

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЁГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

На правах рукописи

УДК 547.976:676244

РАХМОНОВ САРДОРБЕК РАХИМЖОН УГЛИ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦВЕТНОЙ БУМАГИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ**

Специальность: 5A320402 – Химическая технология органических веществ
(химическая технология бумаги)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической
степени магистра

Научный руководитель
к.т.н., доц., Амирова Н.С.
« ____ » _____ 2016 г

Ташкент-2016

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Факультет: Технология
текстильной промышленности

Кафедра: «Химическая
технология»

Учебный год:
2014-2016

Магистрант:

Рахронов Сардорбек Рахимжон ўғли

Научный руководитель:

к.т.н. доц., Аморова Н.С.

Специальность: 5А320402 – Химическая технология
органических веществ

АННОТАЦИЯ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

По теме: «Технология получение цветной бумаги с использованием природных красителей».

Актуальность темы: В данной научной работе изучена актуальная проблема - разработать новую технологию окрашивания бумаги отварами природных красителей.

Целью диссертационной работы является разработка эффективных способов выделения красящих веществ из растений и интенсифицированного процесса крашения бумаги природными красителями. **Задачи исследования:** изучение влияния природы различных солей на процесс экстракции красящих веществ из гранатовой кожуры, красной свеклы и луковой шелухи.

Объект и предмет исследования: объектом исследования является бумага и красильный отвар, предметом исследования – разработка эффективных процессов и режимов экстракции и крашения бумаги природными красителями.

Методы исследований: в работе использованы физико – механические, колористические технологические исследования, анализ качественных показателей бумаги.

Научная новизна: разработка новых рецептур растворов природных красителей и режимы крашения, обеспечивающие прочные и насыщенные цвета, снижения расхода протрав.

Научная и практическая значимость результатов исследования: разработка составов и режимов окрашивания бумаги с применением отваров природных красителей, с использованием пониженного количества протрав.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка использованной литературы. Диссертация изложена на 87 страницах машинописного текста, содержит 6 таблиц и 19 рисунков.

Основные результаты исследования обсуждены на одной конференции, по результатам исследований опубликована одна статья и 3 тезиса.

Выводы и предложения: исследована возможность окрашивания бумаги красильным отваром гранатовых корочек, красной свеклы и луковой шелухи при сниженной концентрации протрав; предложена технология крашения с применением природных красителей.

Магистрант
Научный руководитель

Рахронов С.Р.
Аморова Н.С.

**MINISTRY OF HIGHER AND SECONDARY SPECIAL EDUCATION OF
UZBEKISTAN
TASHKENT INSTITUTE OF TEXTILE AND LIGHT INDUSTRY**

Faculty: Technology of textile
industry

The department "Chemical
technology"

Study year:
2014-2016

Student of masters course:

Raxmonov Sardorbek Raximjon o'g'li

Scientific supervisor:

Ph.D. Assoc., Amirova N.S.

Speciality: 5A320402 - Chemical technology of organic
substances

ANNOTATION OF MASTERS DISSERTATION

Theme: "Technology to obtain colored paper with natural dyes".

Actuality of the work: In this research study, we investigated the actual problem - to develop a new paper dyeing technology decoction of natural dyes.

The aim of the thesis is to develop effective ways to release dyes from plants and intensify the process of dyeing paper with natural dyes. **PURPOSE:** To study the effect of different salts on the nature of dyes extraction process of pomegranate peel, beetroot and onion peel.

Object and subject of study: The study is a paper and dyeing broth, the subject of study - the development of efficient processes and extraction modes and paper dyeing with natural dyes.

Methods of study: We used physical - mechanical, coloristic technological research, analysis of quality indicators of paper.

Scientific topicality: the development of new formulations of solutions of natural dyes and dyeing modes, providing a strong and vivid colors, mordants reduce consumption.

Scientific and practical significance of the results: the development of formulations and paper coloring modes using concoctions of natural dyes, using a reduced number of mordants.

The structure of the work. The thesis consists of an introduction, three chapters, conclusions, conclusions, list of literature. Thesis is presented on 90 pages of the typewritten text, contains 6 tables and 19 graphs.

The main results of the study were discussed at a conference on the results of research and one article 3 thesis.

Conclusions and proposals: The possibility of coloring paper dyeing decoction of pomegranate peels, red beet and onion peel with a reduced concentration of mordants; proposed dyeing technology using natural dyes.

Student of masters' course
Scientific supervisor

Rakhmonov S.R.
Amirov N.S.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Основные виды и свойства оберточно-упаковочных видов бумаги.....	14
1.2. Новости в производстве цветных бумаг.....	18
1.3. Красители и ее роль в бумажной промышленности.....	21
1.4. Крашение бумаги природными красителями.....	23
ВЫВОД по I главе	30
ГЛАВА II МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА	31
2.1. Объекты исследования и характеристика использованных веществ.....	31
2.2. Методы исследования.....	32
2.3. Крашение и подцветка бумаги.....	39
ВЫВОД по II главе	42
ГЛАВА III РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЯ ...	43
3.1. Разработка эффективных способов выделения красящих веществ из растений и интенсифицированного процесса окрашивания бумаги природными красителями.....	43
3.2. Разработка технологии экологического окрашивания бумаги и ее экономическое обоснование.....	69
ВЫВОД по III главе	78
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР	79
ПРИЛОЖЕНИЯ	88

ВВЕДЕНИЕ

В результате последовательной реализации принятой программы приоритетного развития легкой промышленности в 2011-2015 годах и отраслевых программ по модернизации, техническому и технологическому обновлению производств в структуре промышленности все большее место занимают обрабатывающие отрасли, производящие конкурентоспособную продукцию с высокой добавленной стоимостью. Сегодня отрасли легкой промышленности производят более 78 процентов промышленной продукции страны.

За годы независимости в отрасль было привлечено 1,8 миллиарда долларов иностранных инвестиций. Дальнейшее развитие текстильной промышленности неразрывно связано с постановлением президента Ислама Абдуганиевича Каримова «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах» от 15 декабря 2010 года [1]. В этой связи для увеличения производственных мощностей и ассортимента продукции в 2012-2014 годах планируется приобретение свыше 700 единиц оборудования для выпуска швейных изделий, пряжи, полотна на сумму 13,4 миллиона долларов [1].

В развитии нашей Республике большое внимание уделяется внедрению в различные отрасли безотходных технологий при использовании вторичных ресурсов и местных химических реагентов. Поэтому требуются новые инновационные идеи направленные на сбережение природных и энергитических ресурсов. В нашей Республике этот процесс выполняется скорополительно, принципы без отходного производства являются основами развития многих секторов экономики.

Мировая целлюлозно-бумажная промышленность развивается быстрыми темпами. Технический прогресс в отрасли экономики, включающей в себя производство бумаги, определяет уровень развития

любого государства. Сегодня трудно представить себе рост выпуска продукции пищевой, текстильной, легкой и других отраслей промышленности без современных упаковочных материалов.

Развитие производства на основе местных ресурсов и расширение корпорации межотраслевой промышленности является самым основным источником развития экономики. Путем налаживания производства продукции на основе базы местных ресурсов, заменяющие импорт этих продуктов можно достичь развития экономической независимости страны. Выполнение программы локализации используемых материалов производства местными вторичными ресурсами уменьшает зависимость Республики внешним факторам, формирует внутренние потребности и заполняет рынки потребительскими продуктами, а также создается широкие возможности экономии и целесообразности использования ресурсов валюты, занятости населения. Резкое увеличение объема в производстве локализованных продуктов является доказательством этого. Например, локализация технологии производства бумаги, целлюлозы из местными и вторичными ресурсами в 2014 году сосоставил 20 процентов от общего объема локализованных продуктов. Возложены задачи подготовки программы к 2015-2019 годам по локализации и производству готовой продукции, дополнительные части и материалы при широком вовлечении министерства экономики, внешне экономические связи, инвестиции и все министерства, ведомства и компании страны [1].

Экологическую безопасность жизнедеятельности людей в условиях, не обеспечивающих надлежащий уровень гигиены (транспорт, вахтовая работа, занятия спортом, экспедиции, полевые условия действий военнослужащих, спасательные работы) или связанных с повышенными требованиями к микробиологической безопасности (лечебные учреждения, фармацевтические и пищевые производства), зачастую гарантирует гигиеническая защита текстильных изделий. Качество отделки различными биоцидными средствами определяется не только

эффективностью действия отделочного препарата и степенью его фиксации на текстильном материале, но и безопасностью для человека и окружающей среды [2].

Обоснование темы магистерской диссертации и её актуальность.

Во всем цивилизованном мире давно уже наблюдается тенденция развития и применения в любой отрасли технологий, основанных на так называемом принципе безотходного производства. В связи с этим в последнее время активно внедряются различные способы и методы переработки вторичного сырья. Узбекистан в этом отношении тоже не является исключением, и достиг определенных результатов.

К тому же готовая продукция в виде бумаги практически не наносит вреда окружающей среде. Время ее разложения составляет 2-3 года, но иногда на свалках без поступления кислорода в слой мусора бумага способна разлагаться до 30 лет. Однако краска, которая нанесена на бумагу, при разложении выделяет ядовитые вещества, а при сжигании некоторых видов краски могут образовываться диоксины. Поэтому запрещено сжигать бумагу рядом с пищевыми продуктами и жильем. Исследования подтверждают, что общий объем всей промышленности снижаться не будет, наоборот: в сфере обслуживания используется все больше упаковочных и полиграфических материалов, поэтому в отходах растет и доля токсичных веществ в виде синтетических красителей.

Ранее авторами ряда работ [3,4] проведены систематические исследования по разработке режимов крашения по снижению концентрации солей тяжелых металлов при протравлении ткани от традиционно принятых количеств, с целью улучшения экономичности и экологичности процесса при крашении натурального шелка отварами красильных растений.

Учитывая вышеуказанные моменты, разработка технологии окрашивания бумаги и бумажных изделий, особенно применяемых для пищевых продуктов, природными красителями является актуальным вопросом.

Поэтому по всем показателям разработка технологии окрашивания бумажных продуктов природными красящими веществами является, выражаясь на языке экологов, «зеленым» производством, никаким образом, не воздействующим на окружающую среду, а наоборот способствующим только ее сохранению.

Объект и предмет исследования. Объект исследования - оберточная бумага отвары растительных материалов - природных красителей, предмет исследования – физико-механические, колористические технологические исследования, анализ качественных показателей бумаги.

Цели и задачи исследования. Цель данной работы разработка интенсивной технологии экстрагирования красителей из растений и их отходов, произрастающих в местной флоре, а также использования этих красителей при производстве цветной бумаги и бумажных изделий, анализ качественных показателей полученной бумаги.

Научная новизна исследования:

- определены положительные воздействия использования природных красителей при окрашивании бумажной массы на физико-механические и социально-экономические показатели цветной бумаги

- показаны возможности производства экологически окрашенных бумажных изделий широкого ассортимента и назначения при замене дорогих синтетических красителей природными, выделенными из растений.

- на основе физико-химических методов установлена взаимосвязь между волокном целлюлозы бумажной массы и молекулой природного красителя.

- представлены возможности получения социальной, экологической и экономической выгоды при производстве цветных бумаг, окрашенных природными красителями полученных из растений местной флоры и их отходов.

Основные задачи и гипотезы исследования. Основной задачей исследования является изучение возможности использования природных

красителей при производстве окрашенных бумаг различного ассортимента. В результате исследования используя природные красители вместо синтетических можно предложить новые ассортименты экологичных, цветных бумаг различного назначения.

Цель достигается решением следующих задач:

- анализом литературы за последние 15 лет, установлением приоритетных направлений исследования;
- изучением процесса экстрагирования красителя из гранатовой кожуры, красной свеклы, луковой шелухи, с целью интенсификации процесса экстракции природных красителей по действием электролитов;
- изучение процесса окрашивания бумаги в массе отварами природных красителей;
- формирование бумаги из окрашенной массы отварами природных красителей;
- изучением влияния природных красителей и протравных веществ на свойства бумаги;
- определение качественных показателей бумаги.

Краткий литературный анализ по теме исследования. Анализ литературы показало, что большой интерес отводится изучению возможности разработки эффективных процессов производства бумаги и бумажных изделий, учитывающих экономии материальных ресурсов, а также экологичность используемых красителей. При этом особенно важно использование природных красящих веществ на основе растений и их отходов произрастающих в нашей республике.

Особенно важным является вопрос охраны экологии при расширении ассортиментов бумаги, придание различных свойств бумагам и расширении области применения бумаги. В изученных источниках литературы приведенные результаты научных разработок производства применения природных красителей при изготовлении цветных бумаг различного назначения имеются такие исследования.

Характеристика методик примененных в исследовании. В рамках темы магистерской работы изучена интенсификация процесса экстрагирования красителей из растения и технология окрашивания бумажной массы отварами природных красителей и отливки цветной бумаги различных ассортиментов. Для установления свойств бумаги, окрашенных природными красителями были использованы физико-механические, физико-химические и колористические методы.

Теоретические и практические значения результатов исследования:

- на основе физико-механических, физико-химических и колористических методов показана возможность использования вторичных ресурсов при окрашивании бумажной массы;

- предложены возможности получения цветной бумаги для оберточных и упаковочных целей, окрашенных природными красителями выделенных из отходов растений распространённых видов, произрастающих в нашей Республике;

- определены качественные показатели экологически окрашенных цветных бумаг и определены область их применения.

Характеристика структуры работы. Диссертация состоит из 87 страниц, введение, три главы, 6 - таблиц, 19 - рисунков и выводов.

Во введении представлены актуальность работы, научная новизна, практическая значимость полученных результатов. В литературном обзоре приведены анализ литературы различных стран посвященные рациональному использованию различного сырья в целлюлозном и бумажном производстве, о природных красителях, выделенных из местных растений используемые при производстве цветных бумаг и бумажных изделий и потребности страны к ассортиментам цветных бумаг. Во второй главе представлены характеристики сырья и готовой продукции, методы исследований. Третья глава посвящена обсуждению результатов экспериментов.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Бумага представляет собой волокнистый материал с содержанием минеральных добавок в виде листов, изготавливаемый из целлюлозы растений, а также таких видов вторичного сырья как макулатура и тряпье, основным предназначением которых является использование для письма, рисования, упаковки чего-либо и прочее.

Несмотря на то, что данный материал был изобретен более чем 2000 лет назад, в данное время он остается одним из самых распространенных и востребованных материалов, производство которого, начиная с 1803 года, осуществляется посредством специальных бумагоделательных агрегатов. Востребованность бумаги обуславливается не только ее применением для письма и печати, так как данный материал используется не только для печатания газет, журналов и книг, но и является исходным материалом для создания декоративных обоев, а также служит в качестве упаковочного материала и даже предмета туалета. При этом достойной альтернативы бумаге пока что человечеством не найдено [5].

Бумага является упругопластическим, капиллярно-пористым листовым материалом, состоящим главным образом из мелких растительных волокон, соответствующим образом обработанных и соединенных в тонкий лист, в котором волокна связаны между собой поверхностными силами сцепления. Соединение мелких волокон в бумажное полотно производится обычно методом осаждения и фильтрации на сетке бумагоделательной машины из сильно разбавленной в воде волокнистой суспензии. Затем бумажное полотно подвергается прессованию, сушке и отделке. Для придания бумаге необходимых свойств к размолотому волокнистому материалу добавляют минеральные наполнители, гидрофильные или гидрофобные проклеивающие вещества, красители и другие химикаты. С этой же целью готовую бумагу подвергают дополнительной отделке или специальной обработке.

В последнее время, кроме обычного способа изготовления бумаги, находит все большее применение так называемый «сухой» способ, при котором волокна соединяются в лист бумаги методами текстильного производства в отсутствие воды. Все большее практическое значение для изготовления специальных видов бумаги приобретает также применение различных синтетических и искусственных волокон взамен растительных. Независимо от способа производства волокна в бумажном листе связаны между собой поверхностными силами сцепления, что отличает бумагу от текстильного материала [6].

Рост бумажного производства, последовавший вслед за изобретением бумагоделательной машины, натолкнулся на острый недостаток волокнистого сырья, так как тряпья, из которого вырабатывалась бумага, было не достаточно уже и при старом, кустарном производстве бумаги. Наступил сырьевой голод, заставивший основательно заняться поисками новых источников сырья для производства бумаги. Эти поиски увенчались успехом с изобретением способов производства волокнистых полуфабрикатов из древесины. В середине прошлого столетия были открыты способы производства сначала древесной массы, затем натронной и сульфитной целлюлозы и, наконец, сульфатной целлюлозы. С этого момента бумажное производство получило неисчерпаемые источники сырья и стало развиваться быстрыми темпами. За 165 лет своего существования, с момента введения машинного производства бумаги, бумажная промышленность проделала громадный путь развития и превратилась в одну из передовых отраслей промышленности [7].

За последние 50 лет внедрение прогрессивных технологических процессов, современного оборудования и систем автоматического регулирования позволили увеличить в 2 раза ширину и рабочую скорость новых бумагоделательных машин и улучшить качество продукции. На многих технологических линиях используют современные напорные ящики, формирующие устройства, пресса с изогнутыми башмаками, узлы передачи

полотна, клеильные прессы и меловальные установки. Машины улучшенной конструкции разрабатывают, изготавливают и внедряют компания Beloit (США) [8].

В работе [9] показано развитие механического/химического способов производства волокон для ЦБП (Целлюлозно Бумажного Производства) в Европе и в мире. Дискутируется, как будет выглядеть в будущем сырьевая древесная база. Каким участникам конкуренции должны противостоять механические волокна в борьбе за древесное сырье? Обсуждается будущее смесовых волокон и какую роль в будущем будет играть древесина в Европе.

В настоящее время все больше требования предъявляется к усовершенствованию технологий производств. На семинаре [10] по технологии бумаги, состоявшемся в Мюнхене 12-13.04.2011 г., рассмотрены вопросы будущего нанотехнологии (НТ), аналитики для наноматериалов, области применения НТ, например, в производстве бумаги, вопросы безопасности и риска для здоровья, которые необходимо принимать во внимание при использовании НТ.

В работе [11] в бумажную массу перед формующим устройством бумагоделательной машины вводили химикаты, которые обеспечивали сохранение действия упрочняющих добавок в воде. Использование в композиции бумаги химикатов дает возможность улучшить механические характеристики, увеличить сопротивление разрыву, абсорбционную способность бумаги и обеспечивает защиту от гниения.

Российскими учеными [12] предложена бумажная масса для изготовления бумаги, содержащая лиственную и хвойную целлюлозу, проклеивающее вещество, натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит микрофибриллированные волокна целлюлоза в ней имеет степень помола 33-45°ШР, а в качестве проклеивающего вещества масса содержит димералкилкетон. Изобретение позволяет повысить прочность бумаги.

Патентуется метод [13] производства бумаги с применением макулатуры. Для подготовки бумажной массы использованы 60-90% макулатуры из белой бумаги, 10-40% смешанной макулатуры, 0,38-0,45% химиката для проклейки и 3,95% связующего компонента. Рекомендованы оптимальные параметры технологического процесса.

1.1. Основные виды и свойства оберточно-упаковочных видов бумаги

В зависимости от назначения бумага характеризуется различными показателями: весом 1 м², толщиной, объемным весом, механической прочностью, степенью проклейки, зольностью, влажностью, цветом, белизной, чистотой, гладкостью, впитывающей способностью, воздухо-, паро-, жиро-непроницаемостью, а также диэлектрическими и другими свойствами.

В настоящее время выпускают несколько сотен различных видов бумаги. По классификации бумага делится на 11 классов - Бумага для печати; Бумага для письма; Чертежно-рисовальная; Электроизоляционная; Папиросные виды бумаги; Впитывающие; Бумага для аппаратов; Светочувствительная; Переводная (основа); Оберточно-упаковочные виды бумаги; Бумага промышленно-техническая разного назначения.

Оберточно-упаковочные виды бумаги - весьма обширный класс бумаги, применяемой для упаковки пищевых продуктов и разнообразных промышленных товаров. Оберточные бумаги изготовляют из прочных волокнистых материалов и отходов производства. Некоторые из них подвергаются специальной обработке: битумированию, парафинированию, ламинированию и т. п. К ним относятся: мешочная, чайная, спичечная, фруктовая, бутылочная, растительный пергамент, светонепроницаемая, основа для парафинирования, бумага для расфасовочно-упаковочных автоматов пищевой промышленности и др. [14]

Область применения обёрточной бумаги необычайно широка: от упаковки промышленных товаров и пищевых продуктов, до оборачивания

мебели, стекла и др. Обёрточная бумага обладает повышенной прочностью, гладкостью и является экологически чистым материалом. Различают два вида обёрточной бумаги: для пищевых и непищевых продуктов. При производстве обёрточной бумаги соблюдаются все санитарные и экологические нормы.

В 1550 году до нашей эры люди использовали листья пальмы для своего рода «упаковки» продуктов, употребляемых в пищу, защищая их, пусть и не в абсолютной мере, от загрязнений, попадания песка, солнца и прочего. В процессе прогресса сегодня нам уже сложно представить свою жизнь без пластиковой, жестяной, комбинированной упаковки. Но все же потребности современной жизни требует возвращения к истокам. Тем более что бумага, который впервые стал широко использоваться для упаковки, не потерял свою актуальность и сегодня, спустя длительный период времени. Действительно, бумага - это самый древний и самый простой материал для упаковки, сопровождающий человечество уже много лет. Несмотря на новые веяния прогрессивного века в потребности к пластиковым упаковкам популярность бумаги несколько потускнела, что было неизбежно и логично. Однако экологические проблемы складывающаяся в мире, связанная с загрязнением окружающей среды и избытком сложно перерабатываемой упаковочной продукции, привела к тому, что использование рециклических материалов становится все более актуальным, как и снижение потребления ограниченных ресурсов. Таким образом, вновь возросла потребность к бумажным материалам. Экологичность этого материала для упаковки играет все большую роль, причем не только для производителей этой самой упаковки. В некоторых странах, было запрещено массовое использование пластиковых пакетов, что вызвало необходимость применять в качестве подобной упаковки пакеты, изготовленные из бумаги. Такие запреты наглядно показывают, что вопрос экологии уже достигает уровня мировой политики [15].

По данным статьи [16] обобщено развитие картонных упаковок для жидких продуктов питания от самого начала в США в конце 19 века до

наших дней. Приведенные цифры показывают как региональное дифференцирование рынков, так и их различную динамику. Исходя из комплексных требований к этим упаковкам, сделан анализ различных типов картона, конструкций упаковок, методов их изготовления и технологий заполнения. В связи с возрастающей экономической эффективностью применения картонных упаковок и увеличивающейся нагрузки на окружающую среду отмечен рост доли вовлеченных в рециклинг использованных картонных упаковок для жидких продуктов.

С каждым годом производство упаковочной бумаги постоянно развивается и модернизируется. В настоящее время в результате внедрения результатов ряда работ по облагораживанию состава с использованием вторичных ресурсов оберточных и упаковочных бумаг, стало возможным получение многих видов и с широким кругом свойств и особенностей, которые делают ее наиболее доступным и экологичным для того или иного продукта.

В городе Даллас разработана программа мероприятий, реализация которых должна улучшить утилизацию макулатуры из использованной гофрированной тары. Намечено рационально использовать макулатуру из двухслойного тарного картона и ящики из гофрированного картона, которые поступают в США из Китая, Индии и других стран Азии [17].

Также изучили размол макулатурной массы, проанализировали морфологические характеристики вторичного волокна [18]. Результаты позволяют делать выводы о взаимосвязи между морфологией вторичного волокна и физико-механическими свойствами картона, полученного из этого волокна.

Меняться может цвет самого упаковочного материала, его эластичность, устойчивость к влаге, уровень пористости. Каждое из вышеперечисленных свойств, как и многие другие, играют важную роль как для потребителей упаковки, так и для ее производителей. Поэтому бумажная упаковка требует тщательного изучения для принятия верного решения,

когда дело касается того, какой именно вид бумаги нужно выбрать, чтобы конечные характеристики упаковки соответствовали области применения. Исходя из того, что для какой продукции предназначена бумажная упаковка (пищевые, фармацевтические, косметические, строительные и др. продукты) к нему предъявляются соответствующие технические, механические и гигиенические требования.

Как уже упоминалось выше, бумага, в которую упаковываются продукты, которые могут оставить масляные пятна, должна быть устойчива к пропитыванию жиром. Во многих случаях важно защитное свойство упаковки от светового и солнечного воздействия. Это касается устойчивости бумаги от выцветания или пожелтения при попадании на свет. В целом, любая упаковка должна соответствовать этим требованиям в высшей степени, для достижения этого в бумажной упаковке важно использование самого чистого сырья и стойких пигментирующих средств, красок. Соответственно применяя при окрашивании бумаги природные красители, можно достичь ряда вышеперечисленных требований, а также внести существенные положительные изменения с точки зрения экологии и экономии.

Авторами работы [19] исследовано взаимодействие вторичного волокна с водой с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также влияние ПАВ на время разволокнения (размол) макулатуры и на скорость водоотдачи. Сокращение времени разволокнения способствует снижению удельного расхода электроэнергии на 30%. При увеличении скорости водоотдачи улучшается формование полотна, уменьшается расход пара на сушку на 2-3% и увеличивается производительность бумагоделательной машины на 2-3%.

Патентуется улучшенный способ производства бумаги, тарного и коробочного картона [20]. Для увеличения сопротивления разрыву, улучшения обезвоживания, сушки полотна, механических свойств бумаги и картона в бумажную массу перед бумагоделательной машиной вводят

добавки полимеров и других химикатов. Предусмотрено использование виниламина, винилкарбоксиамида, щелочных, щелочноземельных металлов и других химических добавок.

Авторами работы [21] Исследовано физ. и мех. свойства бумаг и нанобумаг. В отливки бумаг вводили 0; 25; 50; 75 и 100% нанофибриллированной ЦЛ (НФЦ) из волокон эвкалипта. Отливки бумаги получали на оборудовании аналогичному Rapid Köthen. При переходе от бумаги к нанобумагам наблюдается значительное увеличение плотности и снижение пористости, при этом нанобумага имеет более высокую прозрачность и гладкость по сравнению с обычной бумагой. Эти изменения становятся более очевидными по мере увеличения доли НФЦ в бумажной массе. Нанобумага, сформованная из 100%-ной НФЦ имеет увеличение прочности и жесткости соотв. на 228 и 317% по сравнению с обычной бумагой. При переходе от бумаги к нанобумаге прочность и жесткость изменяются линейно по мере увеличения доли НФЦ, а предельная прочность на растяжение зависит гл. обр. от разрушения нанофибрил.

1.2. Новости в производстве цветных бумаг

Существует широкий ассортимент бумаги, выпускаемых окрашенными. К ним относятся: писчая цветная, карточная, литографская, для глубокой печати, основа фибры, почтовая, конвертная, промокательная, обложка для тетрадей и книг, различные виды оберточной бумаги для упаковки чая, табака, сахара, тканей и других товаров, обойная, кабельная, телефонная, патронная, прядильная, шпульная, светонепроницаемая и др. Бумага может быть окрашена в массе или с поверхности.

Окрашивание бумаги в какой-либо цвет осуществляют или крашением бумажной массы, из которой изготавливается бумага, или окраской бумаги с поверхности при использовании для этой цели употребляемых в полиграфии методов нанесения печати или оборудования, применяемого в бумажной промышленности (клеильного пресса, бумаго-красильной машины и др.).

Если при помощи крашения бумаге придается определенный цвет, то для придания ей того или иного оттенка пользуются подцветкой бумаги, осуществляемой обычно введением в бумагу малого количества соответствующего красителя. Подцветку производят преимущественно для устранения желтизны различных видов бумаги для письма и печати и придания им подсиниванием видимой белизны.

В работе [22] патентуется способ сохранения и увеличения яркости и белизны бумаги, изготовленной из целлюлозной массы, подвергнутой более сильному измельчению, с применением оптимизированных химических добавок.

Патентуется [23] эффективный метод производства обесцвеченной макулатурной массы. Для улучшения процесса при обработке макулатуры во флотационных камерах введены добавки полиалкелин гликоля, полиэфирного спирта и конденсата эфира. Обеспечены эффективное удаление загрязнений, посторонних включений и выработка обесцвеченной макулатурной массы с высокой белизной.

Ученые из Англии [24] разработали технологию производства газетной бумаги высокого качества из обесцвеченной макулатурной массы. Для улучшения обезвоживания, механических свойств бумаги и увеличения степени удержания в полотне мелких волокон в бумажную массу введены добавки 4 кг/т катионного картофельного крахмала и биополимеров.

В работе [25] представлено изобретение относящееся к созданию проклеивающих композиций, используемых для струйной печати. Предложена жидкая проклеивающая композиция, содержащая оптический отбеливатель на основе производных диаминостильбена, связующее, защитный полимер и соль двухвалентного металла. Предложены способы получения и использования композиции для оптического отбеливания носителей, пригодных для высококачественной струйной печати. Изобретение обеспечивает получение высококачественной бумаги для струйной печати.

В зависимости от вида и назначения окрашенной бумаги, способа крашения и условий осуществления этого процесса к используемым красителям предъявляются различные требования, которые в большинстве случаев сводятся к способности придания бумаге яркой окраски при минимальном их расходе и хорошем удержании на волокнах. Окраска при этом не должна смываться водой и должна быть свето- и теплоустойчивой, в отдельных случаях желательна кислото- и щелочестойкость красителя или устойчивость к каким-либо специфическим химикатам, с которыми соприкасается окрашенная поверхность бумаги. Красители, используемые в разных видах бумаги санитарно-бытового назначения, должны быть нетоксичными, дешевыми, во многих случаях светостойкими и устойчивыми к действию обработок влажной среды. Например, от окрашенных салфеток требуется устойчивость к воздействию воды, молока, уксуса, спирта, жиров и т. п. [26].

Важен уровень рН-баланса в бумаге, то есть уровень кислотности, содержания щелочи или химической нейтральности материала. Бумага с низким уровнем рН (ниже 7) кислотна, она саморазрушается со временем, так что изготовление упаковки из этого материала — рискованный шаг. Бумага с уровнем рН, равным семи или нейтральным, обладает более хорошими характеристиками для долгой жизни. А щелочная бумага (рН примерно от 7 до 8,5) имеет наилучшие жизненные свойства, обладает всеми предпосылками для длительной сохранности в первоначальном виде.

Сам процесс крашения по своей природе коллоидно-химический. При этом краситель из раствора должен быть равномерно и прочно закреплен на компонентах бумаги: волокнах, частицах минерального наполнителя и пр. Существенное значение при крашении имеют адгезионные явления и проявляющиеся при этом силы взаимодействия красителя с поверхностью, подлежащей окраске. Природа сил связи красителя с окрашиваемой поверхностью различна в зависимости от вида красителя и условий крашения [26].

Красители могут поступать на бумажную фабрику сухими и в разведенном виде с концентрацией 30-40%. При использовании разведенных красителей отпадает необходимость в наличии на бумажной фабрике баков для разведения красителей, снижается трудоемкость в приготовлении их растворов и устраняется проблема в образовании пыли, неизбежно возникающей при использовании порошкообразных красителей, что приводит к снижению расхода красителя.

Наибольшие трудности создаются при работе с сажей, широко используемой для окраски бумаги в черный цвет. Сажа пылит, сильно загрязняет оборудование, подсобные помещения и сточные воды. Эти затруднения в значительной степени снижаются при использовании сажи в виде 15-25%-ной водной суспензии [27].

При применении на предприятиях бумажной промышленности красителей, поступающих в разведенном виде, открылись возможности использования систем автоматического (непрерывного или периодического) введения красителей в бумажную массу, что облегчает процесс окраски бумаги и способствует равномерному ее окрашиванию при выработке на быстроходных бумагоделательных машинах с уменьшением количества цветного брака [28].

1.3. Красители и ее роль в бумажной промышленности

Для окраски бумаги применяют различные красители, которые можно разделить на неорганические (естественные и искусственные), используемые в настоящее время редко, и органические. Из неорганических красителей следует упомянуть ультрамарин, вводимый в бумажную массу для подцветки белой бумаги. Органические красители также могут быть естественными и искусственными. Именно последние получили в производстве бумаги наибольшее распространение, так как они обеспечивают возможности придания изготавливаемой бумаге широкого разнообразия цвета и оттенка. Органические синтетические красители, применяемые для окраски бумаги,

делятся на следующие группы: основные, прямые (субстантивные), кислотные, кубовые и сернистые. Большинство видов красителей представляют собой растворимые красящие вещества, которые усваиваются волокнами адсорбционно или путем непосредственного химического взаимодействия.

Механизм крашения растительных волокон кислотными красителями другой. Из-за отрицательного заряда анион красителя адсорбируется волокном очень слабо, поэтому для закрепления красителя на волокне прибегают к сернокислому глинозему, который образует с анионом красителя окрашенный лак, осаждаемый на волокне. По-видимому, гидрат окиси алюминия, образующийся в результате гидролиза сернокислого алюминия, сообщает образовавшемуся цветному лаку положительный заряд и тем самым способствует закреплению красителя на волокне. Не все, однако, кислотные красители дают с сернокислым алюминием достаточно нерастворимые окрашенные лаки, хорошо удерживающиеся на волокне. Поэтому для закрепления на волокне кислотных красителей лучше прибегать к совместному действию смоляной проклейки и глинозема. Получаемый при этом комплекс, состоящий из клея, сернокислого глинозема и красителя, имеет положительный заряд и лучше удерживается волокном.

Хлопковая и беленая древесная целлюлозы содержат мало карбоксильных групп и поэтому плохо закрашиваются основными красителями. Наоборот, небеленая сульфитная целлюлоза и древесная масса, содержащие лигнин и гемицеллюлозы, имеют значительно больше карбоксильных групп и фенольных гидроксидов (небеленая сульфитная целлюлоза, кроме того, имеет остатки лигносульфоновых кислот), вследствие чего эти волокнистые материалы хорошо окрашиваются основными красителями. Что касается механизма крашения бумаги синтетическими органическими пигментами, нерастворимыми в воде, то они, находясь в растворе в виде коллоидной дисперсии и обладая отрицательным зарядом, не имеют сродства к волокну и осаждаются на нем только с помощью

электролитов, главным образом сернокислого глинозема. Из-за сравнительно больших размеров частицы красителя не диффундируют в толщу волокна, а отлагаются главным образом на его поверхности. Главные факторы, от которых зависит степень удержания пигментных красителей на волокне, те же, что и у наполнителей: механическое удержание при фильтрации, перезарядка частиц красителя гидроокисью алюминия коагуляция и закрепление на волокне электростатическими силами притяжения [29].

Авторы работы [30] предлагают способ изготовления подложки из бумаги для термопечатания текстильных материалов путем нанесения на нее краски с последующим пропуском между валами при давлении 0,1-3 кг/см², с целью получения одновременного эффекта крашения и контурного рисунка различной интенсивности окраски, подложку пропускают через валы, на нижнем из которых наклеен материал из бумаги, кожи или полимерной пленки с вырезанным рисунком.

1.4. Крашение бумаги природными красителями

Согласно историческим данным история развития промыслов людей окрашивать различных предметов быта, ткани, дерева и других домашних принадлежностей, а также волосы, кожу, ногти и т.д. уходит в глубокую древность. Человечество, придавая окраски окружающую их быт примитивными способами невольно стали двигателями развития технологии получения красителей и окрашивания ими различных материалов. Первичным потребностям в возникновении ремесла крашения до уровня искусства явилось необходимостью создать красоту в обитаемом окружении. Но еще больше потребность к окрашиваемым материалам возникло еще и для того, что бы запечатлеть на различных материалах информацию о прошлом, настоящем, и о том что будет в будущем, а также передавать информацию в различные расстояния и времена.

Красители же добывались из веществ минерального и органического происхождения: цветные глины, оксиды металлов, вещества, содержащиеся в различных частях растений и в организмах некоторых животных.

Для окрашивания волокнистых изделий преимущественно применяли материалы растительного происхождения: древесную кору, листья, плоды, цветы, корни. Растения со значительным содержанием красящих веществ произрастают, как правило, в жарком климате; отчасти именно этим объясняется, почему искусство крашения развилось именно в странах Азии, Африки и Америки, а затем распространилось по странам с умеренным климатом. Страны Европы получали красильные растения жарких стран, однако и в Европе были свой традиционно применяющиеся для крашения растения, такие как вайда, резеда и др. [31].

В настоящее время красители растительного происхождения используются в основном в пищевой промышленности для окраски пищевых продуктов, а также в парфюмерии и фармацевтической промышленности. В крашении текстильных и бумажных изделий растительные красители почти не применяются. Появление дешевых и простых в применении синтетических красителей с одной стороны, и недостаточная изученность красильных растений местной флоры с другой, отодвинули на второй план применение растительных красителей во многих отраслях промышленности. Между тем, практика показала, что отказываться полностью от растительных красителей нерационально, т.к. окрашенные ими волокнистые материалы отличаются большой прочностью окраски и яркостью тонов, изделия из таких материалов, пользуются большим спросом на мировом рынке и в отличие от изделий, окрашенных некоторыми синтетическими красителями, при эксплуатации не действуют канцерогенно на организм человека. Поэтому изучение красильных растений и возможностей их использования для окрашивания различных волокнистых материалов, в том числе бумажных изделий в основном для санитарно-гигиенических и оберточно-упаковочных ассортиментов бумаги для пищевых, фармацевтических и

косметологических продуктов представляет огромный научный и практический интерес [32].

В практике упаковки пищевых продуктов достаточно широко используются неспециализированные виды бумаги, например, писчая. Этот вид бумаги, в отличие от специализированных упаковочных видов, содержит оптические отбеливающие вещества. Известно, что этот класс химикатов запрещен для применения в бумаге, имеющей прямой контакт с пищевыми продуктами, поскольку может попадать в еду путем диффузии из упаковки. Поэтому нужно тщательно следить за тем, во что упаковывается продукт, «удешевление» стоимости конечной продукции, упакованной в бумагу, не предназначенную для упаковки, может плачевно отразиться на качестве товара и его потребительских свойствах.

Оберточная бумага предназначена для оборачивания пищевых продуктов, медикаментов и промышленных изделий, а также изготовления пакетов (кульков). Упаковочная бумага служит непосредственно для упаковки товаров различных отраслей; в частности, в пищевой промышленности этот вид бумаги используется для упаковки пищевых продуктов различной влажности и жирности, жиров и концентратов, молочных и кондитерских изделий, чая, кофе, соли, сахара, пряностей, мороженого, бакалейных товаров.

Возрождение интереса ко всему природному наблюдается последние 15-20 лет, что обусловлено требованиями к экологии.

Учитывая высокие потребности к ресурсосберегающим технологиям при использовании вторичных ресурсов, ужесточение экологических норм и стремлению к существенной экономии выпускаемой продукции в последние время ведутся ряд научных исследований, направленных на решение вышеперечисленных требований. К одним из этих работ можно отнести замену синтетических красителей природными.

В Узбекистане широко распространены красильные растения: корни марены (для получения красных цветов), цветы живокости (желтые цвета),

корки граната (черные цвета), шелуха лука (желтые цвета), зеленый околоплодник грецкого ореха (коричневые цвета), кора и корни барбариса, трава зверобоя, цветы софоры (желтые цвета) и многие другие.

В различных регионах нашей республики для окрашивания в один и тот же цвет пользовались различными красильными растениями, произрастающими в данной местности.

Своеобразие климата Средней Азии способствовало формированию разнообразного и богатого ценными видами растительного покрова. Особенно богат видовой состав растений, отличающихся содержанием флавоноидов, в частности антоцианов, играющих существенную роль в окислительно-восстановительных процессах, связанных с устойчивостью растений к экстремальным условиям аридного климата Средней Азии. Поэтому в Узбекистане произрастают многочисленные ценные красильные растения, которые могут использоваться как для окрашивания шерстяной и шелковой пряжи, так и в пищевой, парфюмерной, фармацевтической и др. отраслях промышленности [33].

По данным ЭТАД (“Экологическая токсикологическая ассоциация производителей красителей”) и Европейского союза производителей красителей из известных ныне красителей классифицируются на ядовитые 13 марок, в том числе кислотные, катионные азокрасители. По данным Международного агентства (МАК) канцерогенность красителей доказана на животных лишь для небольшого числа продуктов, почти исключительно для азокрасителей, доля которых в общем числе практически составляет 70%. Аллергенное действие доказано для целого ряда красителей, главным образом для активных, дисперсных [34]. С учетом вышесказанного применение природных красителей имеет существенное преимущество, и в последние годы в мировой научной литературе появилось большое количество исследований по их применению для крашения различных волокон [35-49].

Проведенные исследования и анализ литературных источников показал, что исследованиями этнографов и ботаников было найдено около 377 красильных растений флоры Узбекистана, относящихся к 233 родам и 66 семействам (64 – культурные, 313 – дикорастущие). Из них деревьев – 52, кустарников – 16, травянистых многолетников – 168, двулетников – 22, однолетников – 67 [50].

В работе [51] натуральные красители экстрагировали из *Terminalia* и марены красильной и использовали эти красители в соотношениях 80:20; 70:30 и 50:50 для крашения шерсти. Крашение проводили как с применением протравливания различными солями. Установлено, что с увеличением концентрации от 20 до 50% возрастает прочность окраски, а цвет окраски изменяется от горчично-коричневого до красновато-коричневого. Крашение с протравами и комбинирование солей для протравливания позволяет получать окраску с высокой устойчивостью к выцветанию.

Фермент лакказу использовали для фиксации природных красителей, относящихся к типу флаваноидов (рутин, морин и кверцегин), взамен токсичных протравливающих веществ. Для достижения лучших результатов фиксации печати на тканях исследовали влияние концентрации фермента, pH печатной пасты, времени и температуры обработки на качество печати и прочность окраски. При использовании для печати на хлопковых тканях красителя рутин концентрация фермента в печатной пасте должна составлять 60 г/кг, pH 4,5, время обработки 1 ч, температура 60°C. Лакказа вызывает ферментативно-окислительную полимеризацию флаваноидов с образованием окрашенного пигмента. Все 3 типа красителей можно использовать для печати на различные ткани с получением отличной прочности цвета, которая, однако, зависит от концентрации фермента, pH пасты, времени и температуры обработки, условий фиксации, природы флаваноида и типа ткани [52].

Авторы работы [53] бумагу обрабатывали продуктом экстракции древесины лиственницы, содержащей кверцетин и лигноуглеводный

комплекс. Обработку вели либо с поверхности, либо в массе. Окрашивание можно осуществлять в присутствии неорганической соли, выбранной из группы, содержащей хлорид натрия, сульфат алюминия или карбонат натрия при температуре 60-100°C. Техническим результатом является придание бумаге антибактериальных свойств при равномерном окрашивании и улучшении поверхностных свойств.

Для крашения текстильных изделий фольклорного характера используют красящее вещество растения *Isatis Tinctoria* (индиго) в виде либо свежих частей растения, либо в виде отваров или экстрактов в сочетании с добавками NH_3 , CaCO_3 , K_2CO_3 , KOH , NaHSO_3 , NaHS , FeSO_4 , KMnO_4 и др. Пример: смешивают 70 г порошка растительного индиго, 4 части извести, 25 частей воды и 1 часть гидросульфита. Соотношением вода/ гидросульфит варьируют оттенки синего цвета [54].

Проведено сравнительное крашение образцов шерстяной и полиамидной ткани окрашенными экстрактами растений под влиянием МВ излучения [55]. Также авторами работы [56] приведены сведения об основных способах выделения (экстрагирования) окрашенных соединений из растительного сырья. Обсуждается влияние на полноту извлечения окрашенных соединений соотношения сырье-экстрагент, температуры и времени процесса экстрагирования, рН-среды и др.

В работе [57] рассмотрено использование протравок на основе таниновой кислоты и ацетата Al при крашении тканей из хлопкового волокна с добавкой полиэтилениминового и хитозанового волокна. Спектрометрическими методами в области длин волн 400 нм исследовали интенсивность и прочность окраски шелка красителями, выделенными из кожуры апельсинов. Рассмотрено влияние концентрации пигмента, рН ванны, температуры и времени крашения на прочность окраски [58].

Авторами работы [59] исследованы свойства натурального красителя, экстрагированного из коры деревьев *Macaranga peltata*. С помощью спектрального анализа определен основной компонент красителя. Испытания

проведены с окраской шелка в желтый и красный цвет. Степень адсорбции красителя увеличивается с введением добавок катионов, содержащих $Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^{+}$.

Авторы работы [60] исследовали крашение хлопковых тканей красителями, выделенными экстракцией из листьев растения *Anogeissus leiocarpa*, растущего в Мали, в смеси с черной или коричневой глиной из устья реки Нигер. Рассмотрено влияние содержания гидроксида железа в глине и ароматических карбоновых кислот в экстракте листьев на цвет окрашенных хлопковых тканей.

В работе [61] приведены способы получения и стабилизации натуральных красителей, полученных из чешуи лука красных сортов, которые могут быть использованы в качестве красящих пигментов в текстильной промышленности. Цветность полученного красящего пигмента определена спектрофотометрическим методом. Спектр поглощения экстракта был получен на спектрофотометре СФ-46. Красящий пигмент был выделен методом экстракции. Растворителями для получения экстракта были дистиллированная вода и этиловый спирт.

Авторам работы [62] приводятся основные условия получения натуральных красителей из отходов производства сока из плодов «Шотута». Цветность окрашенных текстильных материалов была определена спектроскопическим методом.

ВЫВОД по I главе

Анализ научной информации за последние годы, представленной в обзоре литературы показывает, что:

1. В целях экономии природных ресурсов и увеличения экономических показателей ведутся широкие исследования в области бумажной промышленности. Основные научные разработки направлены на снижение себестоимости бумажной продукции за счет замены дорогих привозных материалов применяемых в производстве и разработки ресурсосберегающих и экологичных технологий.

2. В связи с отрицательным экологическим воздействием синтетические красителей в процессе эксплуатации, особенно для упаковки пищевых продуктов ведутся исследовательские работы по всему миру по применению природных красителей для производства цветной бумаги различного назначения.

3. Богатая флора и жаркий климат Узбекистана способствует произрастанию большого количества красильных растений. Но в литературе мало исследований касающихся работ по интенсификации процесса выделения красящих веществ из растений и крашения ими бумажных материалов.

4. В связи с вышеизложенным, выбранная цель для данной магистерской диссертации - разработка экологического способа окрашивания бумаги природными красителями - является актуальной. Выбранная цель данной исследования и задачи для достижения этой цели являются вполне обоснованным.

ГЛАВА II. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Объекты исследования и характеристика использованных веществ

В этой части приведены характеристики исследуемых растений, химических веществ и окрашиваемой бумаги (таблицы 2.1-2.2).

Объектом исследования данной работы была оберточная бумага, изготовленная из целлюлозной макулатуры марки МС-5Б, с влажностью 11% и со степенью зольности 8%.

В работе были использованы следующие химические вещества характеристики, которых представлены в табл. 2.1. А также гранатовая кожура, свекла и луковая шелуха.

Таблица – 2.1

Характеристика химических веществ и красильных растений

№	Название химических веществ	Формула	Молекулярная масса	ГОСТ
1	Сульфат алюминия	$Al_2(SO_4)_3$	342	12966-85
2	Дихромат калия	$K_2Cr_2O_7$	294	2652-78
3	Сульфат меди	$CuSO_4$	159,5	19347-99
4	Сульфат (III) железа	$Fe_2(SO_4)_3$	400	6981-94
5	Алюминия-калия сульфат	$KAl(SO_4)_2$	258	
6	Поваренная соль	$NaCl$	58,5	4264-77
7	Силикат натрия	Na_2SiO_3	122	50418-92
8	Дигидро фосфат натрия	NaH_2PO_4	164	201-76
9	Свекла	Гидроюглон	174	-
10	Гранатовые корочки	Смесь флавоноидов и алкалоидов	-	-
11	Луковая шелуха		-	-

Таблица – 2.2

Характеристика химических реагентов

№	Компоненты	Роль
1.	Канифоль	Клей
2.	Силикатный клей	Клей
3.	Карбоксиметилцеллюлоза	Клей
4.	Каолин	Наполнитель

2.2. Методы исследования

2.2.1. Определение массы 1 м² бумаги (ГОСТ 13199-88, DIN, ISO 536)

С помощью ножа или металлического шаблона вырезают 10 образцов бумаги размером 200×250 мм (отклонения не должны превышать ±0,5 мм). Метод определения основан на взвешивании испытываемых образцов на аналитических или лабораторных технических весах.

Масса 1 м² бумаги, г.

$$m_{1m^2} = \frac{10^6 \sum m}{(200 \times 250) \cdot n},$$

где $\sum m$ - суммарная масса образцов бумаги, г;

n - количество образцов; $(200 \times 250) 10^{-6}$ - площадь одного образца, м².

Результат округляют до 0,01 г/м² при массе 1 м² бумаги менее 25 г; до 0,1 г/м² - от 25 до 100 г включительно и до 1 г/м² - свыше 100 г.

Более удобным и быстрым является определение массы 1 м² бумаги с помощью квадрантных весов, у которых при взвешивании одного образца определенной площади прямо указывается масса 1 м². Квадрантные весы состоят из штатива, измерительного сектора и измерительной стрелки, шарнирно закрепленной в центре сектора. На правом плече стрелки имеется или крючок, или специальное приспособление из проволоки для подвешивания листов бумаги, а левый конец стрелки, перемещаясь вдоль сектора, указывает массу 1 м² бумаги. Обычно на сектор нанесены две шкалы, одна из которых показывает массу образца бумаги в граммах, а другая - массу одного квадратного метра в граммах.

Квадрантные весы рассчитаны на определенную площадь образца. Перед взвешиванием при помощи уравнительных винтов, ввинченных в лапы штатива, стрелку весов необходимо установить на нуль. При взвешивании на

квadrантных весаx за массу 1 м² бумаги принимают среднее арифметическое 10 определений.

2.2.2. Определение зольности (ISO 2144)

Зольность бумаги определяется по международному стандарту ISO 2144. Доведенная до постоянной массы навеску бумаги около 5 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, нарезают на небольшие полоски и помещают в прокаленный и доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель, затем ее обугливают в муфельной печи JEIOTECH (Япония) при температуре (200+10°C). Тигель с обугленной бумагой прокаливают в муфельной печи при температуре (800+50°C) в течение 4 часов.

Вынутый из муфеля тигель охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры, а затем взвешивают с точностью до 0,0002 г. После взвешивания тигель вновь помещают в муфель для контрольного прокаливания на 30...40 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Массовая доля золы в процентах к абсолютно сухой бумаге

$$Z = \frac{a - b}{a} \cdot 100$$

где, а - масса прокаленного тигля с золой, г;

б - масса прокаленного тигля, г;

с - навеска воздушно-сухой бумаги, г;

З - зольность бумаги, %.

2.2.3. Определение влажности бумаги (ГОСТ 50316-92, DIN, ISO 287)

Влажность бумаги обычно определяют высушиванием навески в сушильном шкафу при температуре 100...105°C до постоянной массы. В бюкс с притертой крышкой, предварительно высушенный до постоянной массы, помещают около 2 г бумаги и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Открытый бюкс и крышку помещают в сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы при (105+2°C). Первую сушку проводят не менее 0,5 ч.

По окончании сушки бюкс закрывают крышкой, помещают в эксикатор для охлаждения до температуры окружающего воздуха и взвешивают. Масса считается постоянной, если после повторного высушивания в течение 0,5 ч разность масс при взвешивании не будет превышать 0,1 % от первоначальной навески.

Влажность бумаги, %,

$$W = \frac{m_{\delta 1} - m_{\delta 2}}{m_{\delta 1} - m_{\delta}} 100,$$

Где, m_{δ} - масса пустого бюкса, г;

$m_{\delta 1}$ - масса бюкса с навеской до высушивания, г;

$m_{\delta 2}$ - масса бюкса с навеской после высушивания, г.

Определение влажности бумаги занимает меньше времени, если для высушивания используют лампу инфракрасного света. Анализ проводят следующим образом.

Около 2 г бумаги в виде листков размером 100×100 мм помещают в высушенный до постоянной массы бюкс и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Затем бумагу вынимают из бюкса и кладут на подставку под инфракрасной лампой. Сушку производят 5-6 мин, в процессе сушки листочки время от времени переворачивают пинцетом. Повторные сушки до постоянной массы производят в течение 3 мин. Одновременно на подставке выдерживают пустой бюкс.

По окончании сушки бумагу быстро свертывают, кладут в бюкс и, закрыв крышкой, помещают в эксикатор для охлаждения, после чего производят взвешивание.

Для быстрого приближенного определения влажности неклеенных видов бумаги и целлюлозной папки используют также электровлагомер.

2.2.4. Определение степени помола массы

Степень помола массы определяется на аппарате СР-2 и выражается в градусах Шоппер-Риглера (°ШР). Для определения степени помола берут 2 г абсолютно сухого волокна. Например, при концентрации массы в ролле 1 % такое количество абсолютно сухой целлюлозы содержится в 200 мл суспензии. Пробу помещают в мерный цилиндр и затем разбавляют водой до 1 л. Так как скорость водоотдачи волокнистой массы в сильной степени зависит от вязкости воды, степень помола необходимо определять при температуре воды в пробе 20°C. Повышение температуры на 1°C снижает степень помола на 0,46°ШР.

Хорошо перемешав массу путем переливания из одной кружки в другую, ее выливают в цилиндр аппарата, сетка которого закрыта клапаном. Затем поднимают клапан, масса обезвоживается на сетке, а вода поступает в нижнюю часть аппарата. Жирная масса отдает воду медленно, и почти вся вода успевает уйти через центральную вертикальную трубу с узким отверстием. Садкая масса быстро отдает воду, она не успевает пройти через узкое отверстие центральной трубки и, наполнив коническую часть воронки, уходит через широкую боковую трубку. Объем воды в боковом цилиндре измеряют с точностью до 10 мл и определяют степень помола массы, °ШР:

$$\text{СП} = \frac{1000 - V}{10}$$

где V- количество воды, которое вытекло через боковое отверстие, мл.

Определение следует проводить в двух параллельных пробах. По окончании работы сетку аппарата следует тщательно промыть.

2.2.5. Определение степени проклейки

Сущность первого метода заключается в нанесении на бумагу рейсфедером штрихов увеличивающейся толщины и определении максимальной ширины штриха, не расплывающегося и не проходящего на другую сторону листа.

Для нанесения штрихов используют стандартные фиолетовые чернила №2, применяемые для определения степени проклейки всех видов писчей бумаги, и чернила №1, предназначенные для испытания остальных видов проклеенной бумаги. Размер ширины пера Ресфейдра составляет: 0,25; 0,5; 0,75 мм.

Испытуемый лист бумаги кладут на ровную поверхность. На поверхности образца калиброванным рейсфедером, который располагают под углом 45° к поверхности, медленно, с легким нажимом наносят штрихи длиной 100 мм. Скорость движения рейсфедера должна составлять 80...100 мм/мин. Ширина первого штриха равна 0,25 мм. Ширину каждого последующего штриха увеличивают на 0,25 мм. Нанесение штрихов продолжают до тех пор, пока чернильный штрих не начнет растекаться или проникать сквозь бумагу. Ширина последнего штриха 2 мм. Расстояние между штрихами сохраняют около 10 мм.

2.2.6. Определение сопротивления бумаги разрыву (ГОСТ 13525.1-79)

Для характеристики сопротивления бумаги разрыву пользуются понятием разрывной длины. Разрывная длина - это длина полоски испытуемой бумаги, которая, будучи подвешена за один конец, оборвалась бы под собственным весом.

В лабораторном условии сопротивления бумаги разрыву измеряется на аппарате FRANK. Для испытаний нарезают образцы бумаги шириной (15±0,1 мм). Длина образцов зависит от требуемого расстояния между зажимами.

Приготовленные ленты закрепляются на аппарат в вертикальном положении и запускается при помощи нажатия кнопки «Start». На образцы бумаги на продольном направлении воздействуют силу натяжения. Как только бумага разрывается, на экране аппарата появляется сила натяжения. Эта сила характеризует прочность бумаги на разрыв.

Длина разрыва (м) L определяется по формуле:

$$L = \frac{l}{p} \cdot P$$

Где, l - длина полоски между зажимами, м;

p - средняя масса полоски, г;

P - разрушающее усилие (среднее арифметическое десяти измерений), Н;

Результат округляют до 50 м при L до 5000 м или до 100 м при L свыше 5000 м.

2.2.7. Определение степени поглощения воды при смачивании одной стороны испытуемого образца (Метод Кобба ГОСТ 12605-97, ISO 535-91)

Сущность метода заключается в определении массы воды в граммах поглощенной поверхностью бумаги или картона при смачивании одной стороны испытуемого образца при определенных условиях в течении установленного времени, по разности взвешивания до и после смачивания.

Вырезают образцы массой 0,1 г (с точностью 0,01 г) и размером 30×60 мм. Образцы при помощи пинцета поочередно опускают в дистиллированную воду с температурой 20±2°С и выдерживают в течении 5 секунд. Затем пинцетом вынимают их и вешают на стеклянную палочку для стекания воды. Образцы повторно взвешивают.

Впитываемость при одностороннем смачивании (G_{OC}) в г на 1 м² бумаги вычисляют по формуле

$$G_{OC} = 100 \times (M_2 - M_1)$$

где, M_1 – масса воздушно-сухого образца, г

M_2 – масса образца после испытания, г.

2.2.8. Получение отливка бумаги из целлюлозы

Лабораторные образцы отливок бумаги из предварительно подготовленной бумажной массы изготавливают на листоотливном аппарате ЛА-3, схема которого представлена на рис 2.1.

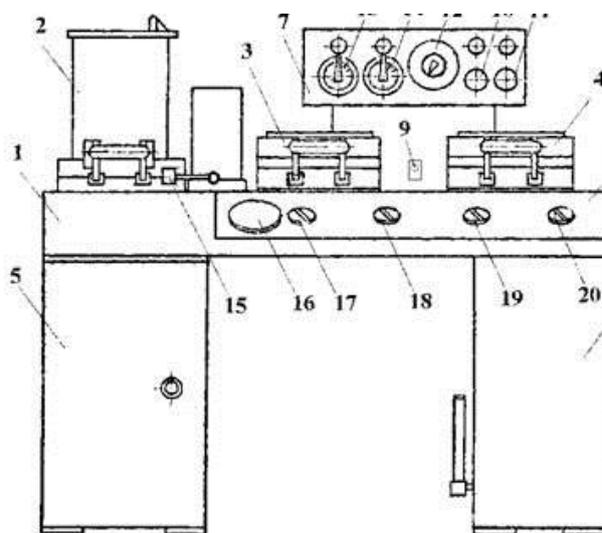


Рис.2.1. Схема листоотливного аппарата для изготовления лабораторных образцов бумаги:

1-станины; 2- сетка; 3-4 сушильные камеры; 5-вакуум-насос; 6-парообразователь; 7-панели управления; 8-шарнирный клапан для опорожнения отсасывающей камеры; 9-общее пусковое устройство; 10-тумблер включения двигателя вакуум-насоса; 11-тумблер включения электронагревателя парообразователя; 12- вакуумметр; 13-14 - реле времени для установки продолжительности сушки; 15-шарнирный клапан для опорожнения отсасывающей камеры; 16-вакуумметр для контроля за величиной вакуума в листоотливной камере; 17- кран для подачи воды; 18- кран для подключения вакуума; 19- кран для подключения вакуума к сушилкам.

Приготовленную бумажную массу размешивают, затем отбирают порцию массы предварительно рассчитанного объема, необходимую для получения отливок с заданной массой 1 м^2 . Площадь поверхности сетки листоотливного аппарата составляет $0,0314 \text{ м}^2$.

Листоотливную сетку смачивают водой и накладывают на опорную решетку формующей камеры, ребра которой должны быть расположены параллельно оси шарнира. Формующую камеру закрывают и прижимают к фланцу отсасывающей (вакуумной) камеры ручкой-зажимом и заполняют формующую камеру водой до отметки 7 л. После этого кран заливают в формующую камеру подготовленную волокнистую суспензию требуемой композиции, из которой формируется отливка. Доливают воду в загрузочную камеру до отметки 8 л.

Осторожно, не допуская образования пены и не касаясь сетки, перемешивают суспензию размешивающим устройством. Затем, спускают воду из формующей камеры в отсасывающую камеру, при этом на сетке

начинает формироваться слой волокнистой массы. После того как уровень суспензии в формующей камере снизится до отметки 2 л, клапан отпускают, и одновременно подключают к отсасывающей камере вакуум-насос. Когда под действием разрежения вся жидкость из формующей камеры будет удалена, образовавшаяся на сетке отливка дополнительно обезвоживается в течение 10 с. После этого освобождают ручку-замок и откидывают корпус формующей камеры «от себя» до упора, при этом открывается клапан, обеспечивающий опорожнение вакуумной камеры.

На мокрую отливку накладывают картонный лист массой 200 г/м² или полотно сукна. По картону (сукну) прокатывают под собственной массой валик, обтянутый фетром. Далее отливку снимают с сетки при помощи приспособления для сдува или вручную.

Сушку отливок проводят в одной из сушильных камер. Для этого открывают крышку сушильной камеры, приподняв ручку-замок и откинув камеру «от себя», на сушильную сетку помещают картон (сукно) с находящейся сверху отливкой, накрывают ее листом тонкой гладкой бумаги, закрывают крышку, подключают вакуум-насос, устанавливают реле времени на 4...6 мин.

По окончании сушки открывают крышку сушилки, вынимают высушенную отливку, отделяют от картона (сукна) и покровной бумаги и взвешивают на quadrantных или технических весах.

2.3. Крашение и подцветка бумаги

2.3.1. Методика получения водного отвара красильных растительных веществ

Для получения растворов с концентрацией 250 г/дм³. 25 г абсолютно сухого красильного растения заливали 0,5 дм³ дистиллированной водой и медленно, в течение 2 часов, нагревали, при 80°C. Затем раствор сливали в чистую посуду. Растительные остатки заливали тем же количеством воды, кипятили 1,5 часа и полученный раствор сливали в первый. Для получения отвара более высокой

концентрации общий раствор упаривали до объема, несколько меньшего 100 см^3 . После отстаивания раствор фильтровали и переносили в мерную колбу объемом 100 см^3 , доливали до метки дистиллированной водой.

2.3.2. Методика получения отваров из красильных веществ в растворах электролитов

В целях интенсификации процесса экстракции красящего вещества из красильных растений были получены отвары в растворах NaCl , Na_2SiO_3 и NaH_2PO_4 с концентрацией $0,5 \text{ г/л}$. и было обработано, как указано в 2.3. Эффективность экстракции было определено колориметрическим и сорбционным методом.

2.3.3. Методика протравления

Протравной раствор вливали в бумажную массу. В течение 20, 40 и 60 минут выдерживали при температуре 20°C , 40°C . В качестве протравы использовали $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; CuSO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ в концентрации 2%.

2.3.4. Методика окрашивания бумажной массы отварами природных красителей

Крашение проводили в нейтральном отваре природного красителя. Количество природного красителя – 3% от массы. Отвар вливали в бумажную протравленную массу и выдерживали при 20°C , 40°C в течение 20 минут. Затем из окрашенной бумажной массы отливали бумагу как указано в 2.2.8.

2.3.5. Методы определения интенсивности цвета (K/S) и белизны

Определение интенсивности цвета и белизны проводили с помощью компьютерной системы для подборки (подгонки) цветов HYPERCHOSHOKU-SENKATX на основе спектрофотометра CM-3600d (Япония) в соответствии с

имеющейся методики [46] с целью определения функции (K/S) – интенсивность цвета.

Функция K/S – рассчитывается по спектру отражения окрашенного образца. Существует определенное соотношение, которое может быть выражено уравнением Кубелки-Мунка-Гуревича:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R_0)^2}{2R_0} \quad (2.1)$$

где, K – коэффициент поглощения света волокном;

S – коэффициент рассеяния;

R – коэффициент отражения окрашенного волокнистого материала при определенной длине волны;

R₀ - коэффициент отражения неокрашенного волокнистого материала при той же длине волны.

При этом соотношение между функцией K/S и концентрацией красителя в ванне с выражается соотношением K/S: C=const, т.е. функция K/S пропорциональна концентрации [63].

2.3.6. Оценка точности измерений

Каждая случайная ошибка обусловлена множеством причин, поэтому при многократных повторениях они получают различными по величине и знаку. В правильно проведенном эксперименте грубых и систематических ошибок, как правило, нет, поэтому при оценки точности измерений, сделанных в одинаковых условиях (равноточных измерениях), сталкиваются со случайными ошибками [64].

Точность произведенных измерений оценивается посредством целого ряда критериев точности.

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} \quad (2.2)$$

\bar{X} - среднее значение опытного показателя:

X_{1,2,3...n}- опытное значение показателя, результат единичного измерения;

n – число параллельных опытов.

S^2 – дисперсия случайной ошибки:

$$S^2 = \frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_3 - \bar{x})^2 \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n-1} \quad (2.3)$$

S – Среднеквадратичное отклонение:

$$S = \sqrt{S^2} \quad (2.4)$$

$X_{пр}$ – предельно случайная ошибка:

$$X_{пр} = 2S \quad (2.5)$$

ΔX – доверительный интервал среднего значения определяет границы возможной погрешности с определенной вероятностью 95% и с учетом числа параллельных испытаний (числа степеней свободы):

$$\Delta X = \frac{tS}{\sqrt{n}} \quad (2.6)$$

t – критерий Стьюдента (табличные данные, зависящие от статической надежности % и числа степеней свободы ($n-1$))

C – коэффициент вариации:

$$C = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

ВЫВОД по II главе

По методикам определения были отлиты образцы бумаги окрашенных отварами красильных растворов приготовленных из отхода граната, свеклы, и луковой шелухи. Методами исследования определены качественные показатели полученных бумаг.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Разработка эффективных способов выделения красящих веществ из растений и интенсифицированного процесса окрашивания бумаги природными красителями

Одним из основных задач для достижения развития производства в нашей Республике является локализация используемых химических реагентов на основе местных ресурсов. Эта тенденция касается также и бумажной промышленности, так как использование современных ресурсосберегающих технологий на основе вторичных ресурсов при высокой потребности населения к различным бумажным продуктам позволяет достижению значимых экономических и социальных выгод и высокой перспективы производства.

Расширение бумажного производства является основным приоритетом в развитие промышленности Республики. В нашей стране предусмотрены ряд работ, по разработке новых ресурсосберегающих технологий направленных на замену где возможно импортируемого сырья местными, вторичными ресурсами для производства бумажных изделий.

В настоящее время на нашей Республике действуют две крупных предприятий по производству бумаги, где до конца не перерабатываются вторичные ресурсы. Со стороны правительства поставлена актуальная задача по разработке и внедрению современных технологий производства бумажных изделий для пользования широкого назначения из различных растений и их отходов произрастающих на нашем регионе. В ходе этих разработок основным направлением является замена импортных химических веществ и красителей используемых при производстве бумажных продукции широкого ассортимента.

Богатая флора и продолжительный и жаркий климат нашего края даёт большие возможности выделения природных красителей и использования их

в процессе окрашивания различных изделий вместо дорогих и вредных синтетических красителей. Особенно важным является использование природных красителей для бумаги, используемой в пищевой, фармацевтической и косметической отраслях.

Поиск научной литературы показал, что за последние 10 лет ведутся ряд научных исследований посвященных разработке технологии использования природных красителей для крашения различных волокнистых изделий, в том числе и бумаги [65]. По результатам изучения этих научных работ можно сделать вывод, что широкий и богатый диапазон красильных растений произрастающих на нашем регионе и наличие существенного объема отходов пищевых производств, можно смело вести разработки по применению природных красителей на основе этих растений и отходов для крашения различных волокнистых материалов.

3.1.1. Интенсификация процесса выделения красителей из отходов растений

Для исследования возможности окрашивания бумаги природными красителями в качестве красильных растений выбрали гранатовые корочки, красную свеклу и луковую шелуху. Основным процессом при производстве природных красителей является процесс выделения их из растения, для чего требуется чаще нейтральная или слабощелочная, реже слабокислая среда.

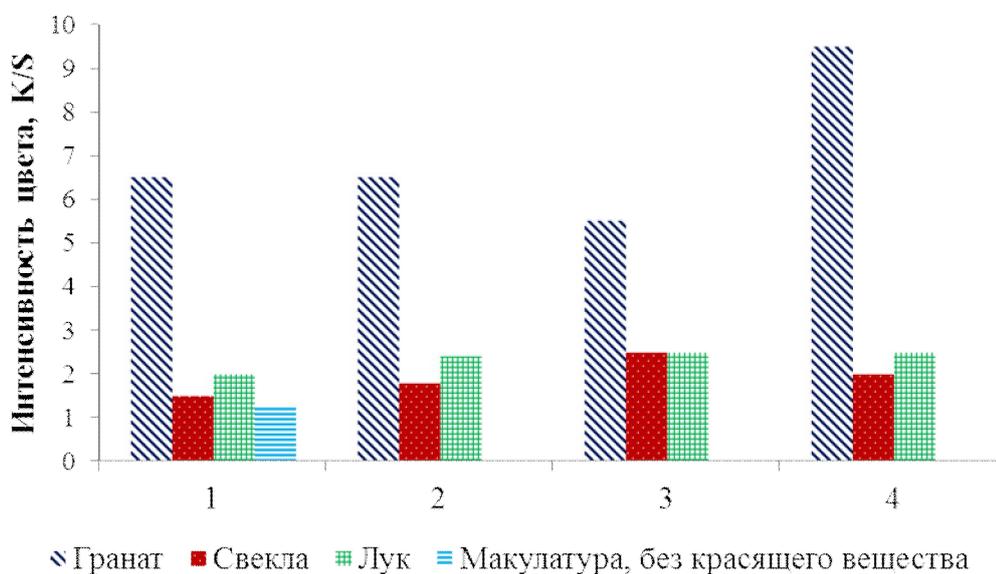
Экстрагированные природные красители используют в виде раствора или сухого порошка. Более удобным видом является концентрированный раствор красящего вещества, но при этом встает вопрос хранения этого раствора.

Известен способ процесса экстракции красильных веществ из растений в присутствии растворов солей NaCl , Na_2SiO_3 , NaH_2PO_4 . В работе [66], установлено, что более концентрированный красящий раствор получали в присутствии соли NaH_2PO_4 и менее концентрированный с солями NaCl , Na_2SiO_3 . Для интенсификации процесса выделения красителей из растения в

данной работе были выбраны именно эти же соли, но с модификацией способа с учетом технологии получения бумаги.

Учитывая результаты работы [66], в настоящей работе при исследовании возможности окрашивания бумаги в массе природными красителями, изначально проводили изучение влияния природы солей NaCl, Na₂SiO₃, NaH₂PO₄ на колористические качества окрашенной бумаги для изучения возможности сохранения той же динамики результатов.

Для этого в процессе отливки бумаги в массу добавляли красители, полученные из гранатовой корочки, красной свеклы и луковой шелухи в присутствии интенсифицирующих солей и без них. Методика окрашивания массы бумаги от текстильных материалов отличается тем, что температура крашения массы составляет 18-22°C, учитывая технологические параметры бассейна бумажной массы в производстве. При производстве бумаги во всех бассейнах температура массы придерживается комнатной, и повышение ее не целесообразно с точки зрения технологии и экономии. Результаты исследований приведены на рисунках 3.1 - 3.4.



1. Без соли 2. NaCl 3. Na₂SiO₃ 4. NaH₂PO₄

Рис. 3.1. Влияние природы электролитов на интенсивность цвета, при крашении отваром из гранатовой корочки, красной свеклы и луковой шелухи

На рис. 3.1. приведены диаграммы интенсивности цвета образцов бумаги, окрашенных в красильных отварах гранатовой корочки, красной

свеклы и луковой шелухи в присутствии вышеуказанных солей и без них. По данным представленным на диаграмме можно сделать следующие выводы, наблюдается значительное увеличение интенсивности цвета с добавлениями электролитов в красильных отварах из гранатовой корочки и луковой шелухи. А в отварах, полученных из красной свеклы ощутимых изменений нет. Из этого можно сделать вывод, что при применении красителей полученных из красной свеклы для крашения бумажной массы, добавление интенсифицирующих электролитов не требуется.

При применении красителя из гранатовой корочки и луковой шелухи для окрашивания бумажной массы в значениях интенсивности цвета наблюдались значительно высокие изменения. В частности, в случае красильных отваров из гранатовой корочки и луковой шелухи наилучшие результаты наблюдалось в присутствии NaH_2PO_4 , где значения интенсивности цвета на 15% и 9% соответственно выше по сравнению с отваром красителя без солей. В случае соли Na_2SiO_3 значение интенсивности этих красителей ниже на 27% и 23% соответственно. В случае красителей полученных из красной свеклы наблюдались незначительные изменения. У всех красителей, полученных в присутствии соли NaCl значения интенсивности цвета заняло промежуточное положение между двумя выше указанными солями.

Из всего этого можно сделать вывод, что из всех выбранных интенсифицирующих солей именно NaH_2PO_4 как и в предыдущих работах [67] оказывает благоприятное воздействие при приготовлении красителей из выбранных для изучения растений, а также способствуют процессу окрашивания бумажной массы в более интенсивные цвета.

3.1.2. Разработка экологической технологии крашения бумаги природными красителями

Издrevле для придания различным волокнистым материалам цветности применяли различные части красильных растений: цветы, листья, плоды,

древесную кору и корни. Растения со значительным содержанием красящих веществ произрастают, как правило, в жарко-климатических странах, что и явилось одним из основных причин развития искусства крашения сначала именно в странах Азии, Африки и Америки, а потом уже распространилось по странам с умеренным климатом [68].

До наших времен дошли множество древних традиционных и удивительных рецептов и способов окрашивания природными красителями, где из не большого количества природных красителей могли получить сотни цветов и оттенков. Этих результатов добивались с помощью добавления в процесс крашения различные соли металлов (протрав).

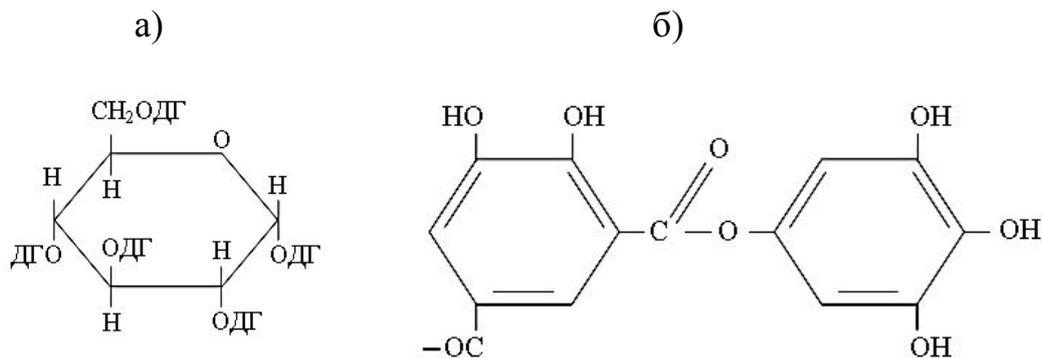
Природные красители по технической классификации относятся к классу протравных. В присутствии солей металлов большинство природных органических красителей образуют прочные нерастворимые в воде комплексы. Именно из-за этих свойств окраски, полученные этими красителями, обладают высокой прочностью к мокрым обработкам и воздействию солнечных лучей.

3.1.3. Окрашивание бумаги природными красителями на основе гранатовой кожуры

Для закрепления окраски на хлопковых тканях одновременно с солями металлов использовали танин содержащие вещества.

Основным красящим веществом гранатовых корочек является танин, его содержание доходит до 25%, а также имеются флавоноиды, алкалоиды, полифенолы и соединения катехиновой природы.

Танин представляет собой смесь эфиров глюкозы и дигалловой (ДГ) (а) и галловой кислот (б).

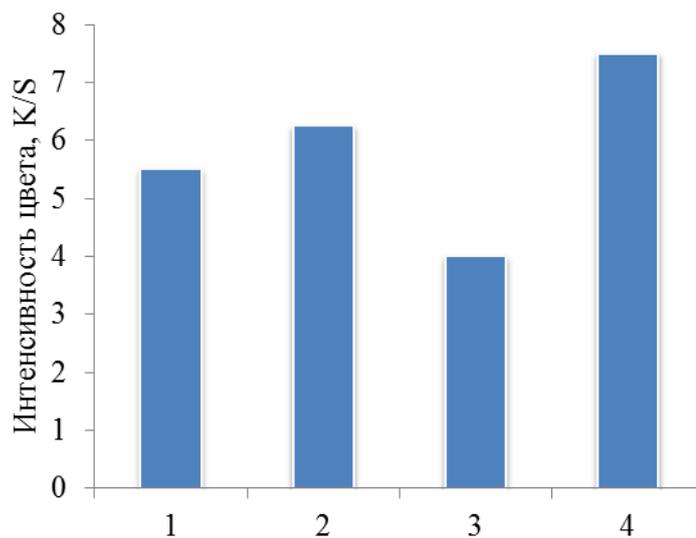


Танин и другие дубильные экстракты имеют большое значение в производстве кожи и в протравном крашении волокнистых материалов [69].

Первоначально была проведена исследовательская работа по сравнению динамики крашения природными красителями бумаги с предложенной технологии [70], для крашения природными красителями хлопчатобумажной ткани.

Для этого в целях повышения прочности окраски и интенсивности цвета в красильные растворы гранатовой кожуры были введены протравы - соли различных металлов: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{6+} . Красящие вещества экстракта с металлами образуют комплексы, которые посредством металла фиксируются на волокне при помощи координационной связи, которая обеспечивает высокую прочность окраски к действию мокрых обработок и света.

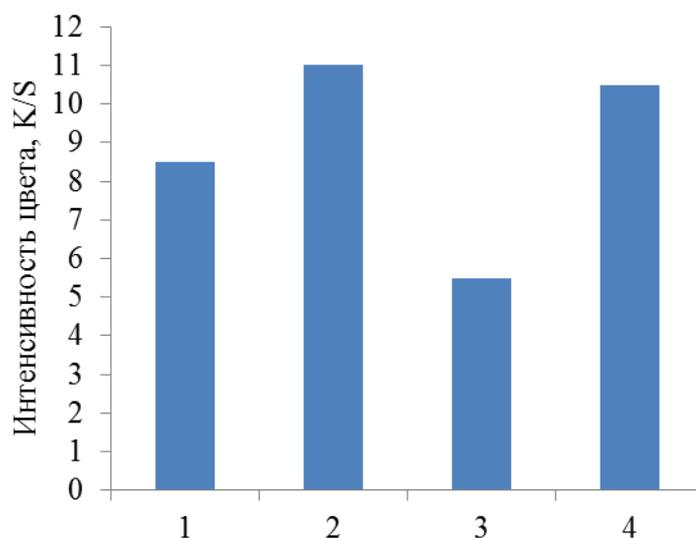
Далее, в ходе исследования возможности окрашивания бумаги природными красителями полученных в присутствии различных экстрагирующих солей (NaCl , Na_2SiO_3 , NaH_2PO_4) было изучено влияние природы металла на колористические характеристики. Эти опыты были проведены в следующих условиях: $\text{pH}=5$, концентрация красителя 0,5 г/л, температура 18-22°C, концентрацию металла 2% от массы бумаги. Результаты представлены на рис. 3.3-3.5.



1. Без соли 2. NaCl 3. Na₂SiO₃ 4. NaH₂PO₄

Рис. 3.3. Влияние CuSO₄ на интенсивность цвета, при крашении отваром из гранатовой кожуры, полученном в различных условиях

Как видно из рисунка 3.3. значение интенсивности цвета при крашении бумаги отваром гранатовых корочек, экстрагированных в присутствии различных электролитов в концентрации 0,5 г/л и с протравлением солью CuSO₄ в присутствии электролита NaH₂PO₄ заметно выше по сравнению с остальными электролитами.



1. Без соли 2. NaCl 3. Na₂SiO₃ 4. NaH₂PO₄

Рис. 3.4. Влияние FeSO₄ на интенсивность цвета, при крашении отваром из гранатовой кожуры

В случае окрашивания бумаги этим же отваром красителя с протравлением солью FeSO₄ наблюдалось значительное увеличение

интенсивности цвета со всеми электролитами по сравнению с CuSO_4 . Но наибольшее значение наблюдалось для отвара с электролитами NaCl и NaH_2PO_4 по сравнению с Na_2SiO_3 .

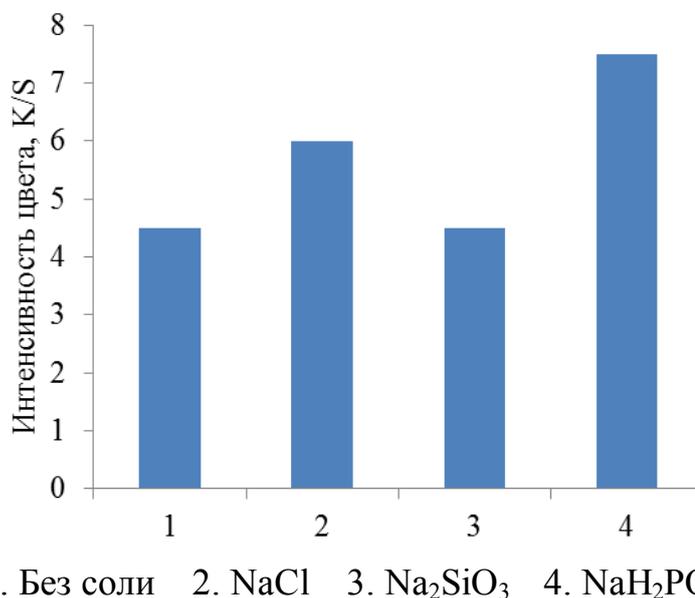
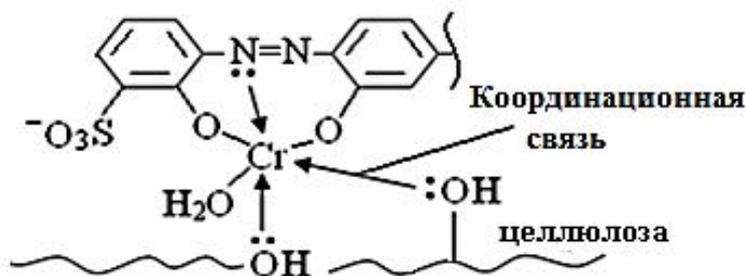


Рис. 3.5. Влияние $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на интенсивность цвета, при крашении отваром из гранатовой кожуры

А в случае использования в качестве протравы соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ интенсивность цвета почти в два раза больше при использовании отвара, полученного присутствии электролита NaH_2PO_4 по сравнению с Na_2SiO_3 , а отвар с электролитом NaCl занимает промежуточное положение между двумя остальными.

Природными красителями могут образовывать комплексы также металлы: Cr , Cu , Ni , Co , Al но самый прочный комплекс образуется трехвалентным Cr^{+3} хромом, этот комплекс имеет следующее строение:



Комплексообразование сопровождается углублением цвета, цветовой тон при этом зависит от природы комплексообразующего металла: горчишно-

черный - Fe^{3+} , темно горчичный - Cu^{2+} , золотисто коричневый - Al^{3+} , Cr^{6+} . При этом окраски приобретают очень высокую устойчивость к свету и всем видам мокрых обработок, но получаются неяркими. Обработку солями металлов можно проводить тремя способами: доили послево время крашения. Чаще применяется второй способ. Но в нашей работе протравление проводилось во время крашения, так как именно этот способ технология изготовления бумаги применимо для окрашивания бумажной массы. Методика крашения и протравления, определение интенсивности цвета окрашенной бумаги приведены в методической части 2.2 – 2.3.

Для наших исследований были выбраны следующие протравные соли: FeSO_4 , CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и NaH_2PO_4 . Далее проводилось сравнение значений интенсивности цвета между всеми протравными солями. Результаты исследований приведены на рис. 3.6.

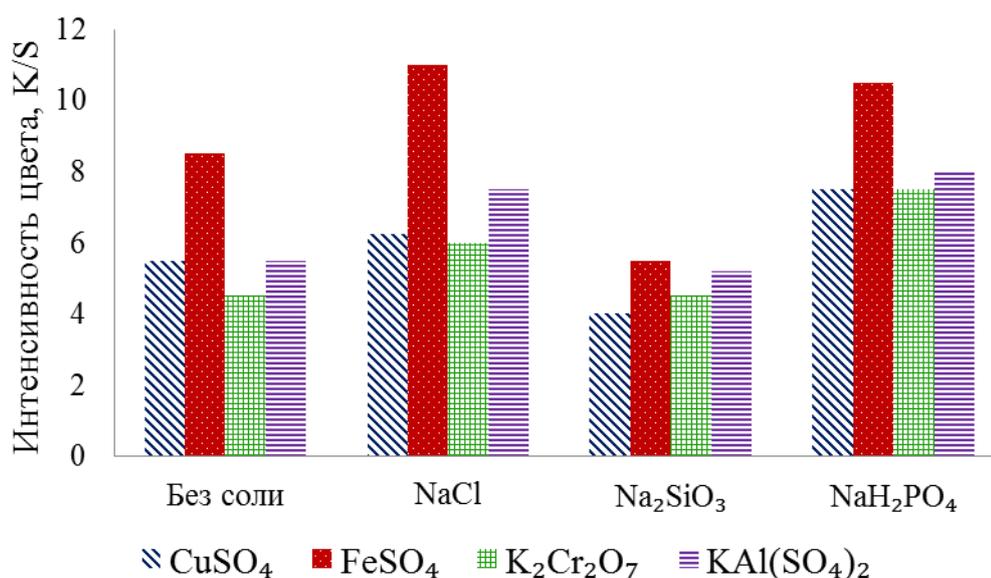


Рис. 3.6. Влияние природы комплексообразующих металлов на интенсивность цвета, при крашении отваром из гранатовой кожуры

На рисунке приведены результаты изучения влияния природы различных протравных солей, введенных в красильный раствор в количестве 2% от массы материала.

По результатам исследования влияния природы протравных солей, можно отметить, что во всех случаях преимущественный результат интенсивности цвета окрашенной бумаги наблюдался при протравлении

комплексообразующими металлами в красильном отваре, экстрагированного в присутствии электролита NaH_2PO_4 кроме Na_2SiO_3 , где наблюдается более низкая (на 30%) интенсивность цвета.

При сравнении влияния протравных солей установлено, заметное повышение интенсивности цвета имеет место при протравлении в процессе крашения бумаги солями сульфата железа FeSO_4 и алюминиевого квасца $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. В целом сравнивая общие результаты по рис.3.6. можно отметить, что наилучшим экстрагирующим красителя из растения электролитом в случае гранатовой корочки является NaH_2PO_4 , который создаёт благоприятные условия при использовании солей металлов FeSO_4 и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.

В целом сравнение интенсивности цвета окрашенных образцов бумаги с последующим протравлением и без протравления значительных изменений не наблюдается. Вследствие чего из технологии окрашивания бумажной массы можно исключить процесс протравления, что существенно положительно отразится на экономических и экологических показателях изготавливаемой бумажной продукции.

Известно, что в структуре хлопковой целлюлозы элементарные звенья (остатки глюкозы) соединены посредством глюкозидной связи – связи между первым и четвертым атомами углерода соседних звеньев $>\text{C}_1 - \text{O} - \text{C}_4<$.

Два смежных остатка глюкозы в цепи макромолекулы целлюлозы образуют группировку целлобиозы. Эта группировка периодически повторяется вдоль цепи. Целлюлоза сравнительно жесткоцепной полимер. Её макромолекулы обладают высокой степенью асимметрии. Вследствие циклической структуры элементарного звена, наличия сильнополярных ОН-групп и их интенсивного межмолекулярного взаимодействия. Это взаимодействие осуществляется посредством связей двух типов: водородных и сил Ван-дер-Ваальса [71].

Авторы работы [72] исследовали крашение хлопковых тканей красителями, выделенными экстракцией из листьев растения *Anogeissus*

leiosarpa, растущего в Мали, в смеси с черной или коричневой глиной из устья реки Нигер. Рассмотрено влияние содержания гидроксида железа в глине и ароматических карбоновых кислот в экстракте листьев на цвет окрашенных хлопковых тканей.

В статье [73] приведены способы получения и стабилизации натуральных красителей, полученных из чешуи лука красных сортов, которые могут быть использованы в качестве красящих пигментов в текстильной промышленности. Цветность полученного красящего пигмента определена спектрофотометрическим методом. Спектр поглощения экстракта был получен на спектрофотометре СФ-46. Красящий пигмент был выделен методом экстракции. Растворителями для получения экстракта были дистиллированная вода и этиловый спирт.

Повышение степени интенсивности цвета окрашенных образцов бумаги красильным отваром из гранатовой корочки, полученным в присутствии электролита NaCl, с последующим протравлением солями FeSO₄ и KAl(SO₄)₂ способствует большему углублению цвета.

Для подтверждения своих предположений был проведен ИК-спектральный анализ образцов бумаги окрашенных водным отваром природного красителя, полученного из гранатовых корочек и образцов окрашенных в красильном отваре этого же сырья в присутствии электролита NaCl с протравлением металлкомплексными солями FeSO₄ и KAl(SO₄)₂, где были получены более высокие колористические показатели. Результаты ИК-спектрального анализа приведены на рисунках 3.7-3.8.

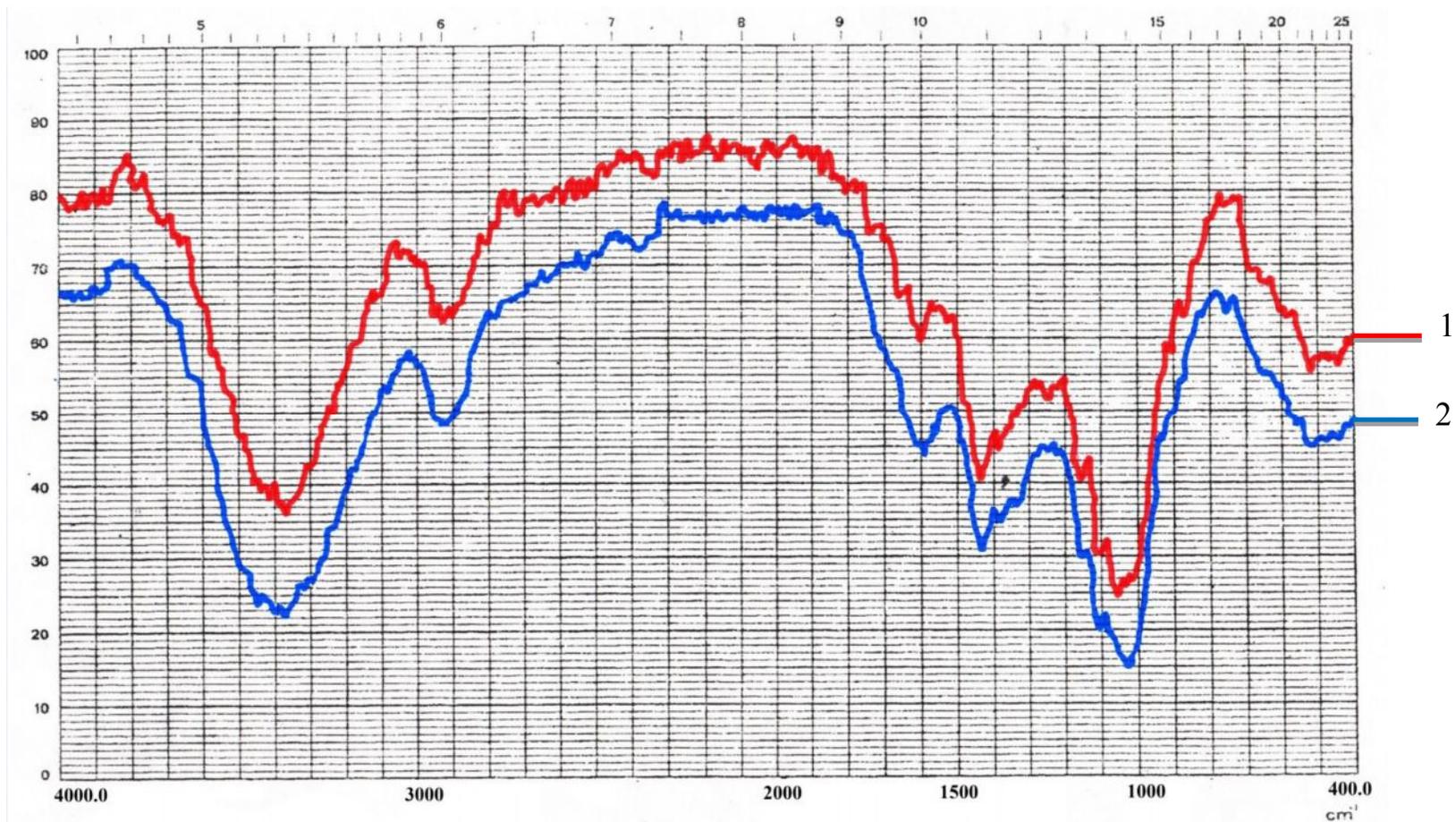


Рис. 3.7. ИК - спектры образца бумаги, окрашенный красильным отваром из гранатовой кожуры в присутствии электролита NaCl с последующим протравлением солью FeSO₄

- 1- Образец бумаги окрашенный в водном красильном отваре гранатовой корочки
- Образец бумаги окрашенный в красильном отваре гранатовой корочки с протравлением солью FeSO₄

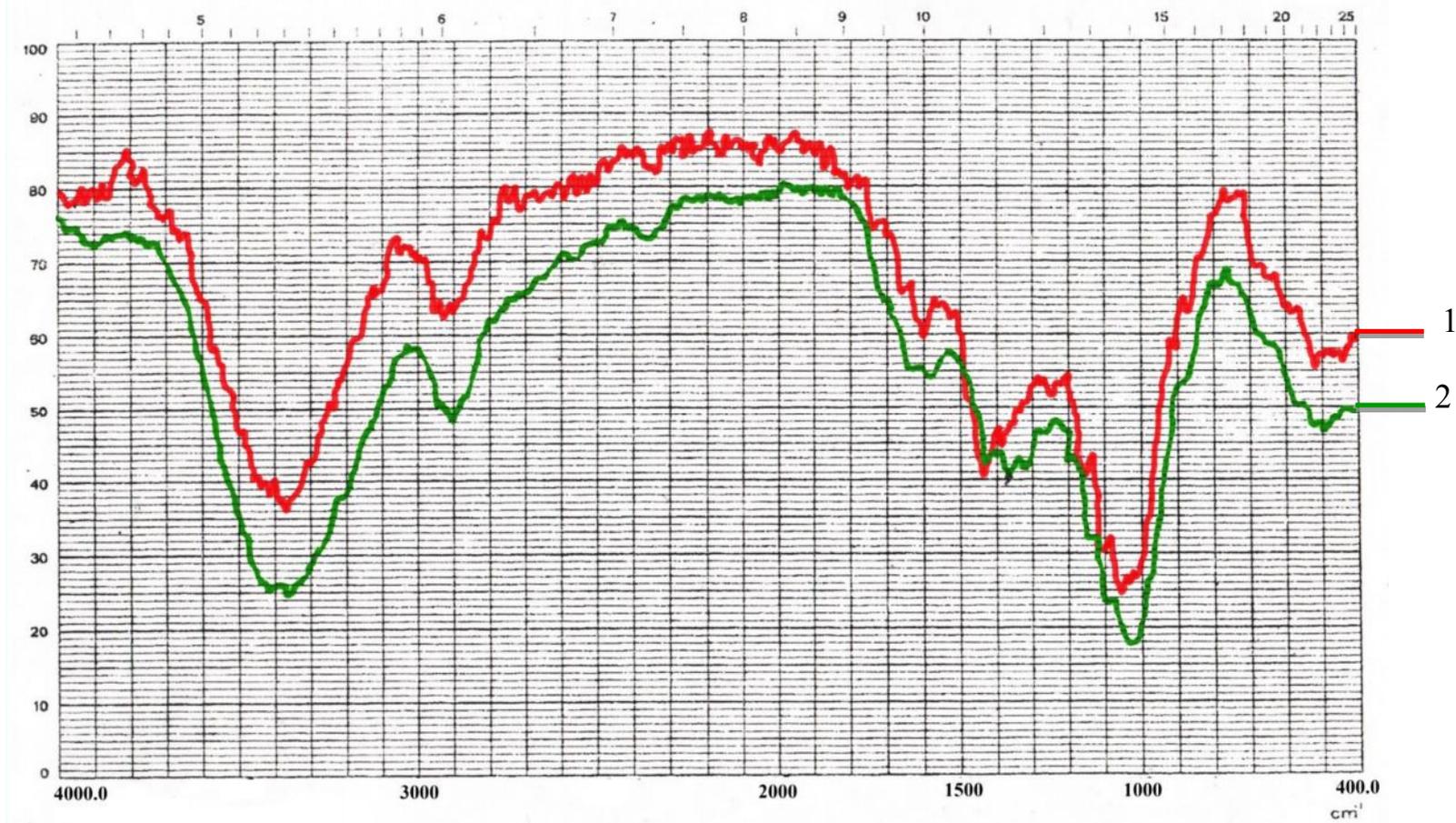


Рис. 3.8. ИК - спектры образца бумаги, окрашенный красильным отваром из гранатовой кожуры в присутствии электролита NaCl с последующим протравлением солью $KAl(SO_4)_2$

- 1- Образец бумаги окрашенный в водном красильном отваре гранатовой корочки
- 2- Образец бумаги окрашенный в красильном отваре гранатовой корочки с протравлением солью $KAl(SO_4)_2$

Анализ данных ИК-спектроскопии образцов бумаги окрашенных водным отваром красителя, в присутствии электролита NaCl с протравлением протравными солями FeSO_4 и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ красильного отвара из гранатовой кожуры, показывает следующее:

При случае образца бумаги окрашенного водным отваром красителя, при $3600\text{-}3200\text{-cm}^{-1}$ (группа OH, связанные водородной связью, валентное колебание) с максимумом 3370 cm^{-1} . $2930\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ валентное колебание $\text{CH}_1\text{-CH}_2$ группы. 1640 cm^{-1} - адсорбированная вода, 1600 cm^{-1} -C=O связи. 1440 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} деформационное колебание CH_1 , CH_2 группы. $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ - эфирные группы C-O-C , C-C .

В образце бумаги, окрашенной красильным отваром экстрагированным в присутствии электролита NaCl с протравлением солью FeSO_4 , в OH - группе нет изменений. Также изменений не наблюдается в CH_1 , CH_2 группах (валентные связи). Адсорбированная воды нет в 1660 cm^{-1} . Все полосы в $1600, 1390, 1170, 1110, 1020\text{ cm}^{-1}$ остались без изменений. Могут быть ионы SO_4 при воздействии FeSO_4 , они отражаются в $1090, 1100\text{ cm}^{-1}$. В спектре эти полосы трудно распознать, так как они расположены друг на друге с линиями полос эфирных связей, что требует дополнительных анализов аналитической или эмиссионной спектроскопии.

Далее в образце бумаги, окрашенной красильным отваром в присутствии электролита NaCl с протравлением солью $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, как видно из ИК - спектроскопии группа CH_1 , CH_2 в валентной связи перемещены на нижнюю $2930\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ частоту. Снижена интенсивность линий на частоте $1670\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (C=O). Также снижена интенсивность группы CH_1 , CH_2 в деформационном колебании, в 1320 cm^{-1} появилась полоса OH - группы (деформационное колебание). Линии эфирной связи между $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ частотами смешены вниз на $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$.

В целом очень трудно уловить образованные новые связи, поэтому из ИК-спектральных кривых удалось выделить пик при 2750 cm^{-1} соответствующий -C(=O)-H функциональной группе, что является

подтверждением посредством разрыва водорода образования химических связей между гидроксильными группами целлюлозы и молекулой природного красителя. Результаты ИК-спектрального анализа дополнительно доказывают о наличии химической связи между молекулами красителя и волокна.

Таким образом, на основе ИК-спектрального анализа окрашенных образцов бумаги природными красителями можно заключить, что не наблюдалось значительные пики. Из всего можно сделать вывод, что видимо протравление образцов бумаги при температуре 20°C не может служить благоприятным условием для образования химической связи молекулы целлюлозы с металлкомплексными солями, так как традиционно процесс протравления проводится при температуре 60-80°C.

3.1.4. Окрашивание бумаги природными красителями на основе красной свеклы

Как указывалось в плане данной научной работы следующим этапом нашего исследования стало изучение способности окрашивать бумагу природным красителем, полученным из красной свеклы.

В целях глубокого изучения процесса окрашивания бумаги природными красителями, приготовленными из красной свеклы, в ходе дальнейших работ были проведены идентичные главе 3.1. исследования, по изучению влияния природы электролитов и протравных солей тяжелых металлов на способность окрашивания бумаги в насыщенные цвета, равные по тону и глубине цветам, получаемых синтетическими красителями при значительном снижении себестоимости данной технологии.

В данном этапе также изначально были исследованы влияние природы электролитов на экстрагирование красителей из растения. Результаты качества полученных красителей также изучили по значения интенсивности окрашенных бумажных образцов. По данным приведенным на рис.3.1 видно,

что интенсивность цвета совсем незначительно (на 20%) повысился лишь при электролите Na_2SiO_3 . Но в целом значительных положительных изменений по сравнению с водным отваром красителя не наблюдался.

В очередном изучалось возможность окрашивания бумаги красителем, полученным из отвара красной свеклы, с дальнейшим протравлением с вышеуказанными солями поливалентных металлов (рис.3.9).

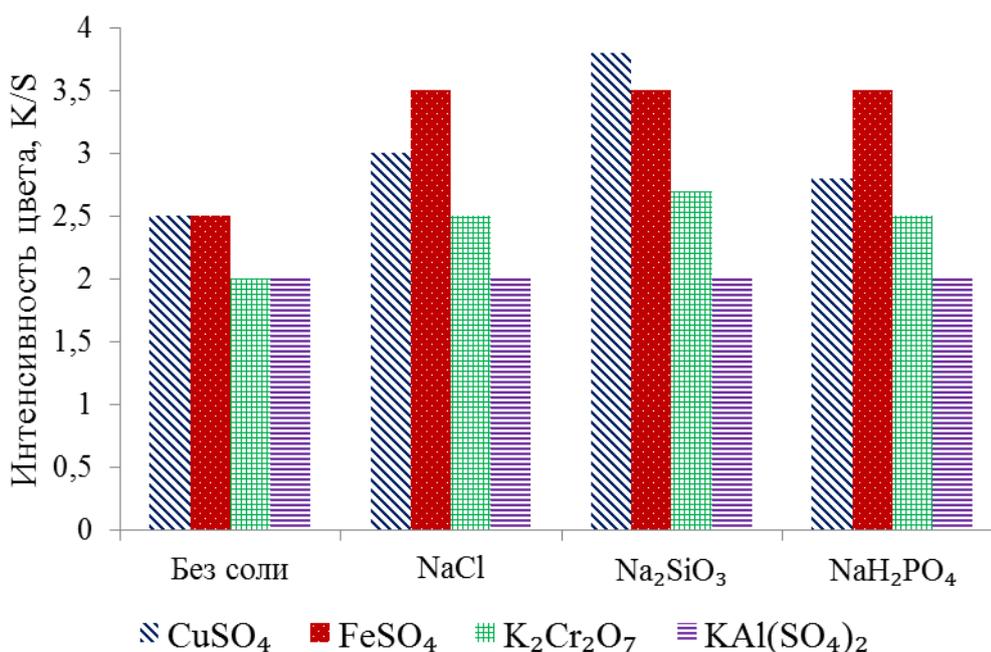


Рис. 3.9. Влияние природы протравных солей на интенсивность цвета, при крашении отваром из красной свеклы

По полученным результатам, приведенным на рисунке можно сделать вывод, что, к сожалению даже при окрашивании бумаги с последующим протравлением почти не наблюдалось изменение интенсивности цвета по сравнению с результатами, полученными при окрашивании бумаги в водном отваре красителя. Из этого можно сделать вывод, что в структуре красной свеклы отсутствуют красильные соединения. Исходя из полученных результатов, в дальнейших работах красную свеклу исключили из рядов растений используемых в качестве красильного сырья.

3.1.5. Окрашивание бумаги природными красителями на основе луковой шелухи

В следующем этапе исследования красильных растений в качестве сырья для получения природных красителей для окрашивания бумаги, изучали красильный отвар, полученный из луковой шелухи. Все исследования по изучению влияния электролита на получение более насыщенных красильных отваров при воздействии на них электролитов и влияние процесса протравления с использованием вышеуказанных поливалентных солей проводили по методу приведенном в главе 3.1. По данным результатам изучения влияния электролитов, приведенным в главе 3.1.2., можно сказать, что несколько значимых показателей интенсивности цвета наблюдалось при использовании электролита NaH_2PO_4 (рис. 3.1.). А остальные электролиты, используемые в данной работе, почти не оказывают на качество окрашивания никакого влияния.

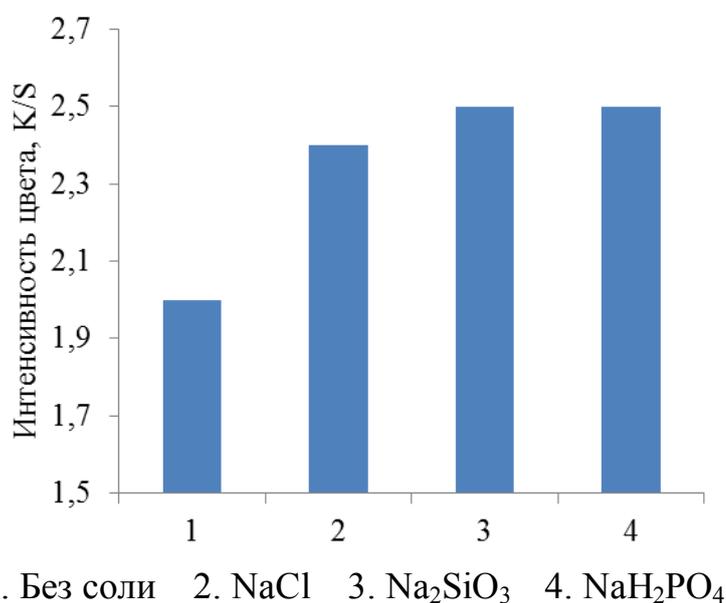
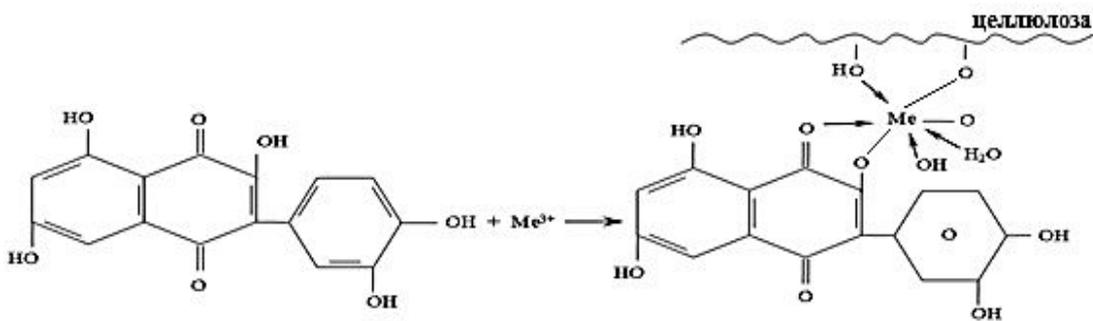


Рис. 3.10. Влияние природы протравных солей на интенсивность цвета, при крашении отваром из луковой шелухи

Красящее вещество луковой шелухи кверцетин при обработке солями тяжелых металлов образует комплекс и фиксируется на целлюлозе по схеме:



Реакция образования комплекса между молекулой кверцетина и целлюлозы

Далее проводились исследования по изучению влияния процесса протравления на качество окраски. Полученные результаты приведены на рисунке 3.11.

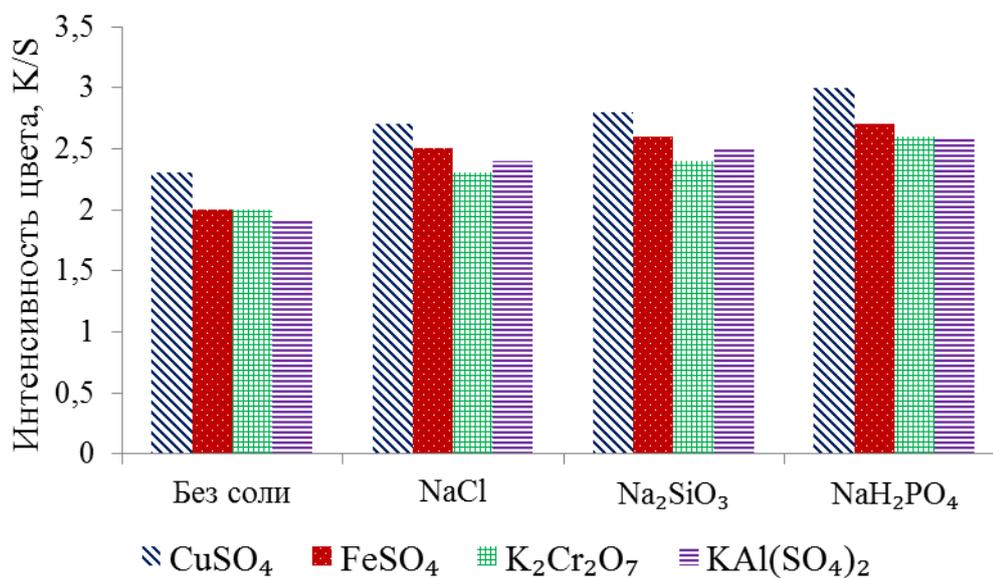
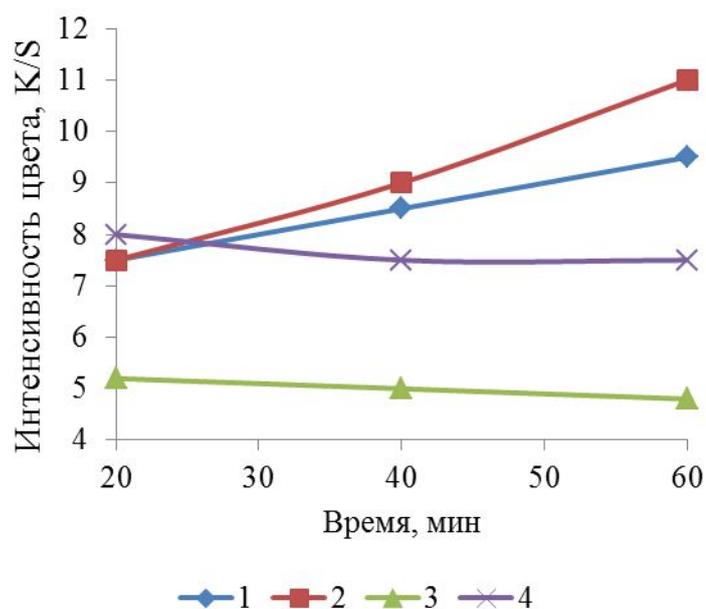


Рис. 3.11. Влияние природы протрав на интенсивность цвета, при крашении отваром из луковой шелухи

Обсуждая полученные результаты, приведенные на рис. 3.11., делаем вывод, что красильными отварами, полученными в присутствии электролита NaH₂PO₄ почти со всеми протравными солями значения интенсивности цвета очень близки, и разница между ними составляет в среднем 5-10%.

3.1.6. Изучение кинетики процесса крашения бумаги природными красителями

Подводя общий итог результатов предыдущих глав, изучения и сравнения значения интенсивности цвета окрашенных образцов бумаги с протравлением и без, можно сказать, что значимых результатов не наблюдался. По видимому, настолько незначительное воздействие процесса протравления объясняется тем, что в настоящей работе процесс протравления проводился в более мягких условиях, т.е. время протравления 20 мин., а температура протравления 20°C. Такое условие протравления сильно отличается от идентичного процесса, применяемого при крашении природными красителями хлопчатобумажной ткани [74], где время протравления составляло 60-80 мин при температуре 60°C. Исходя из этих размышлений, далее было проведено исследование по изучению влияния этих двух факторов на колористические характеристики окрашенной бумаги окрашенным красильным отварам из гранатовой корочки.



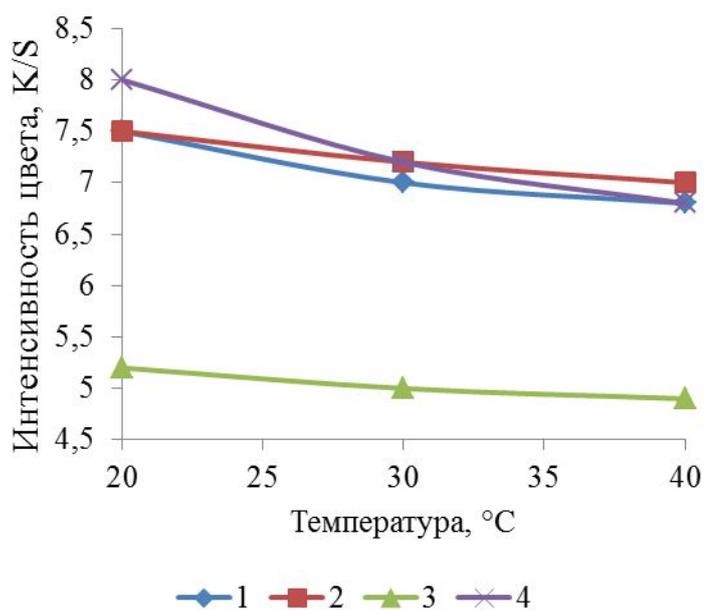
1. Без соли 2. NaCl 3. Na₂SiO₃ 4. NaH₂PO₄

Рис. 3.12. Влияние времени крашения на интенсивность цвета,

при крашении отваром из гранатовой кожуры

Как видно из рисунка 3.12. увеличение времени протравления с 20 до 60 минут привело к положительным результатам и увеличению значения интенсивности цвета, что говорит об увеличении количества фиксированного красителя на волокне. Следует отметить, что время, было выбрано наилучший результат в 60 минут так как он совпадает с производственной технологией.

Хотя в производственных условиях повышение температуры бумажной массы в бассейне не целесообразно, но для получения точной динамики процесса далее было исследовано влияние температуры на изменение значения интенсивности цвета окрашенных образцов бумаги окрашенных красильным отваром из гранатовой корочки. Результаты этих исследований приведены на рисунке 3.13.



1. Без соли 2. NaCl 3. Na₂SiO₃ 4. NaH₂PO₄

Рис. 3.13. Влияние температуры крашения на интенсивность цвета, при крашении отваром из граната кожуры

Из рисунка видно, что максимальное значение интенсивности цвета при окрашивании бумаги красильным отваром из гранатовой кожуры с протравлением солью KAl(SO₄)₂ достигается при температуре 20°C. А

последующее увеличение температуры не оказывает положительного действия, даже наоборот наблюдается незначительное снижение интенсивности цвета на 10-20%. Так же нужно отметить, что в красильных отварах полученные в присутствии электролитов NaCl и NaH₂PO₄ значения интенсивности цвета почти одинаковые, в присутствии электролита Na₂SiO₃ полученные результаты не отвечают требованию качества оттенка.

Полученные результаты показывают, что на количество протравного красителя на целлюлозном волокне бумажной массы существенное влияние оказывают природа электролитов в отварочном растворе, pH-среда, создаваемая ими, время протравления, а также природа солей, использованных в качестве протравы.

Одним из важных показателей отвара красильного раствора полученные в присутствии Na₂SiO₃ и NaH₂PO₄ является устойчивость его к действию бактерии при хранении. Исследования показали, что эти отвары, при хранении устойчивы в периоде времени от 20 до 60 дней в зависимости вида соли и ее концентрации, а отвары в воде за 6 дней и в растворе NaCl за 15 дней покрылись слоем плесени или перешли в эмульсионный вид.

3.1.7. Изучение влияния экологического способа окрашивания на качественные показатели упаковочной бумаги

В настоящее время в эпоху стремительного развития науки и инновационной технологии, а также высокие показатели населенности нашей страны, потребность их к качественной и доступной бумажной продукции также быстро увеличивается. В мировом масштабе за последнее время ведутся много научно-технологических разработок направленных на повышению качества и эстетических показателей широкого ассортимента бумажных изделий. Особенную роль при этом занимает придание бумаге различных окрасок и дополнительных свойств. Как приводилось в первой главе данной работы, для окрашивания бумаги применяются в основном

несколько классов синтетических красителей, таких как прямой, основной, дисперсный и др. Но анализ научной литературы последних нескольких лет также указывают на токсичность и канцерогенность некоторых классов азокрасителей. Учитывая данные факты, а также в целях сбережения природных ресурсов и достижения экономических показателей учеными ряда стран ведутся научные работы по разработке ресурсосберегающих технологий на основе вторичных ресурсов.

В данной научной работе рассмотрены вопросы замены где возможно синтетических красителей, импортируемые за валюту природными красителями, изготавливаемые из красильных местных растений. Особенно важным красильным сырьем является выбрасываемые отходы растений используемые в быту в значительных объемах (околоплодник грецкого ореха, луковая шелуха, а также гранатовые корочки, листья ореха) и отходы пищевой и сельскохозяйственной промышленности, что дает возможность наряду с повышением качества окраски возможность замены импортных синтетических красителей доступным, безвредным и дешевым сырьем. Применение вышеуказанных отходов для выпуска бумажных ассортиментов используемые в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности особенно целесообразно.

В данном этапе работы было изучено влияние природы комплексообразующих металлов и электролитов на качественные и колористические показатели бумаги, окрашенных отваром гранатовых корочек. Полученные результаты прочности образцов к разрыву представлены в виде диаграмм на рис. 3.14, а колористические и качественные характеристики окрашенных образцов бумаги в табл. 3.1.

Таблица – 3.1.

**Влияние природы комплексообразователя на интенсивность цвета,
качественные характеристики окраски образцов бумаги окрашенных отваром
гранатовой корочки**

	Соли	Интенсивность цвета, К/S	Цветовой тон (визуально)	Длина разрыва, м	Зольность, %	Степень проклейки, гр/м ²
	Без протрав. Без соли	1.6		2800	3.00	0.90
	Без протрав	6.5	Светло-коричневый	2800	3.09	0.92
	FeSO ₄	8.5	Темно коричневый	2650	3.21	1.00
	K ₂ Cr ₂ O ₇	4.5	Различные оттенки темно-горчичного	2600	3.10	0.95
	CuSO ₄	5.5		2500	3.15	0.93
	KAl(SO ₄) ₂	5.5		2850	3.11	0.95
NaCl	Без протрав	6.5	Светло-коричневый	2700	3.31	0.93
	FeSO ₄	11	Темно коричневый	2600	3.05	0.92
	K ₂ Cr ₂ O ₇	6	Различные оттенки темно-горчичного	2550	3.28	1.00
	CuSO ₄	6.25		2500	3.34	0.95
	KAl(SO ₄) ₂	7.5		2500	3.32	0.94
NaH₂PO₄	Безпротрав	9.5	Светло-коричневый	2750	3.23	1.10
	FeSO ₄	10.5	Темно коричневый	2600	3.14	0.98
	K ₂ Cr ₂ O ₇	7.5	Различные оттенки темно-горчичного	2500	3.23	0.96
	CuSO ₄	7.5		2600	3.12	0.93
	KAl(SO ₄) ₂	8		2700	3.20	0.98
NaSiO₃	Безпротрав	5.5	Светло-коричневый	2450	3.35	0.92
	FeSO ₄	5.5	Темно коричневый	2800	3.15	0.93
	K ₂ Cr ₂ O ₇	5.5	Различные оттенки темно-горчичного	2500	3.21	0.91
	CuSO ₄	4		2600	3.12	0.94
	KAl(SO ₄) ₂	5.2		2800	3.11	0.95

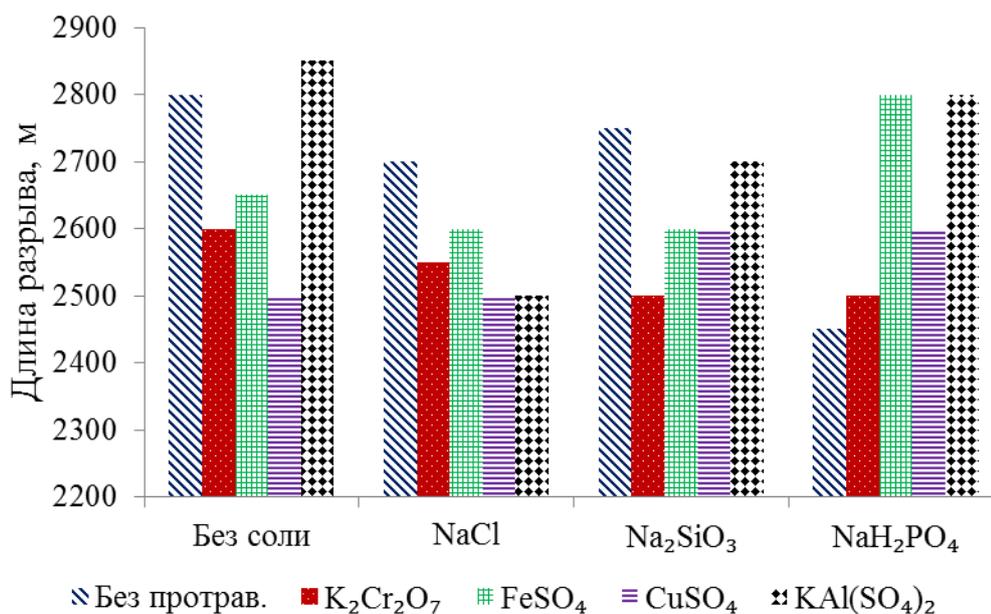


Рис. 3.14. Влияние природы комплексообразующих металлов и электролитов на прочность образцов к разрыву бумаги

Из результатов, представленных на рис. 3.14. и табл. 3.1 видно, что за исключением протрав сульфата Cr^{2+} все остальные протравы имеют примерно одинаковое значение K/S , у сульфатов меди значение K/S примерно на 5,5% выше. В зависимости от природы протравы отвар гранатовых корочек образует горчичные, коричневые и черные цвета с разным оттенком. При использовании разбавленных растворов отвара на бумаге образуются красивые постельные тона. Прочность окраски к разрыву во всех образцах превышают исходные образцы и образцы, окрашенные в водных отварах красителей, и оценивается как хорошая и удовлетворительная (табл. 3.2).

Далее было изучено влияние природы комплексообразующих металлов на окрашиваемость бумаги отваром луковой шелухи, полученные результаты прочности образцов к разрыву представлены в виде диаграмм на рис.3.15, а колористические и качественные характеристики окрашенных образцов бумаги в табл. 3.2.

Таблица – 3.2.

**Влияние природы комплексообразователя на интенсивность цвета,
качественные характеристики окраски образцов бумаги окрашенных отваром
луковой шелухи**

	Соли	Интенсивность цвета, K/S	Цветовой тон (визуально)	Длина разрыва, м	Зольность, %	Степень проклейки, гр/м ²
	Без протрав. Без соли	1.6		2800	3.00	0.90
	Без протрав	2.0	светло-коричневый	2300	6.65	1.25
	K ₂ Cr ₂ O ₇	2.0	коричневый	2400	6.44	1.25
	FeSO ₄	2.0	красно-коричневый	2600	7.00	1.26
	CuSO ₄	2.3	горчично-коричневый	2400	6.84	1.12
	KAl(SO ₄) ₂	1.9	коричневый	2800	6.45	1.32
NaCl	Без протрав	2.4	светло-коричневый	2400	7.15	1.36
	K ₂ Cr ₂ O ₇	2.3	коричневый	2600	6.95	1.62
	FeSO ₄	2.5	красно-коричневый	2700	6.18	1.10
	CuSO ₄	2.7	красно-коричневый	2500	7.01	1.65
	KAl(SO ₄) ₂	2.4	коричневый	2400	6.95	1.25
NaH ₂ PO ₄	Безпротрав	2.5	светло-коричневый	2350	6.95	1.31
	K ₂ Cr ₂ O ₇	2.6	коричневый	2600	6.25	1.25
	FeSO ₄	2.7	светло-коричневый	2500	6.50	1.64
	CuSO ₄	3.0	красно-коричневый	2500	6.54	1.32
	KAl(SO ₄) ₂	2.6	коричневый	2600	6.50	1.64
Na ₂ SiO ₃	Безпротрав	2.5	светло-коричневый	2400	6.84	1.29
	K ₂ Cr ₂ O ₇	2.4	коричневый	2700	6.14	1.32
	FeSO ₄	2.6	красно-коричневый	2700	6.94	1.52
	CuSO ₄	2.8	красно-коричневый	2400	6.84	1.27
	KAl(SO ₄) ₂	2.5	коричневый	2800	6.45	2.10

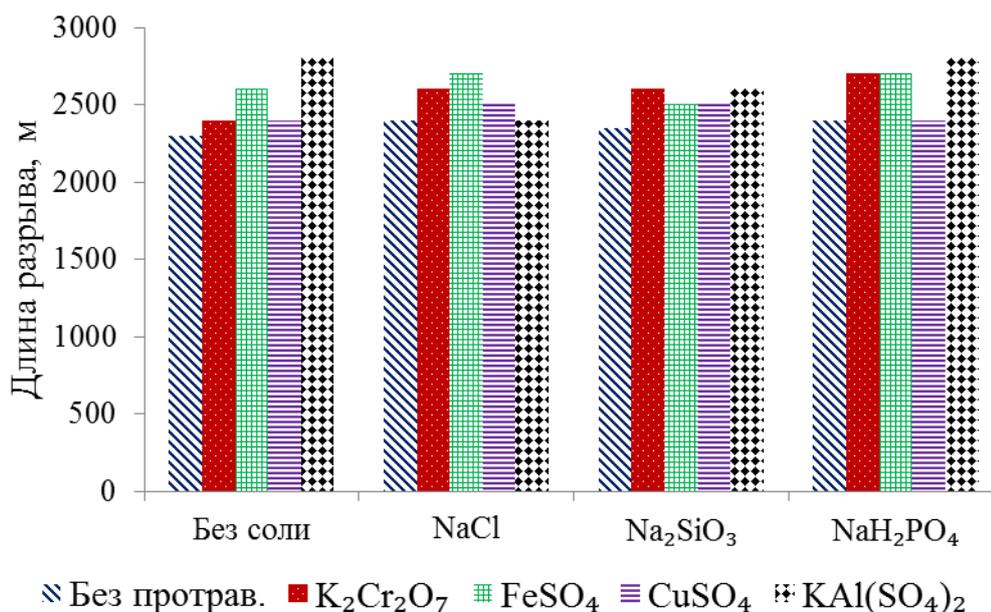


Рис. 3.15. Влияние природы комплексообразующих металлов и электролитов на прочность образцов к разрыву бумаги

Из табл. 3.1 видно, что наиболее насыщенный цвет образует соль металла Fe^{2+} в присутствии электролитов $NaCl$ и NaH_2PO_4 . Также в присутствии этих же электролитов на 15-30% повышается интенсивность цвета образцов окрашенной бумаги с участием протравной соли $KAl(SO_4)_2$ по сравнению с водным отваром красителя. Влияние процесса крашения и протравления на прочность окрашенной бумаги к разрыву почти незначительно, а в некоторых случаях даже наблюдается незначительное повышение.

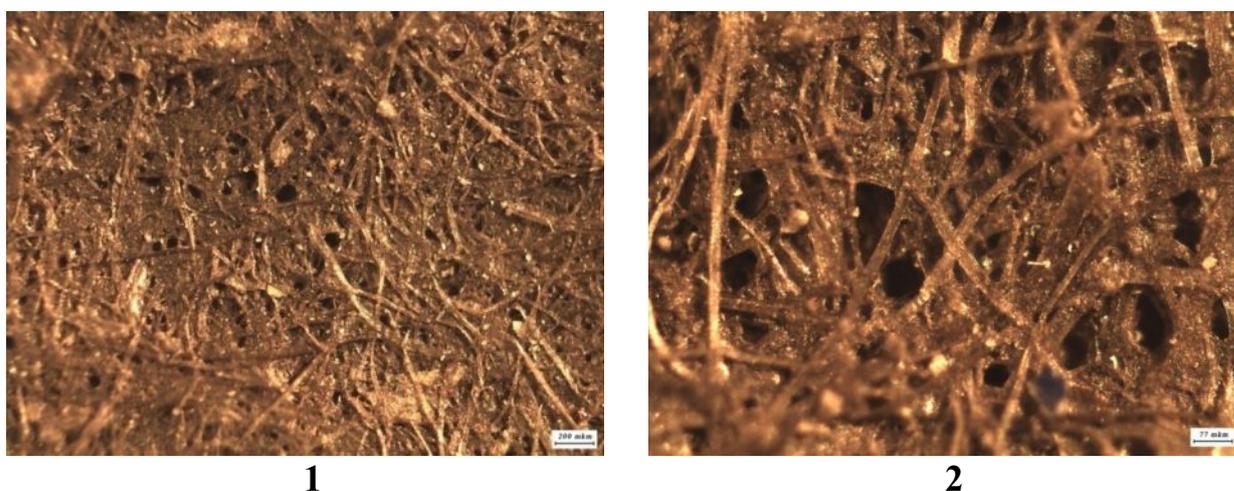


Рис. 3.16. Снимок на оптическом микроскопе Motic образцов, окрашенных красильным отваром из гранатовой кожуры при протравлении с $FeSO_4$ (1-200 мкм, 2-77 мкм)

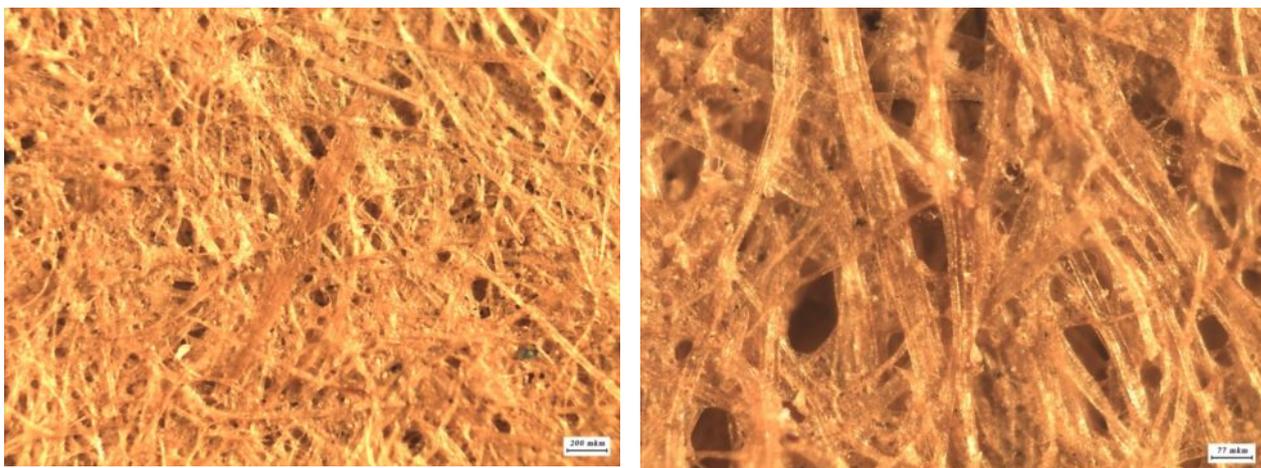


Рис. 3.17. Снимок на оптическом микроскопе Motic образцов, окрашенных красильным отваром из гранатовой кожуры при протравлении с $KAl(SO_4)_2$ (1-200 мкм, 2-77 мкм)

Из полученных снимков при осмотре на микроскопе Motic наглядно видно, что при крашении бумаги природными красителями с последующем протравлением с комплексообразующими металлами не наблюдается механическое разрушение волокон. Что также подтверждают полученным результаты исследования влияния процесса крашения на качественные характеристики бумаги (рис.3.16 и 3.17).

3.2. Разработка технологии экологического окрашивания бумаги и ее экономическое обоснование

Основными аспектами активной государственной инвестиционной политики за годы независимости являлись поддержка приоритетных отраслей экономики и производственной инфраструктуры с концентрацией централизованных инвестиций на приоритетных инвестиционных проектах и реализация соответствующих государственных целевых программ на среднесрочную перспективу.

За годы независимости удалось ввести в действие десятки новых крупных производственных объектов и освоить выпуск сотен новых видов промышленной продукции. Одними из этих предприятий являются бумажный

комбинат в Ташкенте, крупные текстильные комплексы с участием иностранных партнеров и многие другие предприятия [75].

По предварительным данным Государственного комитета Республики Узбекистан по статистике, в январе - декабре 2014 года объем валового внутреннего продукта (ВВП) Узбекистана составил 144 867,9 млрд. сумов, что выше показателя аналогичного периода 2013 года на 8,1%.

За период с 2011 по 2014 гг. средний ежегодный рост объема производства был высоким в нескольких отраслях. В деревообрабатывающем и целлюлозно-бумажном отрасли этот показатель составила - 13,6%, а легкая промышленность - 11,2% [76].

Развитие промышленности и повышение эффективности производства требуют усиления деятельности в следующих приоритетных направлениях:

- эффективное и рациональное использование имеющихся производственных возможностей;
- внедрение механизмов разумного привлечения в производство сырьевых ресурсов страны на основе современных технологий;
- совершенствование ассортимента производимой в отрасли продукции и повышение уровня ее конкурентоспособности;

В настоящее время на территории Узбекистана действует более 500 тыс. предприятий.

Отраслевая структура промышленности Узбекистана совершенствуется и приобретает форму взаимосвязанного комплекса [77].

В связи с переходом экономики Узбекистана на рыночное отношение перед хозяйствами ставятся определенные задачи, в частности: необходимо более полно использовать сырье, качество вырабатываемого сырья и готовой продукции должно отвечать мировым стандартам.

Стремительно быстрыми темпами развивается во всем мире целлюлозно-бумажная промышленность. Уровень развития любого государства определяет технический прогресс в отрасли экономики, включающей в себя производство бумаги. Сегодня трудно представить себе рост выпуска продукции пищевой,

текстильной, легкой и других отраслей промышленности без современных упаковочных материалов. Особо необходимо отметить роль бумаги и картона в изготовлении тары. Например, использование бумажных мешков для транспортировки строительных материалов взамен полимерной упаковочной тары даёт большой экономический эффект - сокращая их расход на 10%. Использование 1 тонны бумажной тары в химической промышленности вместо деревянной даёт возможность сэкономить 14 м³ древесины [78].

Одним из передовых и развивающихся отраслей Республики Узбекистан является текстильная и легкая промышленность, и в частности целлюлозно-бумажная промышленность. Учитывая уровень населенности нашей страны можно представить внушительный объем спроса на различные бумажные изделия. Исходя из этого в результате разработки и внедрения в бумажное производство новых ресурсосберегающих технологий на основе замены дорогостоящих материалов местными вторичными ресурсами, можно достичь значимой экономической выгоды страны и ощутимой экологической и социальной эффективности в этой отрасли.

Таким образом, целлюлозно-бумажная промышленность занимает одно из важных мест в экономике республики, ее рост обеспечивает конкурентоспособность производимой продукции, позволяет уменьшить объем импортируемых бумажных изделий, и самое главное, наполнить потребительский рынок необходимыми и качественными товарами с учетом потребностей покупателя.

Бумажное производство с точки зрения используемых ресурсов можно отнести к производствам с крупным потреблением природных ресурсов.

В бумажном производстве в состав бумажной композиции входит значительное количество нескольких химических материалов и красителей, которые, соединяясь с волокнами изделий, составляют физическую основу материала, улучшая его потребительские свойства и внешний вид.

Исследования показали, что при идентичных режимах и рецептах окрашивания бумажной массы в производстве (2%-ная выкраска) применение

красильного отвара природных красителей позволяет получить требуемый цвет бумаги, заметно снизив себестоимость материалов, а также улучшив гигиенические и экологические показатели.

В целях экономии относительно дорогих синтетических красителей нами рекомендован технологический режим и рецептура окрашивания бумаги на примере отваре гранатовой корочки для получения коричневого цвета, который представлен в табл. 3.3.

Таблица – 3.3

Технологический режим и рецептура крашения оберточной бумаги в отваре гранатовой корочки для получения коричневого цвета

Наименование операций	Название хим.материалов	Концентрация, %	Режим	
			Температура, °С	Время, мин
Пропитка красильным веществом	Отвар природного красителя	3	20	20
Пропитка протравой	Соль металла: $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$, Fe_2SO_4 , $KAl(SO_4)_2$	2	20	60
Отливка бумаги		2,8		
Сушка			105	10

Эта технология прошла производственную проверку с положительными результатами в условиях СП ООО «Жўҳал Қалин қоғози» и ИП «Global Komsco Daewoo» в г.Ташкет, 2016 г.

Для приготовления отвара из отходов растений рекомендуем применить малогабаритные реакторы объемом 50, 100, 160 и 250 л.

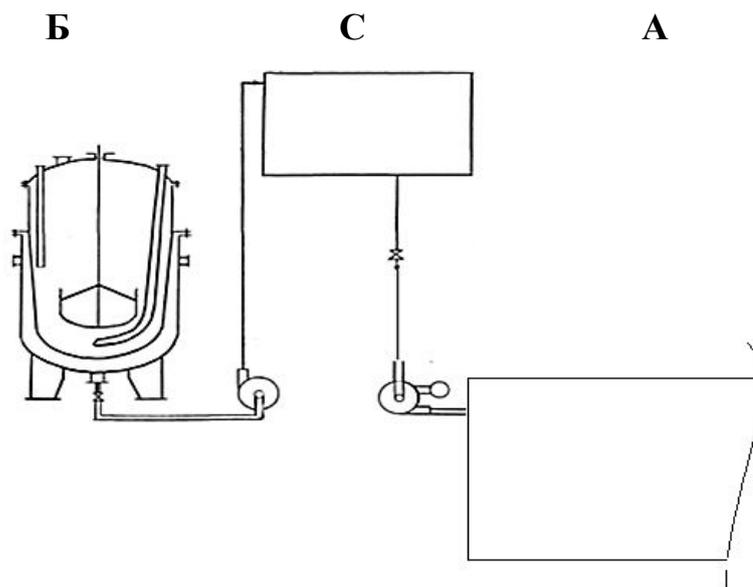


Рис. 3.18. Реактор для приготовления красильного отвара природного красителя

А – аккумулярующий бассейн для бумажной массы; Б – реактор для приготовления отвара из отходов растений; С – накопительный бак

Реакторы, имеющие трубу для передавливания раствора сжатым воздухом и нижний спуск, рассчитаны на работу под давлением до 0,3-0,4 МПа. Реактор снабжен якорной мешалкой, но не исключено применение пропеллерных мешалок [79].

Подогрев раствора в реакторе осуществляется пропусканием пара через паровую рубашку с отводом конденсата через штуцер на дне паровой рубашки.

В целях снижения расходов производства различных ассортиментов окрашенной бумаги, необходимо обеспечить полное использование имеющихся в регионе ресурсов и применение экономически выгодных, ресурсосберегающих технологий. В данной работе предлагается заменить, синтетический краситель природными, получаемыми из красильных растений для некоторых ассортиментов цветной бумаги. Отдельные части этих растений являются на сегодняшний день лишь отходами (гранатовая кожура, луковая шелуха).

Потребность и выбор химических материалов устанавливается на основании утверждаемых удельных норм расхода и по количеству выпускаемой

продукции за планируемый период. При отделении удельных норм расхода химических материалов на условную единицу продукции пользуются методами технологических расчетов или опытными данными.

3.2.1. Экономический эффект

Экономический эффект достигается за счет использования природных красителей при окрашивании бумаги в массу, производимых предприятием. Также можно увеличить прибыль за счет рекламы оригинального и экологичного бумажного ассортимента окрашенных с помощью отвара красильных растений.

Ниже приведен расчет предполагаемого экономического эффекта от внедрения технологии окрашивания бумаги, разработанных на основе проведенных исследований.

Ожидаемый экономический эффект рассчитан на 1000 кг готового изделия по классам красителей как указано в табл. 3.4.

Результаты внедрения технологических процессов крашения оберточной бумаги в различные тона коричневого цвета в производство дает возможность повышения производительности за счет применения природных красителей взамен синтетических, вследствие чего появляется возможность снижения себестоимости.

Таблица – 3.4
Расчеты ожидаемой экономической эффективности от внедрения предлагаемых рецептов и режимов

Название хим. материалов	Норма расхода химикатов, т/кг	Цена химиката, сум/кг	Норма расхода в сум на потребляемые химикаты сум/кг массы
Придействующем режиме			
Синтетический краситель	2	60000*	120000
Сумма			120 000
Прикрашении природными красителями			
Протравление			
Соли металлов, % - 2,5	0,05	1150	0,058
Крашение			
Отвар природного красителя, % - 4,0	13,4**	1000	13400

Сумма	13458
-------	-------

Примечание: *средняя цена прямых суспензионных красителей;

**стоимость растительных красителей с учетом влаги определяется затратами на их сбор и перевозку.

$$\text{Э} = 120\,000 - (58 + 13400) = 106\,542$$

Расчет экономической эффективности материальных затрат составляет 106542 сум на 1000 кг бумажной массы.

Возрастание потребности к натуральным изделиям, окрашенным природными красителями, использование при этом местных ресурсов и отходов растений взамен дорогостоящих синтетических красителей, дают дополнительно большой социальный и экологический эффект.

3.2.2. Экологические проблемы в бумажной промышленности

Поскольку целлюлозно-бумажная промышленность является крупным потребителем природных ресурсов (леса, воды и энергии), на ней лежит большая часть проблем загрязнения воды, воздуха и почвы, являющихся объектом пристального изучения в последние годы. Такое внимание представляется оправданным, учитывая масштабы загрязнения воды в расчете на тонну целлюлозы (например, 55 кг потребления биологического кислорода, 70 кг взвешенных твердых веществ и до 8 кг хлорорганических соединений) и объема целлюлозы, производимой во всем мире в год (примерно 180 миллионов тонн в 1994 г.). К тому же, только около 35% использованной бумаги перерабатывается, а бумажные отходы составляют значительную долю общемирового количества твердых отходов (около 150 миллиона из 500 миллионов тонн ежегодно).

Много вопросов по экологии появляется при переработке макулатуры - это и сточные воды, уже содержащие намного более широкий диапазон загрязнений, и необходимость новых технологий очистки самой массы, которые должны соответствовать современным требованиям, удовлетворяющим потребителей бумаги и при этом щадить само волокно,

которое с каждой последующей переработкой претерпевает все большие изменения и требует все более значительного количества связующего [80].

Загрязненные сточные воды целлюлозно-бумажных комбинатов убивают живущие в воде организмы, ведут к биоаккумуляции токсических соединений в рыбе, портят вкус питьевой воды в нижнем течении. Стоки целлюлозно-бумажных комбинатов классифицируются по физическим, химическим или биологическим характеристикам, причем наиболее важными являются содержание твердых веществ, потребление кислорода и токсичность. Взвешенные твердые вещества, сбрасываемые целлюлозно-бумажными комбинатами, содержат частицы коры, древесного волокна, песок, гравий из механических дробилок древесной массы, добавки для производства бумаги, отстой растворов, побочные продукты процессов обработки воды и микробные клетки от операций по вторичной переработке [81].

При изготовлении цветных бумаг для окрашивания применяется синтетические красители в основном субстантивного вида. По данным “Экологическая токсикологическая ассоциация производителей красителей” и Европейского союза производителей красителей из известных ныне красителей классифицируются наядовитые 13 марок, в том числе кислотные, катионные азокрасители. С учетом этих фактов применение природных красителей имеет существенное преимущество, при производстве окрашенных бумаг применяемых в пищевой и фармацевтической отрасли, а также для санитарно-гигиенических ассортиментов бумаги. В последние годы в мировой научной литературе появилось большое количество исследований по их применению для крашения различных волокон.

После крашения природными красителями в состав отработанных вод входят такие вещества как: краситель, соли тяжелых металлов, уксусная кислота, ПАВ.

Природные красители в отличие от синтетических не оказывают отрицательного влияния на процессы биохимической очистки сточных вод.

Но перед тем, как отправить отработанные воды на биохимическую очистку, необходимо сначала извлечь из них соли тяжелых металлов, т.к. эти соли могут привести к гибели микроорганизмов при очистке сточных вод.

Единственным практически осуществимым способом очистки сточных вод от солей тяжелых металлов является метод ионного обмена, с помощью которого возвращается в производство обессоленная вода, а сорбированные примеси извлекаются из ионитов при их регенерации [82].

Ионный обмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней, на другие ионы, присутствующие в растворе.

Характерной особенностью ионитов является их обратимость, т.е. возможность проведения реакции в обратном направлении, что и лежит в основе их регенерации.

Если катиониты находятся в H или Na форме, обмен катионов будет происходить по реакциям:



где, Me^+ - катион, находится в сточной воде, $[\text{K}]$ – сложный комплекс катионита [83, 84].

Регенерация катионитов осуществляется промывной кислотой (при H-катионите) или раствором хлористого натрия (при Na - катионите):



Получаемые растворы солей после определения их концентрации можно использовать обратно для крашения [85].

ВЫВОД по III главе

1. Исследована возможность интенсификации процесса экстракции красящих веществ из растений. Установлено, что отварка растительных веществ в растворах солей (NaCl , Na_2SiO_3 , NaH_2PO_4) с концентрацией 0,5 г/л дает возможность повысить количества красящих веществ в отваре от 5-25%.

2. Изучено влияние состава отвара на интенсивность цвета бумаги. Установлено, что отвары, полученные в присутствии солей повышают интенсивность цвета бумаги: NaH_2PO_4 и NaCl на 10-20%, а в Na_2SiO_3 почти не оказывает значительного по сравнению с водным отваром. Эти соли, оказывая антибактериальное действие, удлиняют срок хранения отваров.

3. Установлено, что при окрашивании бумаги с последующим протравлением поливалентными солями $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuSO_4 , FeSO_4 и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. На увеличение степени интенсивности существенное влияние оказывает FeSO_4 и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ по сравнению с водным отваром.

Рассмотрены вопросы экологии и рассчитан ожидаемый экономический эффект от внедрения природных красителей для крашения определенной части производимой ткани в производственных условиях, который составляет 106 542 сум на 1000 кг бумажной массы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

1. Каримов И. А., “2014 йилда ижтимоий - иқтисодий ривожланиш яқунлари ва 2015 йилга мўлжалланган иқтисодий дастурнинг энг муҳим устувор йўналишлари” га бағишланган Вазирлар маҳкамасидаги маърузаси.
2. Разуваев А.В. Бицидная отделка текстильных материалов с точки зрения ее экологической безопасности: международные требования и нормативы. Рос. хим. ж.2011. 55, На 3, с. 117-120, 66. Рус.; рез. Англ.
3. Абрамова А.А., Амирова Н.С., Абдукаримова М.З. О возможности использования экстракта гранатовой кожуры для крашения изделий из природных волокон // Проблемы текстиля Т. 2004 – N1 – С38 – 41
4. Амирова Н.С. «Разработка эффективных процессов получения насыщенных и прочных окрасок на натуральном шелке», диссертация кандидата технических наук – Ташкент 2010
5. http://hromax.ru/tehnologiya_proizvodstva_bumagi.html
6. Фляте Д. М. Технология бумаги. Учебник для вузов. — М.: Лесн. пром-сть, 1988—440 с. (99-106 стр)
7. Технология бумаги. Изд. 3-е. Иванов С.Н., 2006, стр. 696. В учебном пособии описаны процессы производства бумаги
8. Улучшение технологии производства бумаги. Evolution of papermaking technology and performance evaluations / Reese D. // Paper 360. - 2013. - 8, № 5. - С. 12-17. - Англ.
9. Борьба за последнее древесное волокно. Zur Nachhaltigkeit verdammt / Ohrnberger Reiner // Wochenbl. Papierfabr. : Fachzeitschrift für die Papier-, Pappen- und Zellstoffindustrie. - 2012. - 140, № 11. - С. 834, 836-837. - Нем.
10. Нанотехнология для функциональной отделки поверхности бумаги. Nanotechnologie zur funktionellen Ober- flächengestaltung von Papier. Wochenbl. Papierfabr. 2011. 139, Na 10, с. 809-814. Нем.

11. Korich Andrew L., Fleming Andrew B., Walker Amanda R., Wang Jifu, Tang Chuanbing, Iovine Peter M. Улучшение свойств санитарно-гигиенической бумаги. Chemical modification of organosolv lignin using boronic acid-containing reagents. Polymer. 53, № 1, с. 87-93. Англ.

12. Бумажная масса для изготовления бумаги: Пат. 2471032 Россия, МПК D21H 11/00 (2006.01). ТБФ, ЦНИИБ, Семкина Л. И., Березина Л. П., Мазитов Л. А., Ковалев С. А., Сарана Н. В., Большаков В. А., Тюрин Е. Т., Зеркалова Г. П. Ns 2011120634/05; Заявл. 24.05.2011; Оpubл. 27.12.2012. Рус.

13. Производство бумаги из макулатуры. Paper based on recycled papers and process for producing thereof: Пат. 8349133 США, МПКD21F 11/00 (2006.01); Duarte Villa Eduardo, Peregrina Gomez José Trinidad, Copameх, S.A. de C.V. - N 13/444540; Заявл. 11.04.2012; Оpubл. 08.01.2013; Приор. 19.12.2009, N МХ/а/2008/016581 (Япония); НПК 162/146

14. Фляте Д. М. Технология бумаги. Учебник для вузов. — М.: Лесн. пром-сть, 1988—440 с.

15. Технология бумаги. Изд. 3-е. Иванов С.Н., 2006, стр. 696. В учебном пособии описаны процессы производства бумаги

16. Картонные упаковки для жидких продуктов питания. Kartonverpackungen für flüssige Nahrungsmittel // Wochenbl. Papierfabr. : Fachzeitschrift für die Papier-, Pappen- und Zellstoffindustrie. - 2013. - 141, № 5. - С. 306-308, 310-313. - Нем.

17. Улучшение использования макулатуры в США. OCC a headliner at PSI Dallas specs meeting // PPI Pulp and Paper Week. - 2014. - 36, № 40. - С. 7. – Англ.

18. Морозов Н. А., Кузнецов А. Г., Махотина Л. Г. Использование морфологических характеристик волокна для оценки качества переработки макулатурного сырья // Перспективы развития техники и технологии в целлюлозно-бумажной промышленности: Материалы 2 Всероссийской (отраслевой) научно-практической конференции, Пермь, 28 февр., 2014. - Пермь, 2014. - С. 62-66. - Рус.; рез. Англ.

19. Утробин В. В., Житнюк В. А. Исследования влияния ПАВ на разволокнение (размол) макулатуры (614990, г. Пермь, ул. Попова, 9, cnti@permcnti.ru) // Перспективы развития техники и технологии в целлюлозно-бумажной промышленности: Материалы 2 Всероссийской (отраслевой) научно-практической конференции, Пермь, 28 февр., 2014. - Пермь, 2014. - С. 66-70. - Рус.; рез. англ.

20. Метод производства бумаги и картона. Method for producing high dry strength paper, paperboard or cardboard : Пат. 8349134 США, МПКD21H 21/18 (2006.01)%D21H 17/33 (2006.01); Esser Anton, Haehnle Hans-Joachim, Ruebenacker Martin, Schall Norbert, Dupuis Jacques, Neutzner Josef, Niessner Manfred, Sturm Berthold, BASF SE. - N 11/719826; Заявл. 21.11.2005; Оpubл. 01.08.2013; Приор. 23.11.2004, N 102004056551 (Япония); НПК 162/168.2

21. От бумаги до нанобумаги: оценка механических и физических свойств. From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties / González I., Alcalà M., Chinga-Carrasco G., Vilaseca F., Boufi S., Mutjé P. // Cellulose. - 2014. - 21, № 4. - С. 2599-2609. - Англ.

22. Способ улучшения оптических свойств бумаги: Пат. 2490388 Россия, МПКD21H 21/30 (2006.01) / Уайлд Марта Патриция; Акцо Нобель Н. В. - N 2009140737/12; Заявл. 03.04.2008; Оpubл. 20.08.2013

23. Обесцвечивание макулатурной массы. Polyester surfactants for deinking: Пат. 8317973 США, МПКD21C 5/02 (2006.01) 63/54 (2006.01); Cotter Terrence, Rosencrance Scott W., Wilson Robert, Kemira Chemical Inc. - N 12/616573; Заявл. 11.11.2009; Оpubл. 27.11.2012; НПК 162/5.

24. Производство бумаги из обесцвеченной макулатурной массы. Green solutions for deinked pulp-based newsprint / Bouxin C. // Paper 360. - 2013. - 8, № 5. - С. 26-28. - Англ. Компания Roquette.

25. Улучшенные оптические отбеливающие композиции для высококачественной струйной печати: Пат. 2515297 Россия, МПКD21H 21/30 (2006.01) / Джексон Эндрю Клайв, Кляйн Седрик, Пуддипхатт Девид; КЛАРИАНТ ФИНАНС (БВИ) ЛТД. - N 2011126130/05; Заявл. 20.11.2009;

Опубл. 10.05.2014, Бюл. N Джексон, Эндрю Клайв, Кляйн Седрик, Пуддипхатт Девид; Приор. 27.11.2008, N 08170103.9 (Япония)

26. Обьедкова Е.В., Абдукаримова М.З. Возможности применения природных красителей для крашения текстильных материалов // Совершенствование техники и технологии хлопкоочистительной текстильной и легкой промышленности.: Сб. тезисов науч. практ. конф. – Ташкент, 1998. С.90

27. Амирова Н.С. «Разработка эффективных процессов получения насыщенных и прочных окрасок на натуральном шелке», диссертация кандидата технических наук – Ташкент 2010

28. Фляте Д. М. Технология бумаги. Учебник для вузов. — М.: Лесн. пром-сть, 1988—440 с. (99-106 стр)

29. Технология бумаги. Изд. 3-е. Иванов С.Н., 2006, стр. 696. В учебном пособии описаны процессы производства бумаги

30. (21), (22) Заявка: 2957772/05, 03.06.1980

31. <http://www.balto-slavica.com/forum/index.php?showtopic=15984>

32. Амирова Н.С. «Разработка эффективных процессов получения насыщенных и прочных окрасок на натуральном шелке», диссертация кандидата технических наук – Ташкент 2010

33. Фляте Д. М. Технология бумаги. Учебник для вузов. — М.: Лесн. пром-сть, 1988—440 с.

34. Moll R.A., Die Toxihologie von Textil farbstoffen – silk farbie Textilien gesend heitlich unbedenklich // Melliland Textilber.-1991. -72. - №10 P. 836-840

35. Патент США US №5403362 А. Протрава и способ крашения волокон по РЖ «Изобретения стран мира» 1996 г. Вып 55, №4

36. Патент США US №5509941 А. Состав протравы для крашения с естественным красителем по РЖ «Изобретения стран мира». МПК Д06 1997г. Вып 55, №2 м с.15

37. Семак Б.Б., Галык И.С., Семак З.Н. Крашение тканей отваром коры крушины // Ж. Текст. пром-сть, 1996. -№5. –С.34-77

38. Шукюрлу Ю.Г., Алиадзе З.М., Салиманов И.Р., Байрамова Р.Л. Об использовании красящих веществ растительного происхождения для крашения изделий из натурального шелка // Шекинский региональный центр АН Азербайджанской республики – Шеки, 1997-9 с. –Библиограф.: 6 назв.- Рус.-Деп. В АЗНИИНТИ 30.7.97., №2514-Аз97 Р/Ж №2, 1998г., 19с

39. Обьедкова Е.В., Абдукаримова М.З. Возможности применения природных красителей для крашения текстильных материалов // Совершенствование техники и технологии хлопкоочистительной текстильной и легкой промышленности.: Сб. тезисов науч. практ. конф. – Ташкент, 1998. С.90

40. Kim S. Применение чая для крашения шелка // J Donghuo Univ.- 2001. – 18. –Р.58-61

41. Патент России №2173740 С1, дата заявки 08.02.2001, Фадеев Б.А. и др. Способ крашения текстильных волокон и нитей путем обработки их натуральными красителями на основе кварцетина.

42. Jaiswal Geetika, Paul Susan Direct printing of silk using naturals dyes // Man-Made Text. – India, 2002. -45. -№10. –Р. 390-392

43. Калинин Ю.А., Вашурина И.Ю. Текст. химия, 1998, №2 (14), с. 29-30

44. Калинин Ю.А., Вашурина И.Ю. Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях – реальный путь повышения экологической чистоты и эффективности производства текстильных материалов // Рос. хим. ж. им. Д.И. Менделеева, 2002, т. XLVI, №1, с. 77-86

45. Mahale Geseta, Sunanda, Sakshi. R.K. Крашение шелка натуральным красителем // I.Fibr and Text.Res. –Indian, 2003. 28. -№1.–Р.86-89

46. Senguptg Sidhartha. Крашения шелковых тканей экологически чистым красителем // Man-Made Text. – India, 2003. 46 - №1, -Р. 4-11

47. Paul Susan, Chuphal Kavita, Iaiswall Geetika. Способ крашения шелковых тканей природными красителями из цветов ярышника (*Iatropa integerrima*) // *Man-Made Text.* – India, 2003. 46. - №5. –Р. 174-179
48. Ааммауарпан L., Kumar. Ganesh, К Ruhan Dwarana. Крашение шелковых тканей натуральными красителями экстрагированными из псевдостеблей банана // *Musa Paradisiaca*. *Man-Made Text.* – India, 2004.47. - №6. –Р. 218-220
49. Suneeta MB, Mahale U. Краска от листьев *pathenium* // *Искусственный Текстиль в Индию* – 2002. – 54. - №5. –Р. 198-200
50. Керимов Г. Красильные растения пустынной зоны Узбекистана.: Автореферат диссертации кандидата наук. Ташкент 1991
51. Kamel M. M., Abdelghaffar F., El-Zawary M. M. Экологически безвредное крашение шерсти смесью натуральных красителей. Eco-friendly dyeing of wool vu a mixture of natural dyes. *J. Natur. Fibers*. 2011. 8, Ns 4, с. 289-307. Англ.
52. El-Hennawi H. M., Ahmed K. A., El- Thalouth I. Abd. Новая биотехнология фиксации природных красителей на текстильных материалах с использованием фермента лакказы. A novel bio-technique using laccase enzyme in textile printing to fix natural dyes. *Indian J. Fibre and Text. Res.* 2012. 37, № 3, с. 245- 249. Англ.
53. (21), (22) Заявка: 2001103521/12, 08.02.2001
54. Патент 293620, Германия, Применение растительного сырья для крашения тканей, F.Woltgang, K.Peter, по РЖ Химия, 1992, №13
55. Кобраков К.И., Неборако О.Ю., Оленев Н.С. Интенсификация процесса колорирования ткани красителями растительного происхождения действием микроволнового излучения // *Изв. вузов. Технол. текстил. пром-сти.* 2010, №3, с. 53-56
56. Кобраков и др. Теория и практика использования красителей, извлекаемых из растительного сырья, для колорирования текстильных материалов. Ч. 4. Развитие технологии экстрагирования окрашенных

соединений из растительного сырья // Ист. науки и техн. 2010, №6, спец. вып. №2, с. 26-34

57. Togo Yukiko, Komaki Motoko. Крашение и лакирование хлопчатобумажных тканей с использованием протравки таниновой кислотой и ацетатом алюминия // Sen'i gakkaiishi =Fiber. 2010. 66, №4, с. 99-103

58. Liang Ju-hong. Крашение шелка пигментами, выделенными из кожуры апельсинов // Wool text. J. 2010. 38, №6, с. 18-20

59. Vinod Konaghatta Narayanachar и др. Натуральный краситель из коры // colorat. texhnol. 2010. 126, №1, с. 48-53

60. Blanchart P. и др. Крашение хлопковых тканей красителем Боголан в смеси с глиной методами спектроскопии в УФ-видимой области и ИК-спектроскопии // Appl. Clay Sci. 2010. 50, №4, с. 455-460

61. Файзуллаев А.Р. и др. Спектральные характеристики натуральных красителей как ингредиентов текстильной промышленности // Композиц. матер. 2010, №3, с. 76-77

62. Файзуллаев А.Р. Окрашивание текстильных материалов на основе натурального красителя // Композиц. матер. 2010, №4, с. 74-75

63. Эргашев К.Э., Абдукаримова М.З., Набиева И.А., Методические указания по использованию компьютерной системой подборки цветов, Ташкент, ТИТЛП, 2003, с. 41

64. Технологические расчеты химической технологии волокнистых материалов // Под ред. Беленького Л.И. – Москва, Высшая школа, 1992, с. 240

65. Патент России №112173368 (13)С1, дата заявки 08.02.2001, Мутовина М.Г., Фадеев Б.А. и др. Способ крашения бумаги.

66. Пирмухамедов Д.М., «Исследование возможности повышения эффективности крашения натуральных волокон природными красителями» диссертация на соискание академической степени магистра, Тошкент-2013

67. Амирова Н.С. «Разработка эффективных процессов получения насыщенных и прочных окрасок на натуральном шелке», диссертация кандидата технических наук – Ташкент 2010

68. <http://www.eco-soft-plus.de>

69. Амирова Н.С. «Разработка эффективных процессов получения насыщенных и прочных окрасок на натуральном шелке», диссертация кандидата технических наук – Ташкент 2010

70. Хусанов Б.Э. «Табиий буёвчи моддалар билан буяшни экологик технологиясини яратиш ва тегишли пардозлаш цехини лойихалаш» магистр академик даражасини олиш учун ёзилган диссертация – Тошкент 2014.

71. Пирмухамедов Д.М., «Исследование возможности повышения эффективности крашения натуральных волокон природными красителями» диссертация на соискание академической степени магистра, Тошкент-2013

72. Blanchart P. и др. Крашение хлопковых тканей красителем Боголан в смеси с глиной методами спектроскопии в УФ-видимой области и ИК-спектроскопии // Appl. Clay Sci. 2010. 50, №4, с. 455-460

73. Файзуллаев А.Р. и др. Спектральные характеристики натуральных красителей как ингредиентов текстильной промышленности // Композиц. матер. 2010, №3, с. 76-77

74. Хусанов Б.Э. «Табиий буёвчи моддалар билан буяшни экологик технологиясини яратиш ва тегишли пардозлаш цехини лойихалаш» магистр академик даражасини олиш учун ёзилган диссертация – Тошкент 2014.

75. <http://www.uzbekconsulny.org/consulate/index.php/ru/ru-about-uzbekistan/ru-economy>

76. <http://finance.uz/index.php/ru/rum-analitika/1128-promyshlennost-uzbekistana-itogi-razvitiya-za-2014-god>

77. www.portaluslug.ru/goods/125151.html

78. <http://www.angrenpack.com/proizvodstvo-bumagi/>

79. www.nelikvidi.com/cgi-bin/index

80. <https://base.safework.ru/iloenc?navigator&spack=100LogLength%3D0%26LogNumDoc%3D857200811%26listid%3D010000000100%26listpos%3D12%26lsz%3D13%26nd%3D857200811%26nh%3D1%26>

81. Статья опубликована в журнале "Целлюлоза. Бумага. Картон", №6, 2007

82. www.hydropark.ru / www.equipmention_exchange.htm

83. С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов. Очистка производственных сточных вод. – М: Стройиздат, 1985.-335 с.

84. С.В. Белов, Ф.А. Барбинов, А.Ф. Козьяков и др. Охрана окружающей среды: Под ред. С.В.Белова. 2-е изд., испр. и доп. –М.: Высш. шк., 1991. – 319 с.: ил. Учеб. для техн. Спец. Вузов

85. Амирова Н.С. «Разработка эффективных процессов получения насыщенных и прочных окрасок на натуральном шелке», диссертация кандидата технических наук – Ташкент 2010

ПРИЛОЖЕНИЯ