групп, что можно объяснить результатом протекающих реакций гидролиза. То есть при контакте водных растворов кислот с волокном происходит высвобождение дополнительных гидроксильных групп с его поверхности, затем доминирующей является реакция, сопровождающаяся уменьшением количества свободных гидроксидов за счет присоединения диссоциированных ионов. Скорость второй ступени взаимодействия ниже, чем первой. Такой механизм взаимодействия объясняет установленное снижение прочности в 5 раз при увеличении продолжительности обработки в исследуемом диапазоне. Данные результаты соответствуют теории, выдвинутой и экспериментально обоснованной Г. И. Чижевским [209].

Известно, что при изготовлении материалов в производственных условиях на формирование структуры оказывают большое влияние накопление так называемого «мельштофа», приходящего с оборотной водой, и замкнутый оборот брака. Данное явление наглядно отражается на значениях средней длины в промышленных образцах нетканого бумажного материала из минеральных волокон, по сравнению с образцами лабораторного изготовления (табл. 4.16).

Поэтому определение критического значения длины, после которого происходит спад фильтрующих и прочностных характеристик нетканых бумажных материалов из стеклянных волокон [184], [210], крайне актуально. Данные по наиболее распространенному микро- и наименее изученному нанотонкому стекловолокнам, представлены в табл. 4.17. Полученные закономерности изменения свойств исследуемых образцов соответствуют теоретическим представлениям об образовании более равномерного на просвет листа с пониженной

пористостью при уменьшении средней длины волокна. Значение индекса формования свидетельствует о лучшей равномерности просвета образцов и как следствие о меньшей флокуляции микротонких стекловолокон.

Таблица 4.16

Сравнение средней длины минерального волокна  
в образцах разного изготовления

Состав материалов	Средняя длина исходного волокна, мм	Средняя длина волокон в образцах, мм	
		Промышленные образцы	Лабораторные образцы
Стекловолоконистые материалы			
100 % МТВ-0,25	2,07	0,40	1,2
100 % МТВ-0,4	3,27	0,74	1,2
100 % УТВ-0,6	4,90	0,77	1,4
Базальтоволоконистые материалы			
100 % БУТВ	3,60	0,72	1,2

Таблица 4.17

Изменение характеристик структуры нетканого  
бумажного материала в зависимости от средней длины  
стеклянных волокон разных марок

Длина волокну, мм	Индекс формования	Пористость, мл/мин	Шероховатость, мл/мин	Капиллярная впитываемость, мм/10 мин	Впитываемость (30 мин), %
Нанотонкое волокно НТВ-0,1					
1,6	266,1	1700	4400	151	122
1,4	278,6	1500	4500	149	122
1,2	250,1	1400	4100	146	125
1,1	214,1	1400	4900	145	124
1,0	191,3	1200	4800	137	116
Микротонкое волокно МТВ-0,25					
2,2	201,4	2800	3300	163	120
1,8	200,7	2800	3400	165	118
1,5	223,1	2300	3000	165	120
1,2	213,6	2200	3100	161	122
0,9	175,6	2300	2400	151	123

Сильная «облачность» образцов на основе нанотонких волокон подтверждается распределением по размеру флокул (рис. 4.12, *а*), что можно объяснить большей гибкостью нанотонких волокон. Подтверждением служат установленные повышенные значения пористости и капиллярной впитываемости образцов из микротонких волокон, обусловленные более грубой капиллярно-пористой структурой.

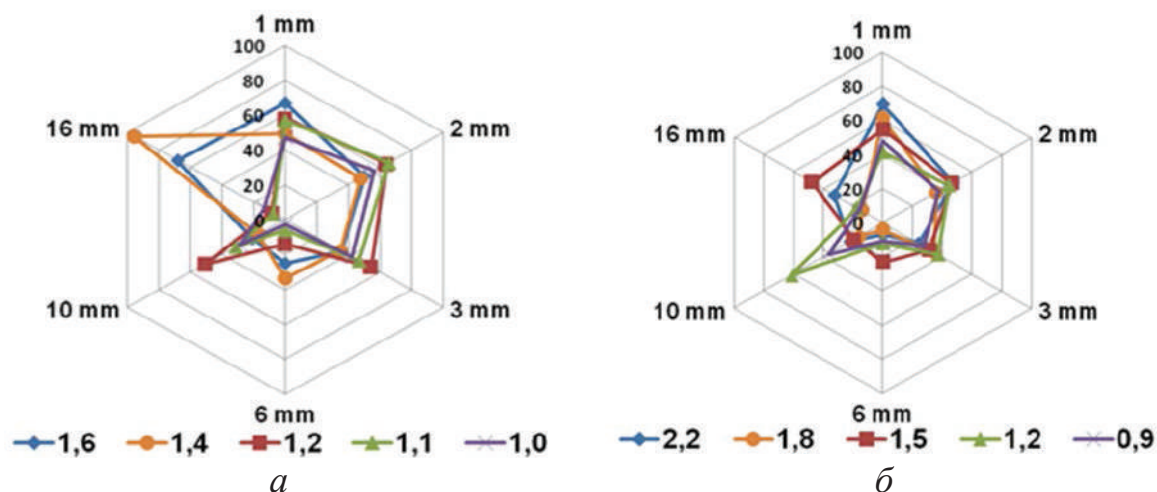


Рис. 4.12. Влияние средней длины (*а*) нанотонких и (*б*) микротонких стеклянных волокон на распределение по размеру флокул в структуре образцов

Лепестковые диаграммы (см. рис. 4.12) распределения флокул по размерам демонстрируют изменение формы при снижении средней длины волокна в суспензии ниже 1,2 мм независимо от их номинального диаметра. Вероятно, в этой области расположено «пороговое» значение длины стеклянных волокон. Для подтверждения выдвинутого предположения в табл. 4.18 приведены результаты исследований фундаментальных свойств стеклянных волокон и их влияния на фильтрующие свойства материалов. Корреляция эффективности фильтрации (*Е*) с индексом формования и распределением по размерам флокул в образцах подтверждает наличие ранее установленного «порогового» значения средней длины стеклянных волокон.

Наибольшая эффективность фильтрации зафиксирована в исследуемых образцах из нанотонких стеклянных волокон. Отметим, что для образцов со средней длиной не более «порогового» значения достигалась сверхвысокая эффективность очистки – класс ULPA, при этом размер наиболее проникающих частиц (MPPS) не превышал 0,05 мкм. Образцы из микротонких стеклянных волокон номинальным диаметром не более 0,4 мкм имеют высокую эффективность очистки воздуха и соответствуют классу HEPA.

Таблица 4.18

Изменение свойств бумагоподобных материалов в зависимости от средней длины стеклянных волокон разных марок

$l_{в.}$ мм	$\delta$ , мкм	$\varepsilon$ , %	$F_{св.}$ кПа	$\sigma_p^0$ , МПа	$\sigma$ , МПа	$l_{кр.}$ мм	MPPS, мкм	E, %
Номинальный диаметр 0,1 мкм (нанотонкое волокно)								
1,6	685	1,83	7,2	0,14	0,53	3,1	0,20	99,996
1,4	593	1,84	8,3	0,17	0,66	3,4	0,20	99,997
1,2	580	1,56	9,0	0,18	0,64	3,3	0,05	99,9999
1,1	560	1,54	10,1	0,18	0,62	3,2	0,05	99,9999
1,0	555	1,49	10,3	0,16	0,85	2,7	0,05	99,9999
Номинальный диаметр 0,25 мкм (микротонкое волокно)								
2,2	608	1,58	9,1	0,23	0,61	4,0	0,05	99,929
1,8	601	1,42	7,4	0,22	0,68	4,2	0,05	99,943
1,5	554	1,44	7,0	0,23	0,69	5,1	0,05	99,996
1,2	538	1,40	3,5	0,25	0,76	14,5	0,05	99,994
0,9	532	1,39	2,3	0,32	0,84	30,3	0,05	99,994

Анализ результатов определения прочности при растяжении показал значительные отличия в поведении образцов из стеклянных волокон. Так, разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma$ ) растет по мере снижения длины волокон в исследуемом диапазоне значений вопреки общепринятым представлениям, справедливым для материалов из растительных волокон. При этом деформация ( $\varepsilon$ ) закономерно снижается с уменьшением средней длины волокна. Как известно, стеклянные волокна не способны к фибриллированию и повышению эластичности в процессе их переработки. Таким образом, сохранение длины стеклянных волокон ( $l_{в.}$ ) не обуславливает повышения прочности материала. Необходимо отметить крайне низкие значения межволоконных сил связи ( $F_{св.}$ ) даже при использовании связующего в композиции материала. В ходе исследований выявили, что прочность материала при нулевом расстоянии между зажимами ( $\sigma_p^0$ ), косвенно оценивающая собственную прочность стеклянного волокна, сопоставима с прочностью материала в целом и практически не зависит от средней длины волокон в образце. Таким образом, было выдвинуто предположение, что повышение прочности при растяжении по мере снижения длины волокна происходит за счет увеличения сил трения в результате уплотнения структуры листа, о чем свидетельствует снижение толщины ( $\delta$ ) и индекса формования исследуемых

образцов. Отмеченная тенденция справедлива для стеклянных волокон номинальным диаметром не более 0,4 мкм.

Расчет критической длины стеклянных волокон ( $l_{кр.}$ ) позволил установить механизм разрушения стекловолокнистых бумагоподобных материалов, свидетельствующий о преимущественном выдергивании стеклянных волокон из структуры листа ввиду многократно повышенных значений критической длины по сравнению со средней для исследуемых марок стеклянных волокон.

Базальтовые штапельные волокна в качестве сырья используются только для получения отдельных групп нетканых бумажных материалов, например, сепараторных бумаг для кондиционеров охлаждения воздуха или для фильтровальных бумаг с повышенной термостойкостью. Дополнительным преимуществом является меньшая стоимость базальтовых волокон по сравнению со стеклянными. Ограничение использования базальтовых волокон для нетканых бумажных материалов связано с их большим номинальным диаметром и большим количеством образующихся грубых неволокнистых включений (3 % для марки БУТВ, до 10 % для БСТВ). Базальтовые волокна также отличаются высокой полидисперсностью длины и диаметра (см. табл. 4.14). Влияние длины базальтовых волокон марок БУТВ и БСТВ на свойства нетканого бумажного материала представлено в табл. 4.19 [187].

Снижение толщины материалов, отмеченное при сокращении средней длины волокна, закономерно, и его можно объяснить уплотнением структуры в результате перераспределения коротких волокон в объеме материала. Это приводит к росту разрушающего напряжения и других характеристик прочности при растяжении при одновременном снижении деформации исследуемых образцов.

Подобное поведение образцов из базальтовых волокон укладывается в механизмы разрушения, справедливые для стекловолокнистых материалов и описанные в работах [187], [210]. Оно сформулировано следующим образом: повышение прочности при растяжении по мере снижения длины волокна происходит за счет увеличения сил трения в результате уплотнения структуры листа, о чем свидетельствует снижение толщины. Данная тенденция справедлива для базальтовых волокон обоих марок.

Таким образом, суммируя полученные результаты с имеющимися данными по стекловолокнистым образцам, можно говорить о прямо пропорциональной зависимости свойств лабораторных образцов от длины и стеклянных, и базальтовых волокон.

Таблица 4.19

Влияние длины базальтовых штапельных волокон  
на качественные показатели нетканого бумажного материала  
сепарационного назначения

Марка	Характеристика	Значение					
БСТВ	Средняя длина волокна $l$ , мм	2,6	2,0	1,6	1,4	1,3	1,2
	Средняя толщина $\delta$ , мкм	394	389	361	341	346	323
	Разрывная длина $L$ , м	185	179	270	244	415	657
	Жесткость при растяжении $St$ , кН/м	38,8	31,3	49,4	46,7	76,2	120,1
	Напряжение при растяжении $\sigma$ , МПа	0,50	0,47	0,77	0,70	1,24	2,03
	Деформация $\varepsilon$ , %	0,80	0,92	0,81	0,66	0,76	0,71
	Модуль упругости $Et$ , МПа	98	80	137	137	220	371
БУТВ	Средняя длина волокна $l$ , мм	1,8	1,5	1,2	1,1	1,0	0,8
	Средняя толщина $\delta$ , мкм	353	351	332	306	306	294
	Разрывная длина $L$ , м	253	303	365	446	457	575
	Жесткость при растяжении $St$ , кН/м	45,6	66,9	71,7	85,7	79,9	95,4
	Напряжение при растяжении $\sigma$ , МПа	0,97	0,90	1,17	1,40	1,35	1,92
	Деформация $\varepsilon$ , %	0,87	0,80	0,73	0,61	0,68	0,62
	Модуль упругости $Et$ , МПа	137	190	226	234	280	324

Учитывая, что промышленное изготовление образцов сопряжено с влиянием бóльшего количества факторов, полученные закономерности апробированы на образцах фильтровальных материалов, изготовленных в производственных условиях. На рис. 4.13 наглядно продемонстрировано влияние длины волокна на качество структуры нетканого материала, оцениваемое индексом формования.

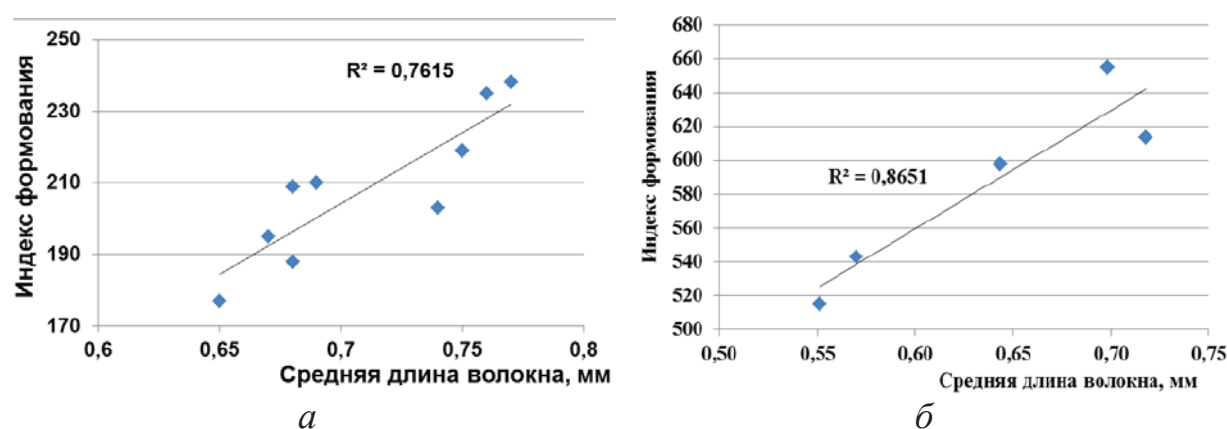


Рис. 4.13. Влияние средней длины волокна на индекс формования материала на основе: *а* – стеклянных волокон, *б* – базальтовых волокон

Дальнейший анализ полученных данных позволил установить характеристики структуры, оказывающие наибольшее влияние на качественные показатели высокоэффективных минераловолокнистых фильтровальных материалов: индекс формования и содержание мелких флокул (рис. 4.14).

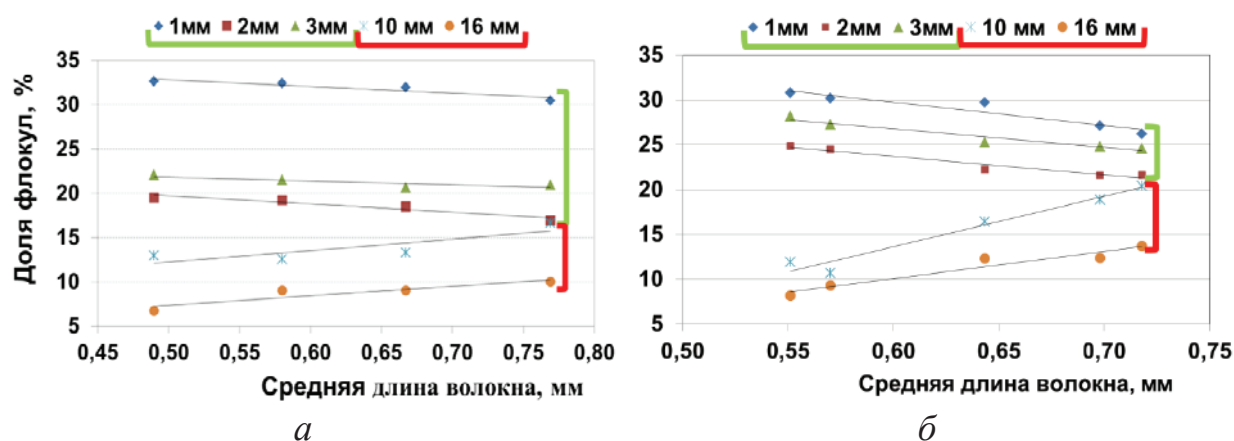


Рис. 4.14. Влияние средней длины волокон на содержание флокул с диаметром 1, 2, 3, 10, 16 мм в структуре материала:  
а – стеклянных, б – базальтовых волокон

Зависимости влияния характеристик структуры на эффективность очистки воздушных сред исследуемых материалов показали, что, чем ниже индекс формования и равномернее структура, тем лучше показатель эффективности очистки (рис. 4.15).

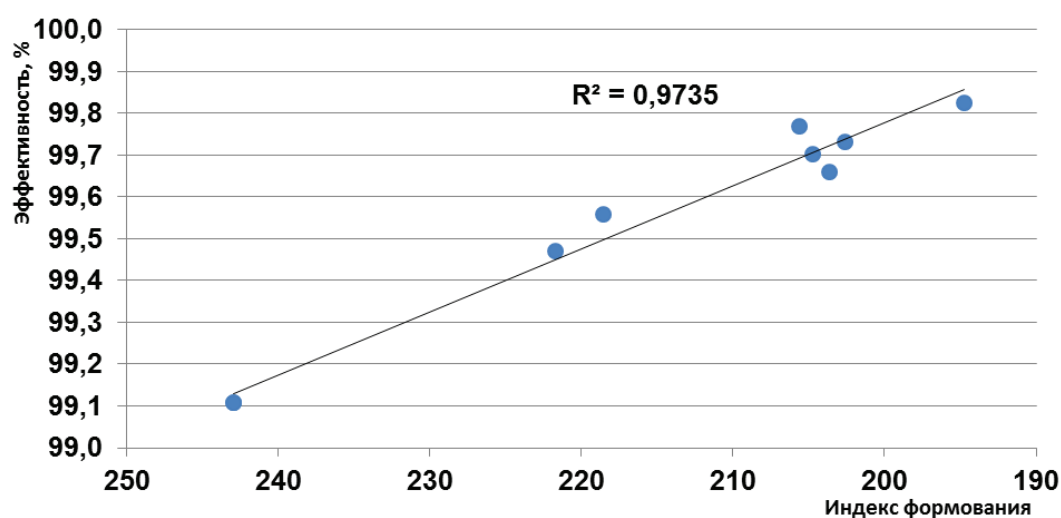


Рис. 4.15. Зависимость эффективности фильтрования от индекса формования

Как показывают графики, высокое содержание крупных флокул характерно для материалов меньших классов очистки E11–E12, в то время как высокое содержание мелких флокул – для более высоких классов очистки H13–H14.

Резюмируя представленные результаты, можно выделить значимые зависимости для фильтровальных материалов, которые укладываются в следующий ряд:

*средняя длина волокна → характеристики структуры → характеристики качества.*

Данные, полученные экспериментальным путем, дали основание выделить показатель «содержание мелких флокул» как качественный, позволяющий прогнозировать эффективность фильтрации и прочностные свойства высокоэффективных материалов наиболее востребованных классов фильтрации H13–H14. Анализ результатов позволил рекомендовать уровень характеристик структуры высокоэффективных минеральноволокнистых материалов классов не ниже классов H13 с хорошей способностью к переработке (например, гофрированию) в готовые изделия.

Для получения материалов класса фильтрации H13 содержание мелких флокул (диаметром не более 3 мм) должно достигать 70 %, U15 – не менее 80 % при удовлетворительной прочности. Вид структуры материала на просвет будет выглядеть аналогично представленному на рис. 4.16. Рекомендованный уровень характеристик структуры материалов приведен в табл. 4.20. (Для базальтоволокнистых материалов индекс формирования допускается до 500.)

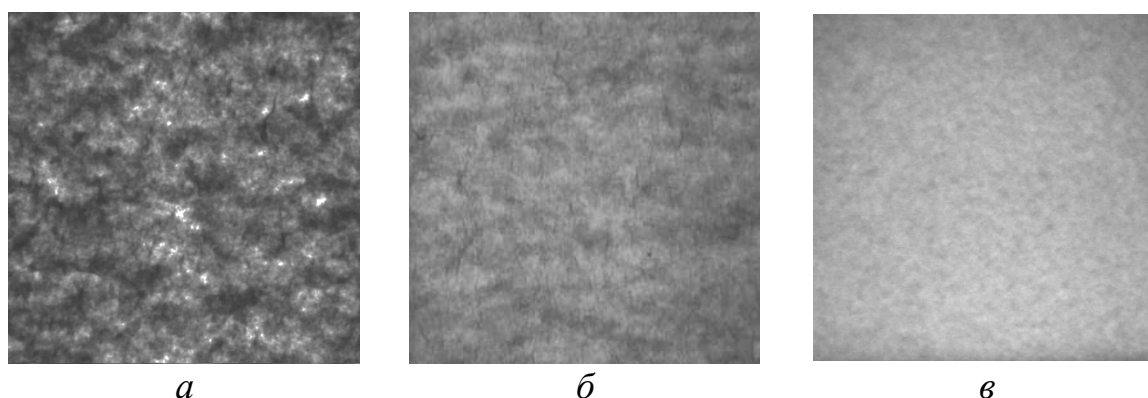


Рис. 4.16. Фотографии просвета минеральноволокнистых материалов с классом фильтрации: а – E11; б – H13; в – U15

Таким образом, показатель средней длины волокна является ключевым звеном в цепи процесса формирования равномерного бумажного полотна на БДМ. Поэтому можно утверждать, что средняя длина



волокна косвенно влияет на класс эффективности фильтровального материала. Для более быстрого и точного прогнозирования класса очистки можно использовать показатель индекса формирования [187].

Таблица 4.20

Рекомендованный уровень характеристик структуры  
минеральноволокнистых материалов

Характеристика	Класс эффективности материала		
	Е 11–Е 12	Н 13–Н 14	U 15
Индекс формирования	$\leq 250^*$	$\leq 180$	80–100
Содержание флокул, %:			
– мелких (диаметр 1–3 мм)	$\geq 55$	$\geq 70$	$\geq 80$
– крупных (диаметр 10–16 мм)	$\leq 30$	$\leq 20$	$\leq 13$

Для направленного регулирования процесса укорочения стеклянных волокон контролировали изменения их длины в зависимости от условий диспергирования. Описание процесса осуществляли по критерию Рейнольдса ( $Re$ ) для оценки степени турбулентности системы. Процесс диспергирования определяли с учетом конструкционных особенностей гидроразбивателя и технологических параметров: концентрация суспензии ( $c = 0,05 \dots 1,0$  %) и скорость перемешивающего устройства ( $n \leq 3000$  об/мин) – рис. 4.17.

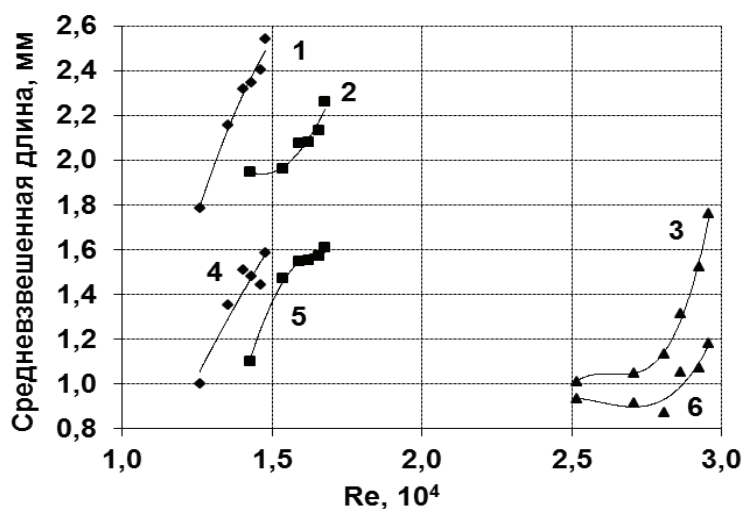


Рис. 4.17. Изменение длины стекловолокна в зависимости от интенсивности диспергирования;  
скорость перемешивания: 1, 4 – 1500; 2, 5 – 1700; 3, 6 – 3000 об/мин;  
продолжительность перемешивания: 1, 2, 3 – 5 мин; 4, 5, 6 – 15 мин

Результаты анализа позволили установить оптимальные условия процесса диспергирования:  $1,4 \times 10^4 \leq Re \leq 2,9 \times 10^4$ . При  $Re < 1,4 \times 10^4$  условия «мягкие», необходимо увеличение продолжительности процесса ( $\tau$ ) для получения суспензии с заданной средней длиной волокна. При  $Re > 2,9 \times 10^4$  происходит резкое укорочение волокон и накопление мелкой фракции, не способной образовывать прочный волокнистый каркас. По проведенным расчетам был выделен ключевой параметр, влияющий на абсолютную величину  $Re$  – скорость работы перемешивающего устройства, что наглядно продемонстрировано на примере стекловолокон номинальным диаметром 0,25 мкм.

Высказанные предположения подтверждены несимбатным характером кривой на 3000 об/мин, отражающей изменения максимальной длины и доли КВФ (рис. 4.18). При этом наибольшее укорочение стекловолокна наблюдали при  $c > 0,3$  % и  $\tau > 10$  мин.

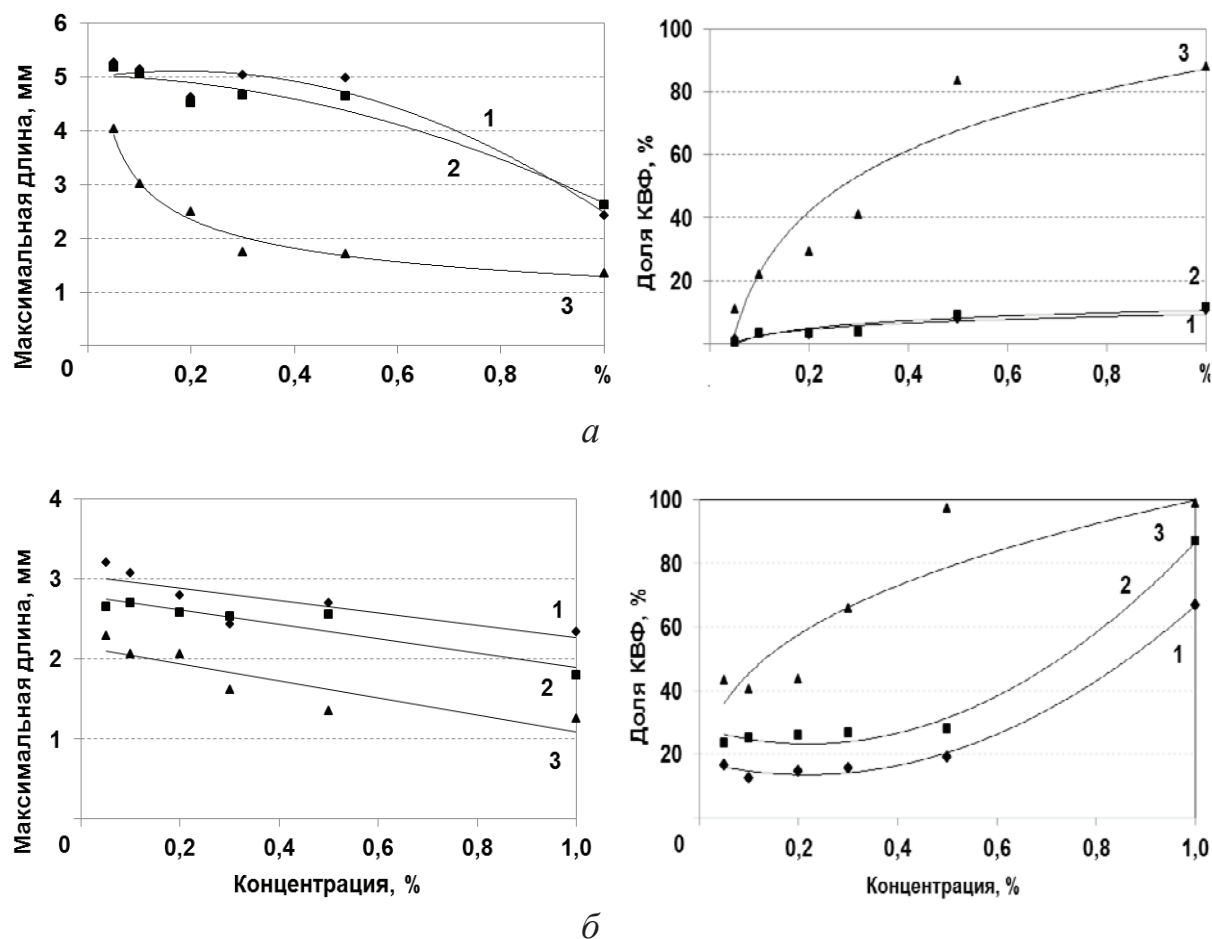


Рис. 4.18. Изменение характеристик стекловолнистой суспензии в зависимости от ее концентрации и продолжительности перемешивания 5 мин (а) и 15 мин (б): скорость перемешивания: 1 – 1500; 2 – 1700; 3 – 3000 об/мин

Результаты экспериментов позволили выделить значения технологических параметров, обеспечивающие рекомендованные значения  $Re$ , для направленного регулирования процесса диспергирования. Например, критическими значениями при повышенной интенсивности диспергирования ( $Re = 2,9 \times 10^4$ ) являются  $n = 3000$  об/мин,  $\tau = 15$  мин,  $c = 0,2$  %; при низкой интенсивности ( $Re = 1,4 \times 10^4$ )  $n = 1500$  об/мин,  $\tau = 15$  мин,  $c = 0,5$  %.

Результаты проведенных исследований позволяют обоснованно выбрать технологические параметры для получения бумагоподобных материалов фильтровального назначения с заданными свойствами.

#### **4.4. Технологические особенности получения нетканых бумажных материалов**

Ведущими разработчиками технологических линий для производства нетканых материалов из синтетических, искусственных и минеральных волокон в настоящее время являются такие компании, как Andritz Kusters [211] и PAMA [212] (Германия). При этом в общей технологической схеме (рис. 4.19), как правило, предусмотрено два или три отдельных потока для подготовки волокнистых полуфабрикатов разной природы или способа получения, например минеральных и растительных или синтетических штапельных и рубленых волокон. Бумагоделательные машины для нетканых технологий (nonwovens), представленные на рис. 4.20, отличаются наклонной конструкцией сечного стола, обеспечивающей равномерность просвета листа, что особенно актуально при использовании длинноволокнистых полуфабрикатов.

Основные отличия показанных на рис. 4.20 технологических линий относятся к прессовой и сушильной частям машины.

Так, в конструкции БДМ (рис. 4.20, а) использована технология TAD – метод просасывания воздуха через полотно бумаги. Это позволяет получать полотна большей пористости и пухлости.

На рис. 4.20, б представлена комбинированная сушка, сочетающая классическую контактную сушку и технологию TAD.

На рис. 4.20, в сушка полотна осуществляется конвективным способом в потоке горячего воздуха.

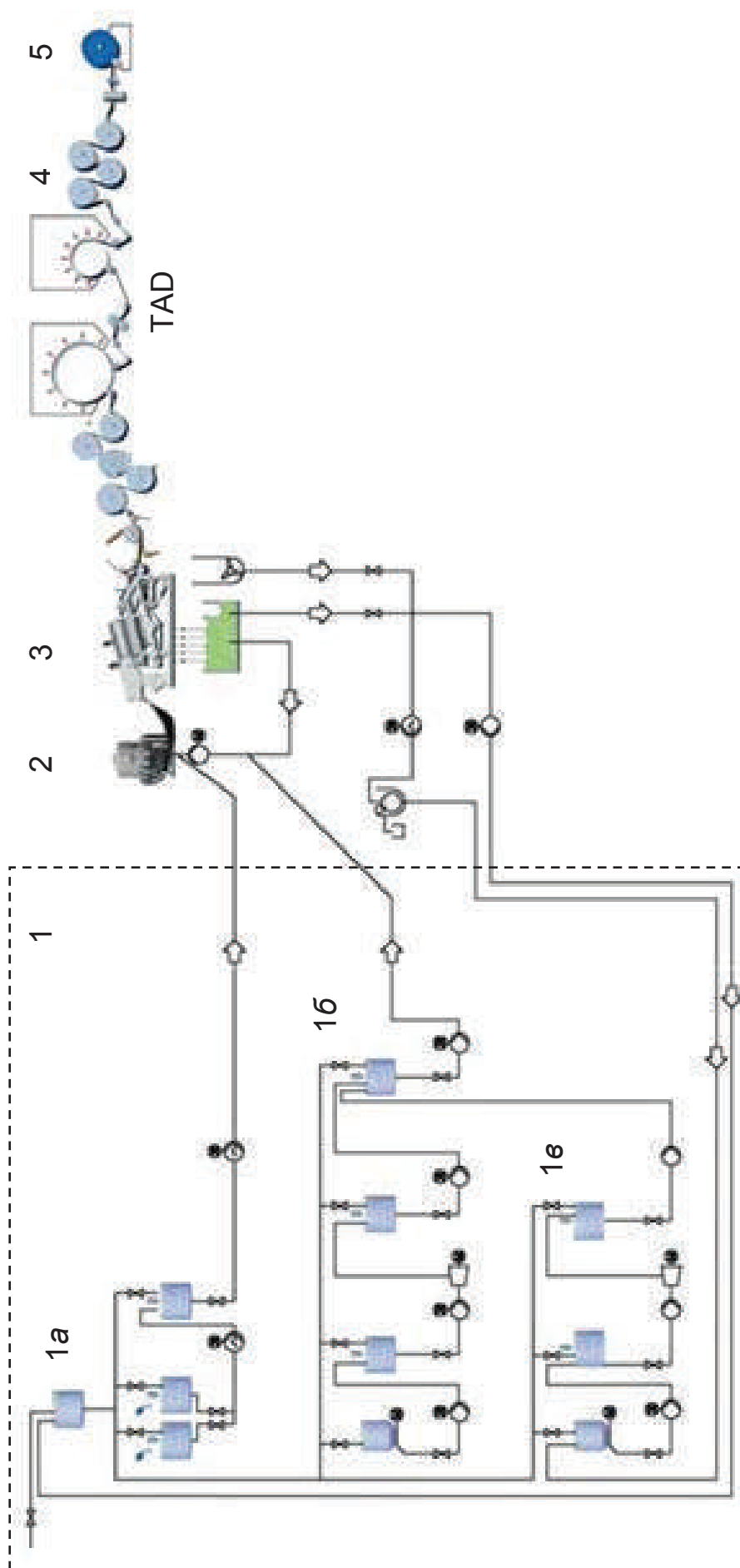


Рис. 4.19. Общая технологическая схема получения нетканых бумажных материалов:

1 – отдел массоподготовки: 1а, 1б – параллельные линии подготовки волокнистых полуфабрикатов, 1в – переработка оборотного брака; 2 – машинный сеточный стол; 3 – наклонный сеточный стол; 4 – комбинационная сушка, 5 – накат

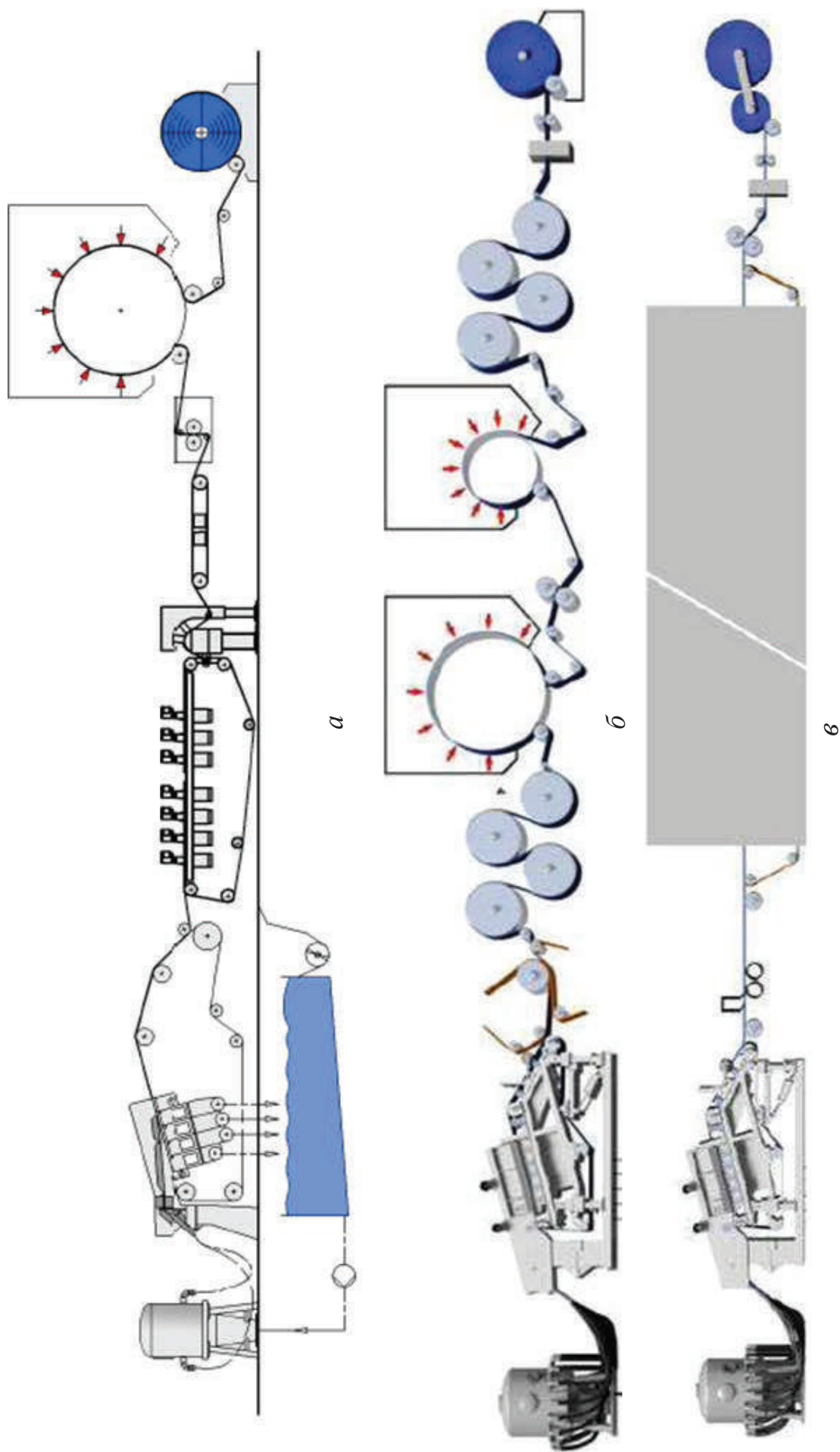


Рис. 4.20. Схемы БДМ разных конструкций для получения нетканых материалов от компании Andritz Kusters

Интерес к нетканым материалам в ближайшие годы будет неуклонно расти, при этом следует отметить, что большая часть бумажных нетканых материалов являются стратегически важными для защиты национальных интересов стран-производителей.

В связи с этим остро встает вопрос о создании современных российских производств, выпускающих высокотехнологичные конкурентоспособные на мировом рынке нетканые бумажные материалы разного и в первую очередь стратегического назначения.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Наноцеллюлоза: рынок и перспективы/ФГБУ «ГосНИИгенетика». Москва. – 2017. – URL: <https://www.agroxxi.ru/anonsy/nanocellyuloza-rynok-i-perspektivy.html> (дата обращения 05.02.2019).
2. Keshk, S. Cellulose Production and Its Industrial Applications Bacterial / S. Keshk // Journal of Bioprocessing & Biotechniques. – 2014. – Vol. 4., N 2. – P. 2–10.
3. Yang, J. The research of adding bacterial cellulose to improve the strength of long-fiber paper / J. Yang, C. Zhao, Y. Jiang, W. Han // 4th International Conference on Machinery, Materials and Computing Technology: Atlantis Press. – 2016. – P. 391–394.
4. Stanisławska, A. Bacterial nanocellulose as a microbiological derived nanomaterial advances in materials science / A. Stanisławska // Advances In Materials Science. – 2016. – Vol. 16. – N 4 (50). – P. 45–57.
5. Gayathry, G. Production and characterization of microbial cellulosic fibre from *Acetobacter xylinum* / G. Gopalaswamy // Indian Journal of Fibre & Textile Research. – 2014. – Vol. 39. – P. 93–96.
6. Патент № 2141530 Российская Федерация, C12N1/20, C12P19/02. Состав питательной среды культивирования *Acetobacter Xylinum* для получения бактериальной целлюлозы (варианты) : № 98108987/13 : заявл. 05.05.98, опубл. 20.11.99 / А. А. Ткаченко, А. К. Хрипунов. – 2 с.
7. Патент № 2189394 Российская Федерация, МПК C12P 19/04(2006.01), C12N 1/20(2006.01), C12R 1/02(2006.01). Состав питательной среды культивирования *Acetobacter Xylinum* для получения бактериальной целлюлозы (варианты). № 98100669/13/ заявл. 12.01.98 : опубл. 20.09.02 / А. К. Хрипунов. – 2 с.
8. Смирнова, Е. Г. Повышение устойчивости бумаги к старению формированием ее композиционного состава : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : дис. ... док. техн. наук / Е. Г. Смирнова ; ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна». – Санкт-Петербург, 2014. – 311 с.
9. Афанасьев, М. В. Применение бактериальной целлюлозы в производстве бумаги / М. В. Афанасьев, Е. Г. Смирнова // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы III Всероссийской конференции (Барнаул : Изд-во Алтайского университета 2007 года) – Барнаул, 2007. В 3 кн. – С. 80–83.

10. Смирнова, Е. Г. Долговечность целлюлозных материалов для производства печатных видов бумаги / Е. Г. Смирнова, М. В. Афанасьев, С. А. Евтюхов, Е. М. Лоцманова // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 12. – С. 33–35.

11. Смирнова, Е. Г. Применение материалов, полученных с помощью нанотехнологий, в производстве бумаги / Е. Г. Смирнова, М. В. Афанасьев // Известия СПбЛТА. – 2009. – Вып. 188. – С. 240–245.

12. Патент № 2472891 Российская Федерация, МПК D21H 17/25(2006.01), D21H 25/18(2006.01). Способ восстановления недостающих частей листов бумаги. № 2011123979 : заявл. 15.06.2011 ; опубл. 20.01.2013 / Е. Г. Смирнова, Е. М. Лоцманова, А. К. Хрипунов, А. А. Ткаченко. – 5 с.

13. Патент № 2415221 Российская Федерация, МПК D21H 27/12(2006.01), D21H 17/25(2006.01), C12S 3/08(2006.01). Способ получения электроизоляционной бумаги. № 2010117529 : заявл. 30.04.2010 ; опубл. 27.03.2015 / Н. М. Журавлева, Б. И. Сажин, Е. Г. Смирнова, А. К. Хрипунов, А. А. Ткаченко. – 4 с.

14. Журавлева, Н. М. Повышение срока службы бумажно-пропитанной изоляции / Н. М. Журавлева, Д. В. Кизеветтер, Е. Г. Смирнова, А. С. Резник, Н. С. Панин // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – № 9(40). – С. 22–24.

15. Журавлева, Н. М. О повышении ресурса бумажно-пропитанной изоляции силовых трансформаторов / Н. М. Журавлева, А. С. Резник, Д. В. Кизеветтер, А. С. Тукачева, Е. Г. Смирнова // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2015. – № 4(231). – С. 115–124.

16. Zhuravleva, N. The study of thermal aging components paper-impregnated insulation of power transformers / N. Zhuravleva, A. Reznik, A. Tukacheva, D. Kiesewetter, E. Smirnova // IEEE. – 2016. – P. 747–751. – DOI: 10.1109/EIConRusNW.2016.7448288.

17. Zhuravleva, N. On the increasing of the sorption capacity and temperature resistance of cellulosic insulation dielectrics / N. Zhuravleva, A. Reznik, A. Tukacheva, D. Kiesewetter, E. Smirnova // Proceedings of the 11th International Conference «ELECTRO 2016». – 2016. – P. 649–653. – DOI: 10.1109/ELEKTRO.2016.7512160.

18. Zhuravleva, N. About the possibilities of increasing the reliability of paper-impregnated insulation of power transformers / N. Zhuravleva, A. Reznik, A. Tukacheva, D. Kiesewetter, E. Smirnova // Proceedings of 57th International Scientific Conference on Power and Electrical Engineering of Riga Technical University (RTUCON). – 2016. – P. 1–4. – DOI: 10.1109/RTUCON.2016.7763089.



19. Журавлева, Н. М. Влияние степени полимеризации макромолекулы целлюлозы на работоспособность бумажно-пропитанной изоляции силовых трансформаторов / Н. М. Журавлева, А. С. Резник, Д. В. Кизеветтер, Д. А. Ташланов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Естественные и инженерные науки. – 2017. – Т. 23. – № 2. – С. 53–61.

20. Zhuravleva, N. The impact of the degree of polymerisation of the cellulose molecules on the electrical and mechanical properties of insulating paper / N. Zhuravleva, A. Reznik, D. Kiesewetter, D. Tashlanov // Proceedings of the 2017 IEEE Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference, ElConRus. – 2017. – Статья № 7910781. – P. 1220–1223. – DOI: 10.1109/ElConRus.2017.7910781.

21. Zhuravleva, N. On Possibility of Power Transformer Operational Reliability Increase / N. Zhuravleva, A. Reznik, A. Tukacheva, D. Kiesewetter, E. Smirnova, A. Khripunov // Proceedings PQ. – 2016. – P. 193–197. – DOI:10.1109/PQ.2016.7724112.

22. Резник, А. С. Повышение термостабильности компонентов высоковольтной бумажно-пропитанной изоляции путем структурной модификации целлюлозной бумаги : дис. ... канд. техн. наук / А. С. Резник : ФГАОУ дополнительного профессионального образования «Петербургский энергетический институт повышения квалификации». – Санкт-Петербург, 2017. – 212 с.

23. Журавлева, Н. М. Электрофизические характеристики бумажно-пропитанной изоляции при модификации целлюлозной основы биополимером / Н. М. Журавлева, Д. В. Кизеветтер, А. С. Резник, Е. Г. Смирнова, А. К. Хрипунов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Естественные и инженерные науки. – 2018. – Т. 24. – № 1. – С. 75–86.

24. Borisek, R. Die Mechanism der Zweistufen Sulfjtkochungen / R. Borisek // Zelstoff und Papier. 1964. – Bd. 13 – N 10. – P. 299–303.

25. Москалева, В. Е. Диагностические признаки недревесных растительных и химических волокон : учебное пособие / В. Е. Москалева, З. Е. Брянцева [и др.]; под ред. Н. П. Зотовой-Спановской. – М. : Лесн. пром-сть, 1981. – 119 с.

26. Непенин, Н. Н. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы : учебное пособие для вузов / Н. Н. Непенин, Ю. Н. Непенин. – Москва : Экология. Издание 2-е, перераб. 1994. – 592 с. – ISBN 5-7120-0464-х.

27. Кулев, И. Г. Производство соломенной массы / И. Г. Кулев. – Москва : Государственное лесное техническое издательство, 1933. – 48 с.

28. Зайцев, В. Б. Рассказ о рисе / В. Б. Зайцев – Москва : Колос. Изд. 2-е, перераб. и доп. – 1980. – 191 с.
29. Köhler, F. E. Köhler's Medizinal-Pflanzen. GeraUntermhaus. Атлас лекарственных растений с иллюстрациями и краткими пояснениями, 1887.
30. Сапрыкина, Л. В. Состояние и перспективы термической переработки рисовой шелухи / Л. В. Сапрыкина, Н. В. Киселева // Химия древесины. – 1990. – № 6. – С. 3–7.
31. Вураско, А. В. Применение плодовых оболочек риса в качестве углерод-кремнеземных пористых материалов для каталитических систем (обзор) / А. В. Вураско, И. О. Шаповалова, Л. А. Петров, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 11. – С. 49–56.
32. Митрофанов, А. С. Овес / А. С. Митрофанов, К. С. Митрофанова. – Москва : Колос. Изд. 2-е, перераб. – 1972. – 269 с.
33. Иванов, С. Н. Технология бумаги : учебное пособие / С. Н. Иванов. – Москва : Школа бумаги. Изд. 3-е. – 2006. – 696 с. – ISBN 5-86472-161-1.
34. Алексеева, Е. С. Генетика, селекция и семеноводство гречихи : учеб. пособие для вузов по спец. «Агрономия» / Е. С. Алексеева, З. П. Паушева. – Киев : Выща шк. Изд. 2-е, перераб. и доп. – 1988. – 206 с. – ISBN 5-11-000256-8.
35. Дербенцев, Ф. Ф. Использование тростника в целлюлозно-бумажной промышленности / Ф. Ф. Дербенцев, П. Б. Хейфец-Полисская // Бумажная промышленность. – 1959. – Т. 33. – № 5. – С. 14–15.
36. Никитин, В. М. О составе рисовой соломы Северной Кореи / В. М. Никитин, Ким Ха Дин // Бумажная промышленность. – 1958. – Т. 33. – № 5. – С. 15–16.
37. Технология целлюлозно-бумажного производства : справочные материалы : в 3 томах. Т. 3, Ч. 2. – Санкт-Петербург : Политехника, 2003. – 633 с. – ISBN 5-7325-0708-6.
38. Шарков, В. И. Количественный химический анализ растительного сырья / В. И. Шарков, Н. И. Куйбина, Ю. П. Соловьева. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Москва : Лесная промышленность, 1968. – 60 с.
39. Шарков, В. И. Химия гемицеллюлоз: монография / В. И. Шарков, Н. И. Куйбина. – Москва : Лесная промышленность, 1972. – 440 с.
40. Жеребов, Л. П. Химический состав ржаной соломы // Бумажная промышленность / Л. П. Жеребов. – 1936. – № 3. – С. 16–24.

41. Вураско, А. В. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозного материала при комплексной переработке сельскохозяйственных культур / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, А. Р. Галимова (Минакова), Е. А. Мозырева, Н. Н. Гулемина, Л. А. Земнухова // Журнал «Химия растительного сырья». – 2006. – № 4. – С. 5–10.

42. Земнухова, Л. А. Переработка отходов гречишного производства с целью получения целлюлозного материала / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, А. Р. Галимова (Минакова) // Сборник научных трудов, 4-й Международный симпозиум «Химия и химическое образование». Инновационный образовательный проект ДВГ. – Владивосток, 2007. – С. 186–188.

43. 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.

44. Вураско, А. В. Получение целлюлозы окислительно-органо-сольвентным 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.

45. Плотникова, Е. М. Комплексная переработка сельскохозяйственных отходов с целью получения целлюлозного материала : материалы II Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов / Е. М. Плотникова, О. М. Янголова, А. Р. Галимова (Минакова), А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер. – Екатеринбург, 2005.

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

47. Вураско, А. В. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса / А. В. Вураско, А. Р. Галимова (Минакова), Б. Н. Дрикер, Е. А. Мозырева, Л. А. Земнухова // Журнал «Химия растительного сырья». – 2007. – № 2. – С. 21–25.

48. 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.

49. Дудкин, М. С. Гемицеллюлозы: монография / М. С. Дудкин, В. С. Громов. – Рига : Зинатне, 1991. – 488 с. – ISBN 5-7966-0377-9.

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

51. Адэйр, К. Рис и его качество : монография / К. Адэйр, О. Улиано, Т. Аказава [и др.] ; перевод с англ. Г. М. Бардышева и Н. А. Емельяновой ; под ред. и с предисл. д-ра техн. наук Е. П. Козьминой. – Москва : Колос, 1976. – 400 с.

52. Вураско, А. В. Ресурсосберегающая переработка отходов крупяных и злаковых культур в целях получения технической целлюлозы / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, А. Р. Минакова, Э. В. Мертин // «Лесной журнал». – 2010. – № 5. – С. 106–114.

53. Рубин, Б. А. Физиология сельскохозяйственных растений ; в 12 томах. Т. 5 / С. С. Андреев, Ф. М. Куперман и П. С. Ерыгин. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1969. – 416 с.

54. Земнухова, Л. А. Полисахариды из отходов производства гречихи / Л. А. Земнухова, С. В. Томшич, Е. Д. Шкорина и др. // Журнал прикладной химии. – 2004. – № 7. – С. 1192–1196.

55. Муравьева, Д. А. Фармакогнозия : учебник / Д. А. Муравьева. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Москва : Медицина, 1991. – 560 с.

56. Мертин, Э. В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органосольвентным способом с применением озона : дис. ... канд. техн. наук / Э. В. Мертин ; Екатеринбург : ФГБОУ ВО Уральский государственный лесотехнический университет. – 2013. – 153 с.

57. Бабко, А. К. Количественный анализ : учебник для химических специальностей университетов / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1962. – 508 с.

58. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко. – Киев : «Наукова думка», 1974. – 835 с.

59. Курицкий, Б. Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0 : учебник / Б. Я. Курицкий. – Санкт-Петербург, 1997. – 384 с. – ISBN 5-7791-0037-3.

60. Вураско, А. В. Изучение закономерностей влияния щелочной обработки на свойства органосольвентной целлюлозы из соломы риса / А. В. Вураско, Е. И. Симонова, А. Р. Минакова, Д. Д. Манойлович // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2018. – Вып. 223. – С. 228–248.

61. Vurasko, A. V. Statistic Simulation of the Delignification Process / A. V. Vurasko, V. V. Glukhikh, E. I. Simonova, A. R. Minakova // Proceedings of the Annual Scientific International Conference (Nizhniy Tagil, Russia, May 4). – 2018. – P. 7–16.

62. Патент № 2179209 Российская Федерация, МПК D21C9/16. Способ делигнификации и отбелики целлюлозных материалов ; № 2001110266/12 : заявл. 16.04. 01 ; опубл. 10.02.02 / Е. А. Мозырева, Б. Н. Дрикер, С. А. Киреева.– 4 с.

63. 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.

64. Непенин, Н. Н. Производство сульфатной целлюлозы : учебное пособие для вузов / Н. Н. Непенин, Ю. Н. Непенин. – Издание 2-е, перераб. – Москва : Лесная промышленность, 1990. – 600 с. – ISBN 5-7120-0266-3.

65. Вураско, А. В. Качество жизни : Проблемы и перспективы XXI века : научная монография / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Г. В. Астратова [и др.]. Определение оптимальных условий получения технической целлюлозы из отходов переработки недревесного растительного сырья. Под общей и научной редакцией Г. В. Астратовой. – Екатеринбург, 2013. С. 230–236.

66. Тихонова, Е. В. Ресурсосберегающая комплексная переработка соломы с целью получения продуктов народнохозяйственного назначения / Е. В. Тихонова, А. В. Вураско, А. Р. Галимова (Минакова), Б. Н. Дрикер // Энерго- и ресурсосбережение, нетрадиционные и возобновляемые источники энергии : сборник материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической выставки студентов, аспирантов и молодых ученых, Екатеринбург, 2006. С. 389–391.

67. Карлссон, Х. Гид по волокну. Анализ волокна и его применение в ЦБП: справочное руководство. Пер. с фин. А. М. Кряжев. Lorentzen\$Wettré. BOX 4, SE-16493, KISTA, Sweden, 2008. – 133 с.

68. Денисова, М. Н. Исследование физико-химических особенностей целлюлозы и структурно-размерных характеристик волокна, полученных гидротропным способом из легковозобновляемых видов недревесного сырья / М. Н. Денисова, Г. В. Сакович // Материалы и технологии XXI века: доклады 4 Всероссийской научно-практической

конференции молодых ученых и специалистов (Бийск, 9–11 сентября 2015). – Бийск, 2015. – С. 175–179.

69. Вшивкова, И. А. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. Размерные характеристики волокон из пшеничной соломы / И. А. Вшивкова, Р. З. Пен, Н. В. Каретникова // Химия растительного сырья. – 2013. – № 2. – С. 37–41.

70. Технология целлюлозно-бумажного производства : справочные материалы : в 3 томах. Т. 1, Ч. 1. / Санкт-Петербург : Политехника, 2002. – 424 с. – ISBN 5-7325-0708-6.

71. 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.

72. Король, П. В. Использование соломы в целлюлозобумажной промышленности / П. В. Король // Лис.ж. – 1993. – № 2. – С. 39–41.

73. Вураско, А. В. Комплексная технология получения целлюлозных материалов из недревесного растительного сырья / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Е. А. Мозырева, А. Р. Галимова (Минакова) // 9 Международная научно-техническая конференция RAR-FOR 2006. «Актуальные проблемы и перспективы развития российской целлюлозно-бумажной промышленности». – Санкт-Петербург, 2006. С. 13–14.

74. Патент № 2312946 Российская Федерация, МПК D21 C/02/. Способ получения целлюлозы ; № 2312946 : заявл. 31.03.2006 ; опубл. 20.12.2007 / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Л. А. Земнухова, Е. А. Мозырева, А. Р. Галимова (Минакова), Е. М. Плотникова. – 7 с.

75. Земнухова, Л. А. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса / Л. А. Земнухова, Г. А. Федорищева, А. Г. Егоров, В. И. Сергиенко // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 1. – С. 324–328.

76. Пен, Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics / Р. З. Пен // Международный журнал экспериментального образования. № 10-2. – 2003. – С. 160–161.

77. Вураско, А. В. Получение и применение полимеров из недревесного растительного сырья / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Э. В. Мертин, В. П. Сиваков, А. Ф. Никифоров, Т. И. Маслакова, Е. И. Близнякова // Вестник КГТУ. – 2012. – № 6. – С. 128–132.

78. Патент № 2418122 Российская Федерация, МПК C07C407/00. Способ получения целлюлозы из соломы риса ; № 2010118642/12 : заявл. 07.05.2010 : опубл. 10.05.2011 / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, А. Р. Галимова, Э. В. Мертин, К. Н. Чистякова. – 5 с.

79. Вураско, А. В. Получение целлюлозных материалов при комплексной переработке отходов сельскохозяйственных культур / А. В. Вураско, А. Р. Галимова (Минакова), Б. Н. Дрикер, Е. А. Мозырева // IV Всероссийская научн. конф. «Химия и технология растительных веществ» (Сыктывкар, 25–30 июня 2006 года). – Сыктывкар, 2006. – С. 334.

80. Патент № 2312945 Российская Федерация, МПК D21 C/02/. Способ получения целлюлозы ; № 2006110417/12 : заявл. 31.03.2006 ; опубл. 20.12.2007 / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Л. А. Земнухова, Е. А. Мозырева, А. Р. Галимова (Минакова), В. А. Вураско. – 5 с.

81. 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.

82. Орлов, Н. Н. Получение высокосортной целлюлозы из однолетних растений / Н. Н. Орлов // Бумажная промышленность. – 1934. – № 1. – С. 13–31.

83. Новые способы удаления кремния из черного щелока при варке однолетних растений : материалы конференции Тагши. – 1997. – № 11. – С. 32.

84. Nakano, J. Варка целлюлозы из соломы риса. Влияние зольности при щелочной варке / J. Nakano Y. Kitanaka // Kamipagikyoshi. – 1996. – № 4. – С. 692–696.

85. Шпаков, Ф. В. Беленая натронная целлюлоза из однолетних растений / Ф. В. Шпаков, В. Г. Ермолинский, А. В. Аввакумова, Т. Я. Миронова, И. Н. Жукова // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2010. – № 3. – С. 46–49.

86. Зильберглейт, М. А. Использование диаграммы состав – свойство для изучения реакции получения надмуравьиной кислоты / М. А. Зильберглейт // Химия и химическая технология. – 1980. – № 15. – С. 108–111.

87. Зильберглейт, М. А. Определение кислоторастворимого лигнина в целлюлозных полуфабрикатах, полученных после окислительных варок древесины с надуксусной кислотой / М. А. Зильберглейт, В. М. Резников, Н. В. Черная // Химия древесины. – 1981. – № 2. – С. 40–45.

88. Зильберглейт, М. А. Изучение реакции получения надуксусной кислоты на диаграмме состав – свойство / М. А. Зильберглейт // Изв. АН БССР. Сер. Химия. – 1979. – № 5. – С. 125–128.

89. Зильберглейт, М. А. Метод дискриминации гипотез и оценки нелинейных параметров при изучении кинетики делигнификации древесины ели надуксусной кислотой / М. А. Зильберглейт, В. М. Резников // Химия древесины. – 1981. – № 5. – С. 72–74.

90. Авт. свид. № 821614 СССР, МПК D21C3/04. Способ получения целлюлозного полуфабриката ; № 2782131/29-12 ; заявл. 19.06.1979 ; опубл. 15.04.1981 / М. А. Зильберглейт, В. М. Резников, З. Н. Юхнович. – 4 с.

91. Авт. свид. № 761647 СССР, МПК D21C 3/20 (2006.01) D21C 3/04(2006.01). Способ получения целлюлозного полуфабриката : № 5041324/12 ; заявл. 24.02.1992 ; опубл. 15.09.1994 / В. М. Резников, М. А. Зильберглейт. – 4 с.

92. Sundquist, J. Poppius of non-conventional pulping process in the light of peroxyformic acid cooking experiments / J. Sundquist, L. Problems, K. Laamanen // Pap. ja puu. – 1988. – Vol. 70, N 2. – P. 145–148.

93. Siegl, S. Производство целлюлозы из соломы, тростника и багассы / S. Siegl // Natural pulping – update and progress. – 2002. – P. 237–249.

94. Пен, Р. З. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) / Р. З. Пен // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 61–73.

95. Каретникова, Н. В. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины / Н. В. Каретникова, Р. З. Пен, А. В. Бывшев, В. Е. Тарабанько // Химия растительного сырья. – 2002. – № 2. – С. 21–24.

96. Кузнецов, Б. Н. Делигнификация соломы пшеницы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора / Б. Н. Кузнецов, В. Г. Данилов, И. Г. Судакова, О. В. Яценкова, Н. И. Гарынцева, Е. Ф. Ибрагимова // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 39–44.

97. Пен, Р. З. Свойства пероксидной целлюлозы из пшеничной соломы / Р. З. Пен, Н. В. Каретникова, И. А. Вшивкова, В. Р. Пен // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2. – С. 219–225.

98. Кузнецов, Б. Н. Состав и применение растворимых продуктов каталитической окислительной делигнификации соломы пшеницы / Б. Н. Кузнецов, И. Г. Судакова, Н. Г. Гарынцева, Н. М. Иванченко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – № 19. – С. 527–533.



99. Левданский, В. А. Способ получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы / В. А. Левданский, А. В. Левданский, Б. Н. Кузнецов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2014. – № 1. – Р. 63–70.

100. Каретникова, Н. В. Делигнификация льняной костры / Н. В. Каретникова, Л. В. Чендылова, Р. З. Пен // Химия растительного сырья. – 2018. – № 1. – С. 44–51.

101. Патент № 2150538 Российская Федерация, МПК D21C 3/00. Способ получения целлюлозного полуфабриката : № 99119129/12 : заявл. 03.09.1999 ; опубл. 10.06.2000 / В. Г. Данилов, С. А. Кузнецова, Б. Н. Кузнецов. – 4 с.

102. Патент № 2200155 Российская Федерация, МПК C07C 407/00. Способ получения раствора пероксидов для делигнификации и отбеливания ; заявл. 09.01.2001 ; опубл. 10.03.2003 / Дрикер Б. Н., Мозырева Е. А., Киреева С. А. – 4 с.

103. Галимова, А. Р. Получение целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом при комплексной переработке однолетних растений / А. Р. Галимова, А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы 3 Всероссийской конференции. – Барнаул, 2007. – С. 20–24.

104. Вураско, А. В. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при переработке отходов сельскохозяйственных культур / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, А. Р. Галимова // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 1. – С. 16–19.

105. Вураско, А. В. Целлюлоза из однолетних растений. Окислительно-органо-сольвентные варки / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер. – LAP LAM-BERT. – Саарбрюккен. – 2014. – 129 с.

106. Патласов, В. П. Регенерация растворителей органосольвентной варки древесины / В. П. Патласов, А. Н. Трофимов, Л. Д. Каплун, В. А. Чупрова, А. И. Михайлов // Химия растительного сырья. – 2000. – № 2. – С. 29–35.

107. Кузнецова, С. А. Состав низкомолекулярных продуктов делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / С. А. Кузнецова, О. В. Яценкова, В. Г. Данилов, Г. С. Калачёва, Г. П. Скворцова, Б. Н. Кузнецов // Химия растительного сырья. – 2006. – № 2. – С. 19–24.

108. Гарынцева, Н. В. Состав продуктов делигнификации березы / Н. В. Гарынцева, И. Г. Судакова // Химия. Chemistry. – 2015. – № 8. – С. 451.

109. Пен, Р. З. Окислительная делигнификация древесины : материальный баланс и возможности регенерации химикатов / Р. З. Пен, И. Л. Шапиро, М. О. Леонова // Проблемы химиколесного комплекса. – Красноярск. – 1995. – Ч. 2. – С. 80.

110. Леонова, М. О. Окислительная делигнификация древесины в системе «пероксид водорода – уксусная кислота – вода – пероксокомплексы переходных металлов» : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева ; химия древесины» : дис. ... канд. хим. наук / М. О. Леонова. – Красноярск : Краснояр. гос. технол. акад. – 1996. – 179 с.

111. Полютков, А. А. Технология целлюлозы ; экологически чистое производство : монография / А. А. Полютков, Р. З. Пен, А. В. Бывшев. – Красноярск : Красноярский писатель. – 2012. – 294 с.

112. Вураско, А. В. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья / А. В. Вураско, А. Р. Минакова, Б. Н. Дрикер, В. П. Сиваков, А. М. Косачева // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 165–168.

113. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы : учебное пособие для вузов / З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – Москва : Экология, 1991. – 320 с. – ISBN 5-7120-0264-7.

114. Вураско, А. В. Получение технической целлюлозы окислительно-органосольвентным способом в лабораторной реакторной системе : учебное пособие / А. Р. Минакова, Б. Н. Дрикер, Е. И. Симонова. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2018. – 29 с.

115. Симонова, Е. И. Получение и свойства сорбционных материалов на основе технической целлюлозы из недревесного растительного сырья : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : дис. ... канд. техн. наук / Е. И. Симонова. Екатеринбург : ФГБОУ ВО УГЛТУ. – 2018. – 169 с.

116. Патент № 2312946 Российская Федерация, МПК D21C 1/06, МПК D21C 3/04. Способ получения целлюлозы: № 2006110416 ; заявл. 31.03.2006 ; опубл. 20.12.2007 / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Л. А. Земнухова, Е. А. Мозырева, А. Р. Галимова (Минакова), Е. М. Плотникова. – 5 с.

117. Патент № 2321696 Российская Федерация, МПК D21C 3/02, МПК D21C 3/04, МПК D21C 5/00. Способ получения целлюлозы : № 2006129258/12 ; заявл. 11.08.2006 ; опубл. 10.04.2008 / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Е. А. Мозырева, А. Р. Галимова (Минакова). – 5 с.

118. Тараканов, О. В. Противоморозные добавки на основе суперпластификаторов, минеральных и ускоряющих модификаторов / О. В. Тараканов, Е. А. Белякова, В. И. Горшков // *Regional architecture and engineering*. – 2014. – № 1. – Р. 53–58.

119. Дулькин, Д. А. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги / Д. А. Дулькин, В. А. Спиридонов, В. И. Комаров // *Химия растительного сырья*. – 2008. – № 2. – С. 149–150.

120. Шилдхауэр, Р. М. Опыт работы промышленной установки для регенерации химикатов из черного щелока при сульфатном производстве целлюлозы из рисовой соломы / Р. М. Шилдхауэр // *Палп энд Пейпер Интернешенел*. – 1986. – № 11. – С. 46–49.

121. Лонг, Тан. Предупреждение загрязнения окружающей среды при обработке черного щелока от варки рисовой соломы / Тан Лонг // *Палп энд Пейпер Интернешенел*. – 1986, – № 6. – С. 58–59.

122. Золотов, Ю. А. Разделение и концентрирование в химическом анализе / Ю. А. Золотов // *Рос. хим. журнал*. – 2005. – Т. 49. – № 2. – С. 6–10.

123. Майстренко, В. Н. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов : монография / В. Н. Майстренко, Ю. А. Золотов, Р. З. Хамитов, Г. К. Будников. – Москва : Химия, 1996. – 319 с.

124. Майстренко, В. Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В. Н. Майстренко, Н. А. Клюев. – 3-е изд. (эл.). – Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 326 с.). – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – (Методы в химии). – Систем. требования : Adobe Reader XI ; экран 10". – ISBN 978-5-9963-2608-2.

125. Золотов, Ю. А. Химический анализ без лабораторий : тест-методы / Ю. А. Золотов // *Вестник РАН*. – 1997. – Т. 67. – № 6. – С. 508–513.

126. Золотов, Ю. А. Химические тест-методы анализа : монография / В. М. Иванов, В. Г. Амелин, Ю. А. Золотов. – Москва : Едиториал УРСС, 2002. – 304 с. – ISBN 5-354-00144-7.

127. Островская, В. М. Вода. Индикаторные системы / В. М. Островская, О. А. Запорожец, Г. К. Будников, Н. М. Чернавская // *ВИНИТИ РАН*. – 2002. – 265 с.

128. Амелин, В. Г. Ди- и триаминотриарилметановые реагенты, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, в химических тест-методах анализа / В. Г. Амелин // *Журн. аналит. химии*. – 2008. – Т. 63. – № 3. – С. 327–329.

129. Савин, С. Б. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов / С. Б. Савин, В. П. Дедкова, О. П. Швоева // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 3. – С. 203–217.

130. Вураско, А. В. Кинетика окислительно-органо-растворительной делигнификации недревесного растительного сырья / А. В. Вураско, А. Р. Минакова, Б. Н. Дрикер // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С. 35–40.

131. Вураско, А. В. Разработка сорбционного материала на основе технической целлюлозы однолетних растений / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, И. Г. Первова, А. Р. Минакова, Э. В. Мертин // «Леса России в 21 веке» : материалы IV Международной научно-практической интернет-конференции. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 150–153.

132. Химия формазанов : монография / Б. И. Бузыкин, Г. Н. Липунова, Л. П. Сысоева, Л. И. Русинова. – Москва : Наука, 1992. – 376 с. – ISBN 5-02-001480-X.

133. Прогресс в химии формазанов : синтез – свойства – применение : монография / Б. И. Бузыкин, И. Н. Липунова, Г. И. Сигейкина. – Упр. Российской акад. наук, Межведомственный центр аналитических исслед. в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН. – Москва. – ISBN 978-5-91522-171-9.

134. Pervova, I. G. Synthesis and Application of Solid-phase Reagents with Formzane Groups in Environmental Analysis / I. G. Pervova, T. V. Skorykh, T. I. Maslakova, T. A. Mel'nik, G. N. Lipunova, I. N. Lipunov, Li Wang, Chen Chen // Journal of Shenyang University of Chemical Technology. – 2011. – № 2. – P. 183–191.

135. Маслакова, Т. И. Твердофазные реактивные индикаторные системы с формазановыми группировками в экоанализе / Т. И. Маслакова, И. Н. Липунов, И. Г. Первова, П. А. Маслаков // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2016. – Т. 60. – № 3. – Вып. 1. – С. 81–95.

136. Твердофазные реактивные индикаторные системы с формазановыми группировками в экоанализе: монография / Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, Т. А. Мельник, И. Н. Липунов, П. А. Маслаков. – Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т. – 2016. – 117 с.

137. Danchenko, N. N. Moskovskogo universiteta / N. N. Danchenko, A. V. Garmash, I. V. Perminova // Vestnik Ser. 2. Himija. – 1999. – Vol. 40. – No. 3. – P. 183–187.

138. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. Пер. с англ. Б. Н. Тарасевича. – Москва : Мир, 1986. – 488 с.

139. Shapovalova, I. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk / I. Shapovalova, A. Vurasko, L. Petrov, Eduard Kraus, L. Heinrich, H. Michael, O. Stoyanov // Journal of Applied Polymer Science, Version of Record online. – 2017. – P. 1–9. – DOI: 10.1002/app.45796.

140. Chemical Pulping Part 1, Fibre Chemistry and Technology / Paper Engineers' Association / Paperi ja Puu Oy ; Helsinki; 2011-01. – 748 p.

141. Fengel, D. Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter / G. Wegener, D. Fengel // Berlin, Germany. – 1989. – P. 6–25.

142. Yusra, H. Al-Araji. Chemistry of formazan / H. Al-Araji Yusra, Jawad K. Shneine, Ahmed A. Ahmed // IJRPC– 2015. – Vol. 5. – № 1. – P. 41–76.

143. Маслакова, Т. И. Исследование особенностей иммобилизации гетарилформаза на целлюлозосодержащие матрицы / Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, П. А. Маслаков, Е. И. Симонова, А. В. Вураско // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – № 6. – С. 847–857.

144. Frank Jensen Introduction to Computational Chemistry, Third Edition: Wiley. – 2017. – P. 661.

145. Fernando, R. M. Theoretical study of reactivity based on the hard-soft/acid-base (hsab) in isatoic anhydride and some derivatives / Sergio Durand-Niconoff, José Correa-Basurto, Francisco J. Meléndez-Bustamante, and J. Samuel Cruz-Sánchez // J. Mex. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 52. – № 4. – P. 241–248.

146. Липунова, Г. Н. Разработка абсолютного метода анализа степени чистоты / Г. Н. Липунова, Л. И. Шарова, Е. П. Дариенко, Н. П. Беднягина, Г. И. Сигейкин, Ю. И. Александров // Журнал общей химии. – 1982. – Т. 53. – Вып. 1. – С. 178–184.

147. Крылов, Е. Н. Современные квантовохимические индексы реакционной способности органических соединений / Е. Н. Крылов // Квантовохимические расчеты : структура и реакционная способность органических и неорганических молекул : III Школа-семинар : сб. статей / Отв. ред. М. В. Клюев, И. О. Стерликова. – Иваново : Ивановский гос. ун-т. – 2007. – С. 15–33.

148. Theoretical Aspects of Chemical Reactivity / ed. by A. Toro-Labbe. Oxford : Elsevier, 2007. – 322 p.

149. Daniel, Glossman-Mitnik Computational Study of the Chemical Reactivity Properties of the Rhodamine B Molecule / Glossman-Mitnik Daniel // *Procedia Computer Science*. – 2013. – № 18. – P. 816–825.

150. Косточко, А. В. Получение и исследование свойств целлюлозы из травянистых растений / А. В. Косточко, О. Т. Шипина, З. Т. Валишина, М. Р. Гараева, А. А. Александров // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – № 9. – С. 267–275.

151. Нугманов, О. К. Исследование структуры целлюлозы из травянистых растений / О. К. Нугманов, Н. П. Григорьева, Н. А. Лебедев // «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» : материалы V Всероссийской конференции, 24–26 апреля 2012 г. – Барнаул. – 2012. – С. 19–22.

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

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

154. Котенёва, И. В. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии / И. В. Котенёва, В. И. Сидоров, И. А. Котлярова // *Химия растительного сырья*. – 2011. – № 1. – С. 21–24.

155. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. : Издательство иностранной литературы. – 1963. – 590 с.

156. Михайлов, Ю. М. Спектральные исследования целлюлозы и нитратов целлюлозы / Ю. М. Михайлов, Н. А. Романько, Р. Ф. Гатина // *Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы*. – 2010. – № 1. – С. 52–62.

157. Методы исследования древесины и ее производных / Н. Г. Базарнова, Е. В. Карпова, И. Б. Катраков // Под ред. Н. Г. Базаровой. – Барнаул : Изд-во Алтайского государственного университета. – 2002. – 160 с.

158. Фларри, Р. Квантовая химия. – Москва : Мир, 1985. – 472 с.

159. Jamshaid, A. Cellulose-based Materials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater – An Overview/ Anum Jamshaid, Almas Hamid, Nawshad Muhammad, Ayesha Naseer, Moinuddin Ghauri, Jibran Iqbal, Sikander Rafiq, Noor Samad Shah // *ChemBioEng Rev* – 2017. – №. 4. – P. 1–18.

160. Madivoli, E. S. Adsorption of Selected Heavy Metals on Modified Nano Cellulose/ E. S. Madivoli, P. G. Kareru, A. N. Gachanja,

S. Mugo, M. K. Murigi, P. K. Kairigo, Cheruiyot Kipyegon, J. K. Mutembei and F. K. Njonge. // International Research Journal of Pure & Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 12. – № 3. – P. 1–9.

161. Zhengjia, Wang, Study on charge distribution of carboxymethylated cotton fabric by streaming potential/current measurements / Wang Zhengjia, Peter J. Hauser, and Orlando J. Rojas // AATCC Journal of Research. – 2015. – Vol. 2. – № 2. – P. 13–19.

162. Atchson, J. E. Nonwood plant fibers offer a large potential reserve for pulp. – Paper Trade Journal. – 1973. – 157 p.

163. Atchion, J. E. Present status and future potential for utilization of nonwood plant fibers. A worldwid review. – Indian Pulp and Paper. – 1974. – 28 p.

164. Ляховкин, А. Г. Мировое производство и генофонд риса. Ханой : Сельское хозяйство, 1992. – 343 с.

165. Grant, J. E. Nonwoody fibers: how they are used by the worlls pulp and paper industry. Paper Trade Journal. – 1986. – 23 p.

166. Апсит, С. О. Бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов / С. О. Апсит, А. В. Килипенко. – Всесоюз. науч.-исслед. ин-т целлюлозно-бум. пром-сти «ВНИИБ». – М. : Лесн. пром-ть, 1972. – 88 с.

167. Фляте, Д. М. Бумагообразующие свойства волокнистых материалов / Д. М. Фляте. – М. : Лесн. пром-сть, 1990. – 136 с. – ISBN 5-7120-0262-0.

168. Irwin Marshall Hutten, Handbook of Nonwoven Filter Media Butterworth-Heinemann / IChemE series Chemical, Petrochemical & Process. Elsevier. – 2007. – 473 p.

169. Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации : Указ Президента Российской Федерации от 07.07.2011 г. № 899. URL: [http:// www.kremlin.ru/acts/bank/33514](http://www.kremlin.ru/acts/bank/33514) (дата обращения 19.09.2019).

170. Маркетинговое исследование. Обзор рынка фильтровальных синтетических тканей в России. INFOMINE Research Group. URL: [http://www.infomine.ru/files/catalog/482/file_482_eng.pdf](http://www.infomine.ru/files/catalog/482/file_482_eng.pdf) (дата обращения 18.04.2019).

171. Рынок фильтровальной бумаги. Маркетинговое исследование. URL: <http://www.indexbox.ru/reports/marketingovoe-issledovanie-rynok-filtrovalnoj-bumagi/> (дата обращения 16.05.2019).

172. Щербак, Н. В. Концепция базовой технологии получения минеральноволокнистых бумаг / Н. В. Щербак // Проблемы механики

целлюлозно-бумажных материалов : материалы IV Междунар. науч.-техн. конф. – Архангельск : САФУ имени М. В. Ломоносова. – 2017. – С. 205–211.

173. Щербак, Н. В. Новые виды нетканых материалов из стекловолокна. Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы V Междунар. науч.-техн. конф. / Н. В. Щербак. – Архангельск : САФУ имени М. В. Ломоносова, 2019. URL: **Ошибка! Недопустимый объект гиперссылки.**(дата обращения 02.09.2019).

174. Авт. свид. № 628206 СССР, МПКD21H 5/18. Сепараторная бумага для химических источников тока : № 3481926 ; заявл. 11.08.82 ; опубл. 15.01.85 / Л. Ф. Иртегова, Л. Д. Торопова, И. Г. Басова. – 3 с.

175. Патент № 2279159 Российская федерация, МПК H01M 2/16 H01M 10/28. Композиционный материал для сепараторов щелочных аккумуляторных батарей и способ его получения : № 2004130771/09 ; заявл. 21.10.2004 ; опубл. 27.06.2006 / Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, А. Ю. Берсенов, Е. В. Семенова и др. – 3 с.

176. Сепараторная бумага Бахит 60. Марийский целлюлозно-бумажный комбинат (МЦБК). URL: <https://marbum.all.biz/separatornaya-bumaga-bahit-60-g7410523> (дата обращения 07.08.2019).

177. Щербак, Н. В. Моделирование композиции сепараторной бумаги из минерального и растительного сырья для повышения прочности и впитывающей способности / Н. В. Щербак, Е. В. Дубовой, М. А. Лоренгель, А. С. Смолин // Известия высших учебных заведений. – Лесной журнал. – 2018. – № 1 (361). – С. 120–129. – DOI: 10.17238/536-1036.2018.

178. Маслова, Н. А. Разработка нетканых волокнистых композиций для работы в агрессивных средах / Н. А. Маслова, Н. В. Щербак // Сборник материалов конференции «Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых учёных». – Архангельск. – 2017. – С. 1225–1230.

179. Свиридов, Е. Б. Природный потенциал охлаждения. Энергосберегающая, экологически безопасная технология охлаждения воздуха широкомасштабного применения / Е. Б. Свиридов, Н. В. Сысоева, В. К. Дубовый, А. И. Безлаковский. – 2-е изд. – Санкт-Петербург. – 2015. – 256 с. – ISBN 978-5-7422-5790-5.

180. Энергосберегающая экологически безопасная технология охлаждения воздуха аппаратами испарительного типа / Е. В. Дубовой [и др.]. – Санкт-Петербург : Изд-во Политехн. ун-та. – 2017. – 284 с.

181. Дубовой, Е. В. Бумага на основе стеклянных волокон для аппаратов охлаждения воздуха испарительного типа. «Технология



и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины»: дис. ... канд. техн. наук / Е. В. Дубовой. – Санкт-Петербург : С.-Петерб. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна. – 2018. – 176 с.

182. Eva polar. The First Smart Personal Air Conditioner. URL: <https://evapolar.com/pages/evasmart-ev-3000.html/> (дата обращения 17.06.2019).

183. Коваленко, В. В. Совершенствование технологии получения бумагоподобных материалов фильтровального назначения на основе стеклянных волокон. «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева ; химия древесины» : дис. ... канд. техн. наук / В. В. Коваленко. – Архангельск : САФУ. – 2014. – 123 с.

184. Смолин, А. С. Оценка эффективности очистки воздуха минеральноволокнистыми сепараторными бумагами / А. С. Смолин, Н. В. Щербак, М. А. Лоренгель, Е. В. Дубовой // Лесн. журн. – 2017. – № 6. – С. 126–134. – DOI: 10.17238/issn0536-1036.

185. ГОСТ Р ЕН 1822-1-2010 Высокоэффективные фильтры очистки воздуха ЕРА, НЕРА и ULPA. Часть 1. Классификация, методы испытаний, маркировка. – М.: Стандартинформ. – 2011.

186. Дю, А. В. Структура фильтровальных материалов и ее влияние на потребительские свойства. «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины»: дис. ... канд. техн. наук / А. В. Дю. – Архангельск : САФУ. – 2017. – 128 с.

187. Полумаска изолирующая UNIX 1100. Средства индивидуальной защиты. URL: [https://protivogaz.ru/product/polumaska_izoliruyushchaya_unix_1100/](https://protivogaz.ru/product/polumaska_izoliruyushchaya_unix_1100/) (дата обращения 14.07.2019).

188. Perform HEPA Filter Media HC3393 Hollingsworth&Vose. URL: <https://www.hollingsworth-vose.com/Documents/TDS/Filtration-Media/AirFiltration/Cleanroom/PerFormMediaEMEA/Perform%20HC3393.pdf> (дата обращения 18.06.2019).

189. ГОСТ Р 12.4.191-2011 (ЕН 149:2001+A1:2009). Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Полумаски фильтрующие для защиты от аэрозолей. Общие технические условия. Введен в действие 25 октября 2011 г.

190. Сысоева, Н. В. Базальтовое волокно как сырье для капиллярно-пористых композиционных материалов / Н. В. Сысоева, А. В. Дю, В. К. Дубовый // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – № 5 (25). – С. 4–6.

191. Маслова, Н. А. Разработка нетканых волокнистых компози- тов для работы в агрессивных средах / Н. А. Маслова, Н. В. Щербак //

Сборник материалов конференции «Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых учёных». – Архангельск, 2017. – С. 1225–1230.

192. Бровко, О. С. Фильтрующие материалы на основе минеральных волокон с биополимерным слоем / О. С. Бровко, И. А. Паламарчук, Н. В. Сысоева, Н. А. Вальчук, Т. А. Бойцова, К. Г. Боголицын, В. К. Дубовый // Лесн. журн. – 2017. – № 1. – С. 186–194.

193. Сысоева, Н. В. Принципы выбора подложки из минеральных волокон для мембранных фильтров / Н. В. Сысоева, А. В. Дю, Н. А. Вальчук, О. С. Бровко и др. // Биотехнологии в химико-лесном комплексе : материалы Международной научной конференции. – 2014. – С. 283–287.

194. Вальчук, Н. А. Новые фильтрующие материалы на основе минеральных волокон и биополимерного комплекса / Н. А. Вальчук, О. С. Бровко, А. В. Дю, Н. В. Сысоева и др. // Биотехнологии в химико-лесном комплексе : материалы Международной научной конференции. – 2014. – С. 95–99.

195. ГОСТ 12290-89. Картон фильтровальный для пищевых жидкостей. Технические условия (с Изменением № 1). Действующий. Введен с 01.01.1991 г.

196. Маты из штапельного стекловолокна М20-МТВ-0,40. Технические характеристики. URL: [http://nzsv.ru/tovar/maty_m20-040/](http://nzsv.ru/tovar/maty_m20-040/) (дата обращения 16.05.2019).

197. Безлаковский, А. И. Особенности технологии получения стеклянных штапельных волокон как сырья для бумажной промышленности // «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» : материалы I Международной науч.-техн. конф. URL: [http://paper2011.narfu.ru/upload/iblock/6f2/Bezlakovskiy_ppt.pdf](http://paper2011.narfu.ru/upload/iblock/6f2/Bezlakovskiy_ppt.pdf) (дата обращения 14.06.2019).

198. Коваленко, В. В. Фракционный состав по длине штапельных стеклянных волокон, используемых в производстве бумаги. Методы определения / В. В. Коваленко, Н. В. Сысоева, В. К. Дубовый, А. И. Безлаковский // ИВУЗ. Лесной журнал. – 2011. – № 6. – С. 101–106.

199. Коваленко, В. В. Фракционный состав по диаметру штапельных стеклянных волокон, используемых в производстве бумаги специального назначения / В. В. Коваленко, Н. В. Сысоева, В. К. Дубовый, А. И. Безлаковский // ИВУЗ. Лесной журнал. – 2011. – № 5. – С. 101–105.

200. ГОСТ Р 50779.21-2004. Статистические методы. Правила определения и методы расчета статистических характеристик по выборочным данным. Часть 1. Нормальное распределение. – Москва : Госстандарт. – 2004. – 47 с.

201. Kovalenko, V. V. Problems of determining the length of glass fibers which are used for making special types of paper [Problemy opredeleniya dliny steklovolokon, ispolzuyushchihsya dlya proizvodstva osobyyh sortov bumagi]. Trudy 8 Mezhdunarodnoy Konferencii (The 8th International Paper Physics Conference in Stockholm), Sweden. Stockholm. – 2012. – P. 331–332.

202. Дубовый, Е. В. Исследование вариации размеров стекловолокна и влияния на изотропию бумаги / Е. В. Дубовый, Н. В. Щербак, И. Н. Ковернинский, А. В. Канарский // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 12. – С. 46–49.

203. Дубовый, В. К. Бумагоподобные композиционные материалы на основе минеральных волокон. «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины»: дис. ... докт. техн. наук / В. К. Дубовый. – Санкт-Петербург : С.-Петерб. гос. лесотехн. акад. им. С. М. Кирова. – 2006. – 370 с.

204. Коваленко, В. В. Изменения фракционного состава минеральных волокон в процессах обработки и переработки / В. В. Коваленко, Н. В. Сысоева, В. К. Дубовый, А. И. Безлаковский // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы I Международной научно-технической конференции. – Архангельск : Сев. (Арктич.) федер. университет им. М. В. Ломоносова. – 2011. – С. 238–243.

205. Unifrax. Chopped Glass Microfiber. URL: [https:// www.unifrax.com/product/chopped-glass-microfiber/](https://www.unifrax.com/product/chopped-glass-microfiber/), свободный (дата обращения 17.04.2019).

206. Коваленко, В. В. Влияние обработки минераловолокнистых композитов кислотой на их механическую прочность / В. В. Коваленко, Н. В. Сысоева, В. К. Дубовый, В. И. Комаров // «Нанотехнологии» ; Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых. – Москва : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. – С. 434–437.

207. Dubovoy, V. K. The influence of acid treatment of glass fibers on properties of composites similar to paper. Vliyanie kislotnoi obrabotky steklovolokon na svoystva kompozitov, shodnyh s bumagoy / V. K. Dubovoy, A. I. Bezlakovskiy, V. V. Kovalenko, N. V. Sysoeva, V. I. Komarov // Trudy 16 Mezhdunarodnogo Simpoziuma v oblasti bumagi (XVI International symposium in the field of pulp, paper, packaging and graphics). – Belgrade. – 2010. – P. 211–215.

208. Чижов, Г. И. Соединения алюминия в производстве бумаги. «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : дис. ... докт. техн. наук / Г. И. Чижов. – Ленинград : ЛТА, 1987. – 448 с.

209. Сысоева, Н. В. Влияние критической длины стеклянных волокон на качество бумагоподобных материалов фильтровального назначения / Н. В. Сысоева, В. В. Коваленко // ИВУЗ. Лесной журнал. – 2013. – № 6. – С. 132–136.

210. Wetlaid forming technology for glass fiber nonwovens. ANDRITZ Küsters GmbH. URL: <https://www.andritz.com/resource/blob/341874/36d0aa93809666ebb78e095d368d1232/article-andritz-technical-textiles-2020-1-data.pdf> (дата обращения 14.09.2019).

211. WET-LAID nonwoven technology. URL: <http://www.pill-nassvliestechnik.de/> (дата обращения 15.09.2019).

Научное издание

Авторы:

Смирнова Е. Г., Лоцманова Е. М., Журавлева Н. М., Резник А. С.,  
Вураско А. В., Дриккер Б. Н., Минакова А. Р., Симонова Е. И.,  
Сиваков В. П., Первова И. Г., Маслакова Т. И., Казаков Я. В.,  
Севастьянова Ю. В., Коптяев В. В., Дернова Е. В., Канарский А. В.,  
Дулькин Д. А., Щербак Н. В., Дубовый В. К.

Под редакцией доктора технических наук,  
профессора Алеси Валерьевны Вураско

**МАТЕРИАЛЫ  
ИЗ НЕТРАДИЦИОННЫХ ВИДОВ ВОЛОКОН:  
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ,  
СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

ISBN 978-5-94984-723-7



Редактор А. Л. Ленская  
Оператор компьютерной верстки Т. В. Упорова

Подписано в печать 21.07.2020  
Формат 60×84/16  
Уч.-изд. л. 13,73      Усл. печ. л. 14,88  
Тираж 500 экз. (1-й завод 35 экз.)  
Заказ № 6961

ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37  
Тел.: 8 (343) 262-96-10. Редакционно-издательский отдел

Типография ООО «ИЗДАТЕЛЬСТВО УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР УПИ»  
620062, РФ, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2  
Тел.: 8 (343) 362-91-16

