

УДК 676.274

ЧЕРЬОПКИНА Р. І., к.т.н., доцент; ДЕНИСЕНКО А. М., аспірант  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

## ХІМІЧНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ОБГОРТОК КАЧАНІВ КУКУРУДЗИ НА ВОЛОКНИСТІ НАПІВФАБРИКАТИ

*У роботі показано, що за хімічним складом обгортки качанів кукурудзи є повноцінною целюлозовмісною сировиною. Досліджено позитивний вплив просочування січки та нетривалої дії хімікатів на показники якості отриманих напівфабрикатів. Показано, що за витрат активного лугу 6 – 14 % в од. Na<sub>2</sub>O від маси абс. сух. січки за температури 100 – 160 °С отримано напівфабрикати у широкому діапазоні виходу у вигляді напівцелюлози та целюлози високого виходу. Враховуючи щорічну відновлюваність, значні об'єми, дешевизну як відходів кукурудзи, обгортки качанів можна успішно використовувати для перероблення на волокнисті напівфабрикати з високими показниками міцності.*

**Ключові слова:** обгортки, активний луг, просочення, напівцелюлоза, целюлоза високого виходу, волокнисті напівфабрикати.

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2021.228142

© Черьопкіна Р. І., Денисенко А. М., 2021.

**Постановка проблеми.** Екологічні проблеми, що створено використанням пластика призвели до нагромадження матеріалів, які не піддаються біологічному розкладанню. Це потребує додаткових потужностей для їх спалювання, відповідно більших капіталовкладень та створюються нові екологічні загрози. Ці проблеми спонукали до розробки і виробництва екологічно чистих матеріалів з поновлюваних джерел сировини, особливо з недеревних видів через дефіцит деревини. До таких перспективних джерел відноситься кукурудза, яка за даними Sandhu et al. – одна з найбільш поширених сільськогосподарських культур, що культивується на планеті. Однак, вивченими, з точки зору паперотворних властивостей, нині є лише стебла [1]. Зазвичай, інші відходи кукурудзи у вигляді листя, качана, обгорток качана мало досліджувалися в якості целюлозовмісної сировини. Зважаючи на це, важливою задачею є пошук, розробка та впровадження ефективних способів перероблення відходів у вигляді обгорток качанів кукурудзи з отриманням волокнистих напівфабрикатів.

**Аналіз попередніх досліджень.** В останні роки питанню перероблення недеревної рослинної сировини, що придатна для отримання волокнистих напівфабрикатів замість хвойних та листяних порід деревини приділяється багато уваги [1 – 5]. В основному через їх відновлюваність, утворення значної кількості відходів однорічних рослин, які нині не мають практичного застосування, тому є вільним запасом лігноцелюлозної сировини придатної для виготовлення картонно-паперової продукції.

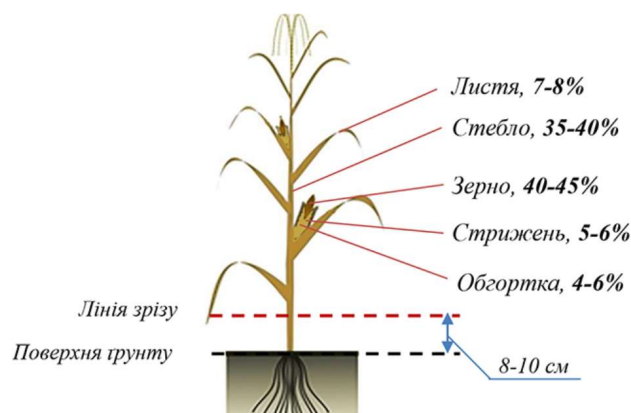
Однорічні рослини та їх окремі частини за морфологічною будовою та хімічним складом суттєво відрізняються між собою і тому потребують індивідуального підходу до вибору способу перероблення [6].

За останніми даними [1] кукурудза займає третє місце за важливістю продовольчого зерна. Тому, після збору врожаю частини кукурудзи у вигляді стебла, листя, качана, обгорток качана є одними з найпоширеніших джерел рослинних залишків, які характеризуються винятковими перевагами щодо економічної ефективності, доступності і здатності до біорозкладання.

Відношення маси відходів до зерна залежить від гібриду, клімату, методу збору, зрілості рослини, але в основному його можна приймати 1,3 [7]. Загальний вигляд і співвідношення основних частин кукурудзи знаходиться в межах: стебло – 35 – 40%; листя – 7 – 8%; стержень (качан) – 5 – 6%; обгортки – 5 – 6%, зерно – 40 – 45% та показано на рис. 1 [8]. За даними [7,8] загальний потенціал відходів кукурудзи в Україні складає у середньому 37 млн тонн, з них обгортки – біля 3 млн тонн.

Треба відмітити, що стебло кукурудзи давно є предметом дослідження вчених технологів щодо його використання для отримання целюлози [9]. В якості сировини, зазвичай, використовували суміш стебла, листя, обгорток. Але недоліком сумісного перероблення такого складу є різна морфологічна будова окремих

частин, кількісне співвідношення між ними та особливо вони відрізняються вмістом целюлози і лігніну. Це призводить до нерівномірності проварювання, а часом значних втрат виходу, що негативно впливає на показники якості напівфабрикатів [9]. У роботі [2] показано перероблення самих стебел кукурудзи органосольвентним способом з отриманням целюлози для виготовлення гофропаперу.



**Рис. 1 – Загальний вигляд складових частин кукурудзи**

Також значна кількість робіт присвячена натронному переробленню стебел [9, 10] з високими витратами реагентів та за підвищених температур. Останні публікації стосуються вивчення особливостей використання обгорток качанів кукурудзи як самостійної сировини для отримання волокнистих напівфабрикатів, біоетанолу та інше [11 – 13], чому спонукає їх наявні великі об'єми, високий вміст у них целюлози за низького вмісту лігніну та можливість отримання первинного волокна. Виходячи із даних досліджень видно, що окремі клітини в кукурудзяній обгортці мають стрічкоподібну форму і закручені вздовж своєї довжини з періодичним переворотом у напрямку кручення, які подібні до структури бавовни. Особливістю цих клітин є наявність великого просвіту, більшого за ширину клітинної стінки в більшості клітин, що знижує щільність і, можливо, підвищує всмоктування волокнами рідини. Хімічна, фізична та морфологічна структура волокон подібні до целюлозних волокон бавовни, льону та джуту, але мають менший розмір кристалів, менший відсоток кристалічності і тому волокна отримані з обгорток качанів кукурудзи матимуть меншу міцність, але будуть характеризуватися довговічністю, всмоктуванням фарби, податливістю до подовження [11 – 13].

Не дивлячись на те, що в літературі приділено багато уваги дослідженням перероблення стебел кукурудзи сульфатним, натронним, сульфідним та нетрадиційними способами, особливостям будови обгорток качанів **загальною науковою проблемою** є трудоємність визначення оптимальних технологічних параметрів делігніфікації сировини з отриманням якісних напівфабрикатів та мінімальним впливом на навколишнє середовище

Із усіх відомих сучасних способів делігніфікації недеревної сировини особливої уваги заслуговують лужні способи, в тому числі натронно-содовий.

Перевагами натронно-содового способу варіння є відсутність у складі сірки, а також спрощена схема регенерації щолоків, низька вартість хімікатів, відсутність шкідливих газових викидів. Важливим фактором є швидкість хімічної взаємодії за низьких температур між активними реагентами варильного розчину та компонентами сировини, особливо лігніном, що вивчалось, в основному, для листяних порід деревини [9] Однак, особливого значення в ході перероблення однорічних рослин набуває не тільки процес делігніфікації, але і видалення з них кремнієвої кислоти, яка складає значну частину золи вихідної сировини і розчиняється лише у сильно лужному середовищі.

Варіння сировини у лужному середовищі є гетерофазним процесом, в якому беруть участь рідка фаза – варильний розчин і тверда фаза – січка.

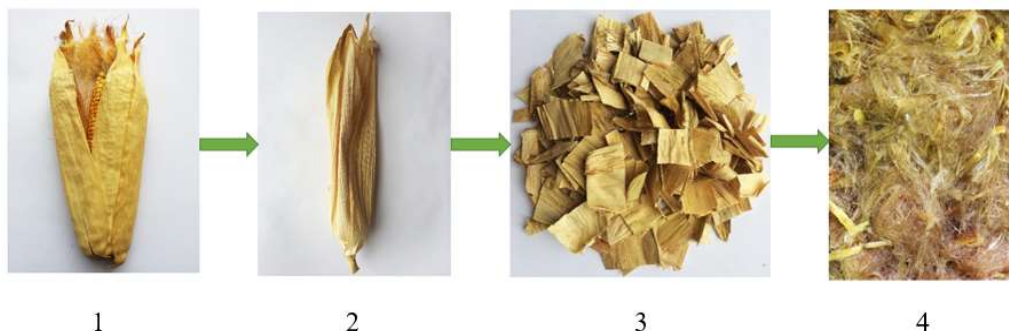
Важливим етапом хімічного перероблення є просочення сировини варильним розчином, яке відбувається за рахунок рідинного та дифузійного процесу. Рідинне просочення характеризується витісненням повітря з капілярів сировини в основному за рахунок сил капілярного всмоктування та частково за рахунок зовнішнього гідростатичного тиску. Оскільки рідинне просочення проходить уздовж волокон, тому необхідно забезпечити якісне просочення з метою зниження непровару в товщі стінок січки.

Дифузійне просочення відбувається за рахунок різниці концентрацій реагенту зовні і всередині січки. Проникнення і дифузія лугу в ході просочення січки супроводжується набуханням волокон та одночасною хімічною взаємодією з їх компонентами, що призводить до ослаблення зв'язків між волокнами. У ході просочування і по мірі проникнення в товщу стінок активні хімікати варильного розчину витрачаються, а у нього переходять продукти розпаду компонентів сировини. У результаті швидкість проникнення розчину зменшується, що негативно впливає на якість та однорідність просочення всієї маси сировини. Дифузія лугу в напрямку осі волокна відбувається в 1,3 – 2,1 рази швидше, ніж поперек, тому суттєвим фактором рівномірного просочення є розмір, тобто товщина та довжина сировини [15].

Встановлено, що розчин лугу проникає у глиб стінок, в основному, через канали судин, яких у недеревній сировині значно більше, ніж у деревині, а не через луб'яні волокна. І, не дивлячись на малу товщину стебел це ще не гарантує рівномірності її просочування і проварювання через характерний восковий наліт на поверхні, великий вміст паренхимних клітин, що необхідно враховувати як конкретний фактор для кожного окремого виду сировини.

**Мета роботи:** вивчення впливу технологічних параметрів просочування, витрат активного лугу, температури та мінімальної тривалості оброблення січки обгортки качанів кукурудзи на отримання волокнистих напівфабрикатів.

**Методика.** Для проведення досліджень використовували обгортки качанів кукурудзи промислового вирощування, які спеціальним ножом нарізали до січки розмірами 20 – 30 мм.



**Рис. 2 – Загальний вигляд: 1 – качан кукурудзи, 2 – обгортки, 3 – січка, 4 – волокно**

Хімічний склад сировини визначали за стандартними методиками TAPPI [16].

Варильний натронно-содовий розчин готували у співвідношенні NaOH до Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 50 : 50 з витратами активного лугу 6 %, 10 % та 14 % в од. Na<sub>2</sub>O від маси абс. сух. січки. У приготованому розчині визначали загальну титровану лужність та вимірювали значення рН за стандартною методикою [16].

Режими варіння раніше були відпрацьовані для стебел сої та ріпаку, які було взято за основу [5]. Для всіх варіантів однаковими були режими попереднього просочення січки обгортки протягом 15 хв з поступовим підйомом температури від 80 до кінцевої температури 100 °С 130°С та 160 °С. та без процесу просочення і подальшого варіння за кінцевої температури впродовж 15 та 30 хв.

Лабораторні варіння проводилися в кислототривких сталевих автоклавах об'ємом 500 мл, у які завантажували попередньо подрібнену січку та заливали варильним розчином з відповідними витратами активного лугу за гідромодуля 5 : 1. Автоклави занурювали у попередньо нагріту до необхідної температури гліцеринову баню і проводили автоматично підйом температури до кінцевої.

Після закінчення визначеної тривалості варіння, автоклави виймали, охолоджували проточною водою, розкручували, відокремлювали відпрацьований щолок від твердого залишку та піддавали аналізу окремо твердий залишок та щолок. Твердий залишок переносили на сито та промивали проточною водою від залишкового відпрацьованого розчину. У отриманих напівфабрикатах визначали K<sub>сух</sub> та їх вихід від маси абсолютно-сухої сировини за стандартною методикою [16]. З метою визначення механічних показників отриманих волокнистих напівфабрикатів, їх попередньо піддавали розмелюванню у відцентрово розмелювальному апараті. Контроль ступеня млива маси здійснювали з використанням приладу СР-2 типу Шоппера-Рігlera, згідно методики [18].

Із розмелених до 60 °ШР напівфабрикатів на листовідливому апараті (ЛА-1) виготовляли лабораторні зразки масою 75 г/м<sup>2</sup> з метою визначення їх фізико-механічних показників.

Всі зразки піддавали кондиціюванню за відносної вологості повітря  $65 \pm 2\%$ , температури  $20 \pm 5$  °C та визначали такі показники міцності: розривну довжину, м, (ДСТУ 13525.1 (ISO 2758:1996)); опір продавлюванню, кПа, (ДСТУ 13525.8 (ISO 2758/2759)); опір роздиранню, кН, (ДСТУ 3368-96 (ISO 1974-90)); міцність на злом під час багаторазових перегинів, к. п. п., (ДСТУ 3476-96 (ISO 5626-93)).

**Виклад основного матеріалу.** На основі теоретичного аналізу та практичного досвіду встановлено, що хімічний склад більшості видів недеревної рослинної сировини залежить від сукупності факторів, що формують їх лише впродовж одного року. Тому, з метою об'єктивності отримання результатів, було проведено аналіз хімічного складу січки обгорток. Отримані нами результати та дані літературних джерел наведено в табл.1.

З даних наведених в табл. 1 видно, що вміст компонентів у визначених зразках обгорток у порівнянні з літературними даними суттєво відрізняються як за вмістом вуглеводної частини (целюлози та пентозанів), так і за вмістом лігніну та золи. Щодо вмісту целюлози, яка має переважаюче значення щодо потенційного використання рослинної сировини для отримання напівфабрикатів, то її вміст знаходиться на рівні однорічних, які раніше вивчено та рекомендовано як достатня целюлозовмісна сировина [5].

**Таблиця 1 – Хімічний склад обгорток качанів кукурудзи та інших видів сировини**

Вид сировини	Вміст компонентів, %				
	Целюлоза	Лігнін	Пентозани	СЖВ	Зола
Обгортки качанів кукурудзи	36,2	14,1	27,3	1,7	2,8
Обгортки качанів кукурудзи [11]	45 – 55	7,5	39,4	1,5	1,16
Обгортки качанів кукурудзи [10]	28 – 31	10 – 17	20 – 22	–	5 – 7
Ріпак [5, 17]	30 – 35	20 – 23	25 – 26	2,5 – 4	3,3 – 5
Соя [17]	~42	~18,7	~22,7	~1,8	~4,4
Клен [17]	~44,5	~22,8	~17,1	~2,5	~0,7

У порівнянні із ріпаком та листяними породами у обгортках міститься значно менше лігніну, що є пріоритетним чинником у виборі технологічних режимів варіння сировини. Слід зауважити, що за вмістом золи, ця сировина має дещо нижчі значення, ніж навіть у ріпаку та сої, але поступається деревині.

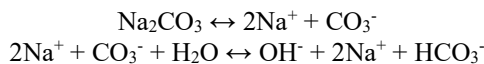
Тому, виходячи з даних хімічного складу обгорток качанів кукурудзи, запропоновано варіння екологічно чистим натронно-содовим способом із застосуванням ощадних технологічних режимів.

Основними компонентами натронно-содового способу варіння є суміш NaOH та Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а їх співвідношення залежить від виду НДРС, яку переробляють, властивостей кінцевого продукту та області його застосування.

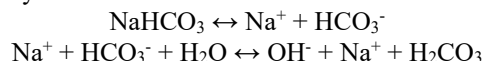
Основна роль NaOH у варильному розчині полягає у тому, що навіть за температур нижче 100 °C відбувається розщеплення простих етерних зв'язків у молекулах лігніну, лужний гідроліз, що супроводжується зменшенням молекулярної маси та призводить до розриву зв'язків з іншими компонентами сировини та його розчиненням.

Натрієві солі слабих кислот у вигляді Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, які присутні у варильному розчині, частково піддаються гідролізу з утворенням натрій гідроксиду та кислих солей натрію. Гідроліз Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> може відбуватися у два етапи:

Перший ступінь гідролізу:



Другий можливий ступінь гідролізу:



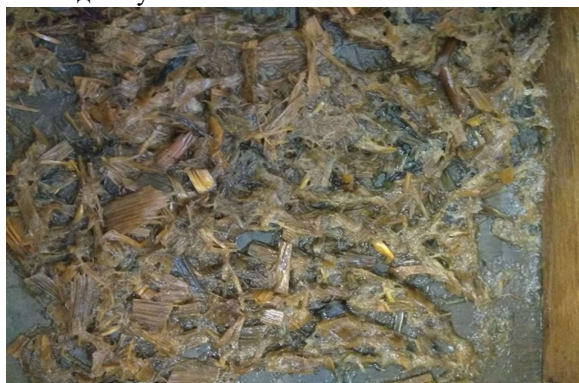
У ході варіння концентрація активного лугу в розчині знижується за рахунок реакцій, які перебігають між компонентами сировини та активними реагентами, але рН варильного розчину знижується не суттєво і

знаходиться в лужній області. Частково це пояснюється високою лужною буферною ємністю, яка створюється у розчині натрієвими солями слабких мінеральних кислот, а також органічними кислотами, які утворюються у ході хімічних перетворень у процесі варіння.

Застосування лужного варильного розчину є цілком оправдано через здатність розчиняти мінеральні компоненти однорічних рослин, більшу частину яких становлять силікати, що покращує показники якості напівфабрикатів.

З метою дослідження впливу просочування сировини та витрат активного лугу на показники якості напівфабрикатів проведено серію варіння з просочуванням січки 15 хв та без нього за витрат активного лугу 10 % та 14 % в од. Na<sub>2</sub>O від маси абс. сух сировини за кінцевої температури 100 °С. Зовнішній вигляд напівфабрикату зображено на рис. 3.

Із даних табл. 2 видно, що за однакових витрат активного лугу 10 % в од. Na<sub>2</sub>O процес просочування січки має вплив на зниження виходу в межах 5,2 – 4,7% в залежності від тривалості варіння. За однакових витрат активного лугу 14 % в од. Na<sub>2</sub>O дана закономірність зберігається в межах 3,8 %. Однак, за витрат активного лугу 10 % в од. Na<sub>2</sub>O майже не відбувається розчинення лігніну. З підвищенням витрат лугу до 14 % з попереднім просоченням впродовж 15 хв спостерігається зниження вмісту лігніну в отриманих напівфабрикатах на 3 – 4 % відповідно до тривалості варіння у порівнянні із вихідною сировиною. Результати якості отриманих напівфабрикатів наведено у табл. 2.



**Рис. 3 – Вигляд маси, отриманої із обгортки качанів кукурудзи за температури 100 °С та витрат активного лугу 14% від маси абс. сух сировини з просочуванням 15 хв**

Як видно з рис. 3 твердий залишок після варіння містить частково непровар у вигляді вихідної січки та більша частина маси розділена на окремі волокна, що характерно для напівцелюлози.

**Таблиця 2 – Якісні Показники якості волокнистих напівфабрикатів, отриманих із обгортки качанів кукурудзи за температури 100 °С**

Витрати акт. лугу, % в од. Na <sub>2</sub> O від маси абс. сух. сировини	Тривалість просочування, хв	Тривалість варіння за кінцевої Т, хв	Вихід волокнисто го напівфабрикату, %	Масова доля лігніну у волокнистом у напівфабрикаті, %	Розрив на довжина, м	Опір роздиранню, мН	Опір продавлюванню, кПа
10	0	15	87,5	-	1600	150	92
10	0	30	85,8	-	1685	165	102
10	15	15	82,7	-	2040	180	116
10	15	30	81,1	-	2200	215	123
14	0	15	82,5	11,7	2500	204	106
14	0	30	80,9	11,2	2950	220	112
14	15	15	78,6	10,8	3660	230	120
14	15	30	77,1	10,1	4010	250	131

Помічено вплив процесу просування на показники міцності напівцелюлози. Навіть за витрат 10% в од.  $\text{Na}_2\text{O}$  активного луку за однакової тривалості варіння спостерігається підвищення показників розривної довжини на 20 – 23%, а за витрат акт луку 14 % ці значення покращуються на 26 – 28%.

Комплексний вплив технологічних факторів попереднього просочення сировини, більш тривале варіння та збільшення витрат активного луку ефективно впливають на значення показника опору роздиранню із підвищенням його в межах 17 – 21%.

Щодо опору продавлюванню, то підвищення даного показника спостерігається в межах 12 – 14 %.

Однак, фактичні значення показників міцності, отриманих напівфабрикатів ще достатньо низькі, оскільки застосування низької температури 100 °С та нетривалої дії луку на сировину, не дивлячись на теоретично високі витрати активного луку на варіння, ще недостатні для розчинення лігніну. Все це має суттєвий вплив на хід розмелювання волокон.

Необхідно зауважити, що в ході розмелювання напівфабрикатів спостерігалось не рівномірне фібрилювання волокон. Деяка частина волокон піддавалася різкому укороченню і у масі одночасно знаходилася велика кількість дріб'язку і довгих, нерозроблених волокон. Основна причина може бути у тому, що лігнін серединної пластинки майже повністю зберігається і знаходиться у в'язкопластичному стані, що перешкоджає набуханням волокон і під час розмелювання призводить до їх різкого укорочення.

Отримання із обгорток кукурудзи напівфабрикатів з високими показниками міцності можна досягти за рахунок поглиблення ступеня делігніфікації сировини, яке залежить від технологічних параметрів варіння, особливо кінцевої температури. Відомо, що підвищення температури на 10 °С скорочує тривалість процесу варіння приблизно вдвоє до досягнення однакового вмісту лігніну [10]. З іншої сторони, добре делігніфковані напівфабрикати характеризуються покращенням гідратації волокон, тобто їх набуханням, що супроводжується внутрішньою фібриляцією клітинних стінок і відщепленням найтонших фібрил у ході розмелювання, на поверхні яких утворюються додаткові гідроксильні групи, що здатні адсорбувати воду та утворювати міцні зв'язки.

Подальші дослідження варіння січки обгорток проводили в умовах лужного середовища за кінцевої температури 130 °С та 160 °С за витрат активного луку 6% 10% та 14 % в од.  $\text{Na}_2\text{O}$  від маси абс. сух. сировини з просочуванням 15 хв та без нього, за тривалості варіння 15 та 30 хв. Результати варіння обгорток качанів кукурудзи за кінцевої температури 130 °С наведено на рис. 4 та 5.

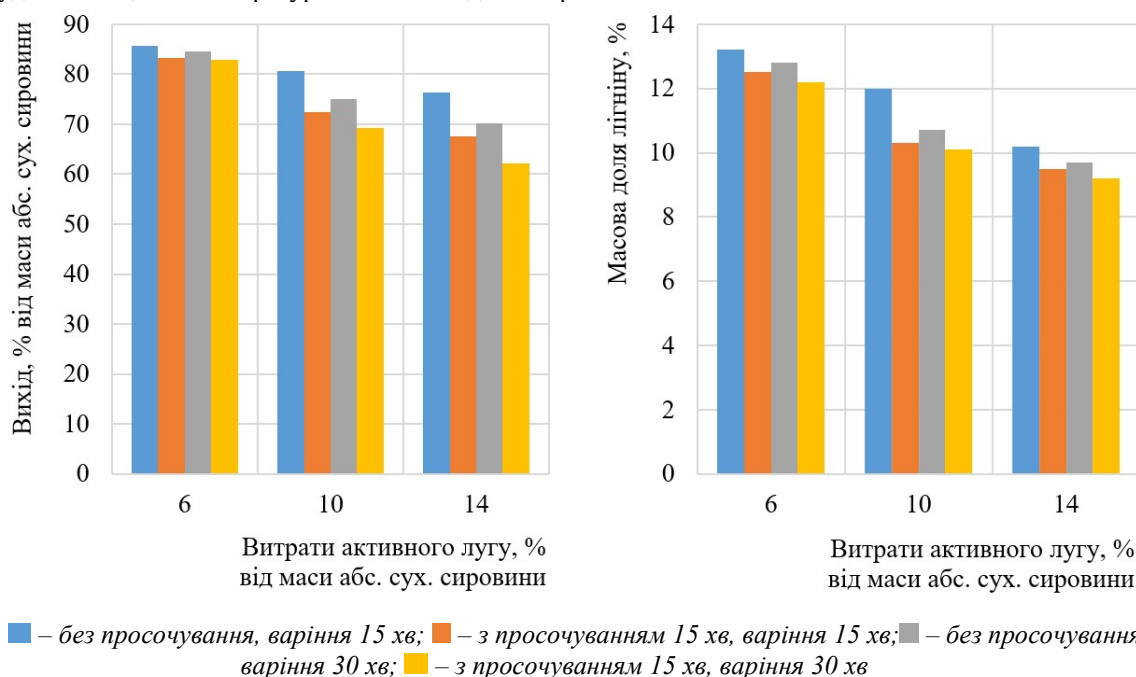
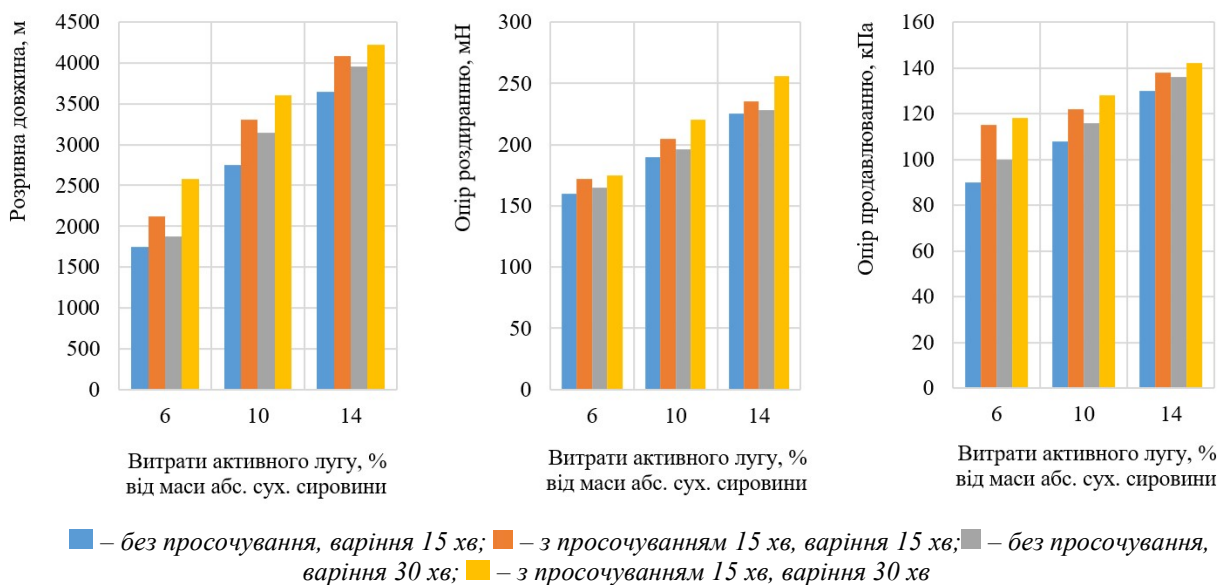


Рис. 4 – Залежність показників якості отриманих напівфабрикатів з обгорток качанів кукурудзи від витрат активного луку за температури 130 °С

Як видно із даних рис. 4 за низьких витрат активного лугу 6 % в од.  $\text{Na}_2\text{O}$  від маси абс. сух. сировини отримано напівфабрикат з виходом 82 – 86 % слабо делігніфікований у порівнянні із вихідним значенням лігніну 14,7%. Однак, під впливом просочення відбувається зниження вмісту залишкового лігніну у напівфабрикатах на 2 – 2,5 %, що позитивно відображається на підвищенні показників міцності, а саме розривної довжини та опору продавлюванню (рис. 5). За однакових інших умов у порівнянні без просочення, подовження тривалості варіння на 15 хв призводить до підвищення значень розривної довжини в межах 17 – 27 %, а опору продавлюванню на 21 – 15 %, хоча значення опору роздиранню при цьому знаходяться на одному рівні. Таку закономірність механічних показників можна пояснити гнучкістю делігніфкованих волокон, підвищеною їхньою фібриляцією, що має значення для розривного зусилля та подовження волокон і відображається на відповідних показниках.



**Рис. 5 – Залежність фізико-механічних показників отриманих напівфабрикатів з обгорток качанів кукурудзи від витрат активного лугу за температури 130 °С**

З підвищенням витрат активного лугу до 10 % в од.  $\text{Na}_2\text{O}$  спостерігається зниження виходу напівфабрикату на 5 – 12 % та за витрат 14 % в од.  $\text{Na}_2\text{O}$  – на 9 – 17 % у порівнянні із витратами 6 % за однієї температури відповідно до 80,6 – 69,2 % та до 76 – 62 %, в основному, за рахунок розчинення неволокнистих клітин і низькомолекулярних фракцій вуглеводної частини та делігніфікації січки. За зовнішнім виглядом, маса, отримана без просочення ще достатньо жорстка і містить частково включення, які не розділяються на окремі волокна. Варіння січки за витрат активного лугу 14 % в од.  $\text{Na}_2\text{O}$  від маси абс. сух. сировини з просоченням дозволяє поглибити делігніфікацію обгорток до вмісту лігніну у напівфабрикаті біля 9 % проти 10,5% без просочування, що суттєво позначається на підвищенні показників міцності в межах 5 – 10 % (рис. 5).

Помічено також після розмелювання маси меншу кількість нерозроблених волокон, що дозволяє припустити про переважання процесу фібрилювання та підвищення міжволоконних сил зв'язку над зниженням міцності за рахунок укорочення волокон.

Слід відмітити, що з підвищенням витрат активного лугу від 6 % до 14 % спостерігається зростання показників розривної довжини приблизно на 50 %, за рахунок еластичності та гнучкості добре делігніфкованих волокон та збереження їх довжини в ході розмелювання; опору роздиранню – на 28 % без просочування та на 5 % більше з просочуванням, що забезпечується середньою довжиною волокон.

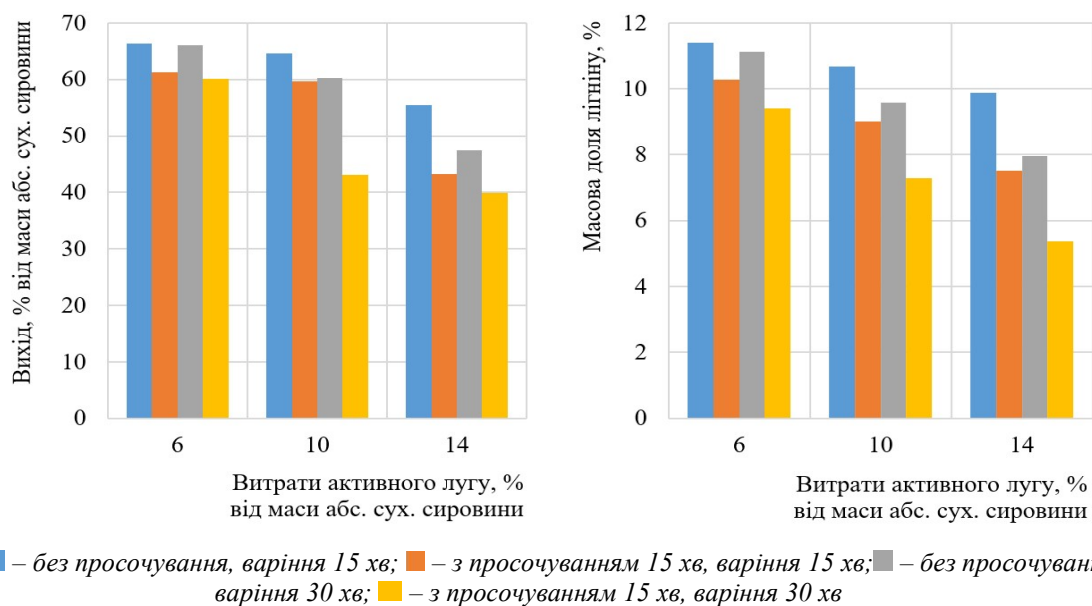
Підвищення показника опору продавлюванню за даних умов в межах 14 – 30 % можна пояснити поглибленим ступенем делігніфікації волокон, їх еластичністю і сили зв'язку між ними, які залежать від ступеня фібрилювання.

Отримані напівфабрикати за виходом, ступенем делігніфікації та зовнішнім виглядом можна класифікувати як напівцелюлоза високого виходу.

За температури вище 100<sup>0</sup>С в умовах лужного варіння процес розчинення лігніну посилюється, однак, паралельно відбувається гідроліз вуглеводної частини сировини. Виходячи з того, що тривалість обробки січки під час варіння мала, тому доречно провести дослідження впливу підвищення температури на поглиблення делігніфікації січки.

Отримана маса після варіння за кінцевої температури 160 °С та витрат активного луку 6 %, 10 % та 14 % в од. Na<sub>2</sub>O від маси абс. сух. сировини та з наявністю процесу просочування, на перший погляд, була провареною, м'якою і легко розділялася на окремі волокна під тиском води. Також необхідно відмітити, що маса зберігала характерний для сировини запах кукурудзи. Помічено, що вільного відпрацьованого щолоку після варіння було мало, очевидно за рахунок максимальної повноти просочення січки та утримання його масою, чому спонукає висока температура процесу та морфологічна будова (наявність значної частини паренхимних клітин) однорічних рослин.

Показники якості, отриманих напівфабрикатів за температури 160 °С та витрат активного луку 6 %, 10% та 14 % в од. Na<sub>2</sub>O від маси абс. сух. сировини, наведено на рис. 6 та 7.



**Рис. 6 – Залежність показників якості отриманих напівфабрикатів з обгорток качанів кукурудзи від витрат активного луку за температури 160 °С**

Із гістограми виходу (рис. 6) видно, що вже за низьких витрат активного луку 6 % без просочення за температури 160 °С вихід напівфабрикату різко знижується на 18 % у порівнянні із виходом за таких же умов, але за температури 130<sup>0</sup>С. Однак, зниження вмісту лігніну у напівфабрикатах за таких же умов складає лише біля 2%.

Вплив просочування за температури 160 °С, навіть за найменших витрат активного луку, призводить до зниження виходу приблизно на 5 % та збільшення кількості розчиненого лігніну до 2 %. Як результат, відмічається позитивна закономірність підвищення показників розривної довжини на 28 – 32 %, опору роздиранню на 17 % та опору продавлюванню на 6 – 13 %. Отримані напівфабрикати характеризуються як напівцелюлоза з показниками міцності на рівні соломи.

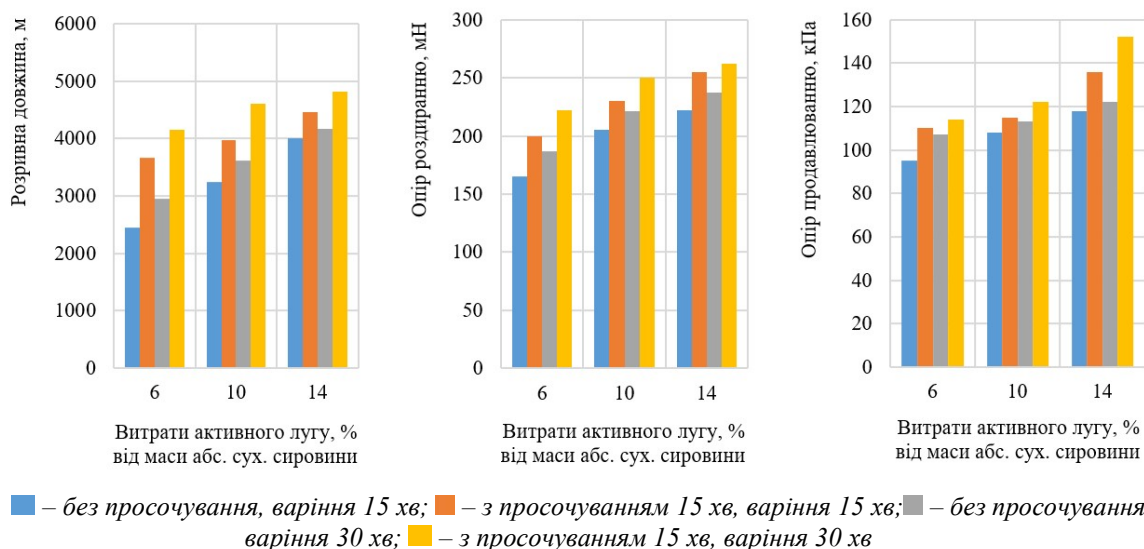
З підвищенням витрат активного луку до 10 % отримано напівфабрикати у вигляді целюлози нормального виходу з просочуванням та без просочування – у вигляді напівцелюлози.

Закономірно, зі збільшенням витрат активного луку на 4 % та застосування просочування спостерігається підвищення розривної довжини на 18 – 21 %, опору роздиранню на приблизно 10 %, опору продавлюванню на 6 %. Отримані результати частково можна пояснити м'якими умовами делігніфікації зі збереженням геміцелюлозної частини сировини та кращим розробленням довгих луб'яних волокон у ході їх розмелювання, що покращує структуру формуванням листа.

Як видно із даних рис. 6, з підвищенням витрат активного луку у розчині до 14 % разом із поглибленням ступеня делігніфікації спостерігається різке зниження виходу напівфабрикату до 40 %.



Особливо дана закономірність прослідковується у випадку попереднього просочування і за максимальної тривалості варіння. Виходячи із даних виходу напівфабрикатів, можна припустити, що за температури 160°C переважає конкуруюча розчиненню лігніну реакція гідролізу не тільки неволокнистих клітин та геміцелюлоз, але і низькомолекулярних фракцій целюлози, що негативно відображається на фізико-механічних показниках отриманих напівфабрикатів (рис. 7). За витрат активного лугу 10 % і виходу біля 60 % від маси січки підвищення показників розривної довжини знаходиться на рівні 18 – 21 %, за витрат активного лугу 14 % вихід знижується ще на 4 – 9 %, але показники розривної довжини зростають лише на 10 – 12%, тобто у два рази менше у порівнянні за таких же умов за витрат активного лугу 6 %.



**Рис. 7 – Залежність фізико-механічних показників отриманих напівфабрикатів з обгортки качанів кукурудзи від витрат активного лугу, % від маси абс. сух. сировини за температури 160 °С**

З урахуванням даних обставин, поясненням зниження показників міцності у отриманих напівфабрикатах за температури 160 °С може бути низький вміст у них вуглеводної частини, особливо геміцелюлоз, за рахунок їх деструкції. Виняткова роль геміцелюлоз у напівфабрикатах полягає у тому, що їх молекули мають коротші ланцюги ніж целюлоза та вони більш гідрофільні, тому піддаються сильному набуванню, в результаті підвищується їх пластичність, а відповідно покращується фібрилювання волокон у процесі розмелювання з утворенням міцних міжволоконних зв'язків.

**Висновки.** Проведеними дослідженнями показано, що за хімічним складом обгортки качанів кукурудзи відносяться до повноцінної целюлозовмісної сировини. Визначено вплив просочування впродовж 15 хв, витрат активного лугу в кількості 6 %, 10 % та 14 % в од. Na<sub>2</sub>O від маси абс. сух. сировини та температури в діапазоні 130°C – 160°C на показники якості отриманих напівфабрикатів.

**Перспективи подальших досліджень.** Побічним продуктом хімічного перероблення недревної сировини є відпрацьовані розчини, які складають певні труднощі щодо їх регенерації. У подальших дослідженнях доцільно приділити увагу вивченню складу відпрацьованих щолоків та їх використанню.

**Список використаної літератури**

1. Ali, A., Wani, T. A., Wani, I. A., and Masoodi, F. A. (2016). "Comparative study of the physico-chemical properties of rice and corn starches grown in Indian temperate climate," Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences 15(1), 75-82. DOI: 10.1016/j.jssas.2014.04.002
2. Барбаш В.А., Трембус И.В., Нагорная Ю.М., Шевченко В.М. Бумага из стеблей кукурузы. // Упаковка і матеріали. 2012. № 2. С. 22 – 25.
3. Вураско А.В., Минакова А.Р., Дрикер Б.Н. Кинетика окислительно-органосольвентной делигнификации недревесного растительного сырья. // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 35.
4. Овчинникова А.А., Александрова А.В., Шурай К.Н., Алешин В.Н. Отходы переработки кукурузы как вторичный сырьевой ресурс // Научные и научно-педагогические кадры инновационной России. 2013. С. 29 – 35.

5. Черьопкіна Р.І., Паньковець С.М. Використання натронно-содових напівфабрикатів із ріпаку в композиції картону. // Технологический аудит и резервы производства. №6/7(26). 2015. С. 25 – 29.
6. Москалова В.Е. Диагностические признаки недревесных растительных и химических волокон / В.Е. Москалова, З.Е. Брянцева и др. ; под ред. Н.П. Зотовой-Спановской. – М.: Лесная промышленность, 1981. – 119 с.
7. Методика узагальненої оцінки технічно-досяжного енергетичного потенціалу біомаси. Узгоджена Головою Державного агентства з енергоефективності та енергозбереження України, 2013. 3 с.
8. Драгнев С.В., Железная Т.А., Гелетуха Г.Г. Возможности заготовки побочной продукции кукурузы на зерно для энергетического использования в Украине. Аналитическая записка БАУ №16. 6 апреля 2016. Публикация на [www.uabio.org](http://www.uabio.org): 06.04.2016
9. Непенин Н.Н. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Т. III. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы: учеб. пособие для вузов / 2-е изд., перероб. – М.: Экология, 1994. – 592 с
10. Cheșcă A.M., Tofănică V.M., Puițel A.C., Nicu R., Gavrilăscu D. Environmentally friendly cellulosic fibers from corn stalk / A.M. Cheșcă, V.M. Tofănică, A.C. Puițel, R. Nicu, D. Gavrilăscu // Environmental Engineering and Management Journal. 2018. № 7 (17). P. 1765 – 1771.
11. Nishant D. Kambli, Kartick K. Samanta, S. Basak, S. K. Chattopadhyay, P. G. Patil, R. R. Deshmukh. Characterization of the corn husk fibre and improvement in its thermal stability by banana pseudostem sap. Cellulose. September 2018, Volume 25, Issue 9, P. 5241 – 5257.
12. Nishant Kambli, Shantanu Basak, Kartick K. Samanta, Rajendra R. Deshmukh. Extraction of Natural Cellulosic Fibers from Cornhusk and Its Physico-Chemical Properties. Fibers and Polymers 2016, Volume 17, No.5, P. 687 – 694.
13. Nishant D. Kambli, V. Mageshwaran, Prashant G. Patil, Sujata Saxena, R. R. Deshmukh. Synthesis and characterization of microcrystalline cellulose powder from corn husk fibres using bio-chemical route. Cellulose December 2017, Volume 24, Issue 12, P. 5355 – 5369.
14. Narendra Reddy, Yiqi Yang. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. TRENDS in Biotechnology Volume 23 No.1 January 2005.
15. Иванов Ю.С., Кузнецов А.Г., Новожилов В.В. Технология целлюлозы. Подготовка древесины. Варка целлюлозы. Технологические расчёты: Ч.1. учеб. пособ.. // ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2019, – 122 с.
16. TAPPI Test Methods. Atlanta, Georgia, Tappi Press, 2004].
17. Барбаш В. А., Дейкун І.М. Хімія рослинних полімерів. Навчальний посібник. Київ: Едельвейс. 2014. – 440 с.

Надійшла до редакції 16.03.2021

---

**Cherepkina R.I., Denysenko A.M.**

## **CHEMICAL PROCESSING OF CORN HEAD WRAPPERS ON FIBER SEMI-FINISHED PRODUCTS**

*Non-woody plant raw materials are of scientific interest in the effective processes of their chemical processing into fibrous semi-finished products and the properties of the finished product. A feature is the study of local species of annual plants that are among the most cultivated. Therefore, scientists are increasingly experimenting with corn waste for the possibility of their use in the manufacture of paper or cardboard, the study of their properties, but the results are not always stable.*

*Our work focuses on the use of corn waste in the form of cob wrappers and obtaining from them fibrous semi-finished products by the soda-soda method. The restraining factor of obtaining cellulose from this raw material is the variability of chemical composition, features of morphological structure, the insufficient study of delignification depending on the cost of active alkali, the influence of impregnation on this process, its duration, and temperature.*

*Wraps in the form of chaff were boiled with a solution at the consumption of active alkali 6 %, 10 %, and 14 % in units. Na<sub>2</sub>O by mass abs. dry. raw materials for impregnation for 15 min or without impregnation and subsequent cooking at a final temperature in the range of 100 °C - 160 °C for 15 or 30 min. The semi-finished products obtained as a result of cooking were ground, samples were made and their strength indicators were determined. It should be noted that the wrappers contain about twice less lignin, about 7.5-14 %, compared to wood – 23-28 %, which led to the choice of the minimum duration of cooking. However, the semi-finished products obtained from them are difficult to grind. This pattern is partly explained by the location of fibrils in the secondary wall of the middle layer S2 at an angle of 45-50° to the fiber axis, and the direction of fibrils in adjacent layers S1 and S3 of the cell wall is opposite, which inhibits splitting into individual fibrils.*

*It is shown that impregnation has a positive effect on the quality of raw material digestion and physical and mechanical properties. At a temperature of 130 °C for only 15 and 30 minutes of cooking with impregnation and the consumption of active alkali 14 % in units. Na<sub>2</sub>O achieved high strength of semi-finished products. Increasing the cooking temperature to 160 °C and the maximum consumption of active alkali to 14 % per unit. Na<sub>2</sub>O leads to a sharp decrease in the yield and strength of semi-finished products. This pattern is logically explained by theoretical provisions on the processes of delignification of raw materials. At the same time, the temperature and the consumption of alkali increase the destruction of the carbohydrate part, primarily its low-molecular fractions, which are responsible for the formation of strong hydrogen bonds between the fibers. The optimal conditions for delignification at a temperature of 160 °C can be considered the consumption of active alkali 10 % per unit. Na<sub>2</sub>O with impregnation and cooking time of 15 minutes and obtaining high yield cellulose.*

*The proposed raw materials for corn cob wrappers and technological modes of its chemical processing provide the production of fibrous semi-finished products with high strength.*

**Keywords:** corn cob wrappers, active alkali, impregnation, semi-cellulose, high-yield cellulose, fibrous semi-finished products.

### References

1. Ali, A., Wani, T. A., Wani, I. A., and Masoodi, F. A. (2016). Comparative study of the physico-chemical properties of rice and corn starches grown in Indian temperate climate, *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, no 15(1), 75-82. DOI: 10.1016/j.jssas.2014.04.002
2. Barbash, V.A., Trembus, Y.V., Nahornaia, Yu.M., Shevchenko, V.M. (2012), Corn stalk paper, *Upakovka i materialy*. no 2. pp. 22 – 25.
3. Vurasko, A.V., Mynakova, A.R., Dryker, B.N., (2010), Kinetics of oxidative-organic-solvent delignification of non-woody plant raw materials», *Khymyia rastytelnoho syria*, no 1. pp. 35 – 40.
4. Ovchynnykova, A.A., Aleksandrova, A.V., Shurai, K.N., Aleshyn, V.N. (2013), Waste from corn processing as a secondary raw material resource, *Nauchnye y nauchno-pedahohycheskye kadry ynnovatsyonnoi Rossyy*, pp. 29 – 35.
5. Cheropkina, R.I., Pankovets, S.M. (2015), The use of soda and soda semi-finished products from rapeseed in a cardboard composition, *Tekhnolohycheskyi audyt y rezervy proyzvodstva*, no 6/7(26), pp. 25 – 29.
6. Moskalova, V.E. (1981), Diagnostic signs of non-woody plant and chemical fibers, Moskalova, V.E., Briantseva, Z.E. y dr. ; pod red. Zotovoi-Spanovskoi, N.P. M.: *Lesnaia promyshlennost*, 119 p.
7. Methods of generalized assessment of technically achievable energy potential of biomass/ (2013), *Uzghodzhena Holovoiu Derzhavnoho ahentstva z enerhoefektyvnosti ta enerhozberezhennia Ukrainy*, 3 p.
8. Drahnev, S.V., Zheleznaia, T.A., Heletukha, H.H., (2016), Possibilities of harvesting corn by-products for grain for energy use in Ukraine. UAB analytical note 16, no 16.
9. Nepenyn, N.N. Nepenyn, Yu.N. (1994), Cellulose technology T. III. Cellulose cleaning, drying and bleaching. Other methods of pulp production: ucheb. posobyie dlia vuzov / 2-e yzd., pererob. M.: *Ekolohyia*.
10. Cheșcă A.M., Tofănică B.M., Puițel A.C., Nicu R., Gavrilescu D., (2018), Environmentally friendly cellulosic fibers from corn stalk / A.M. Cheșcă, B.M. Tofănică, A.C. Puițel, R. Nicu, D. Gavrilescu. *Environmental Engineering and Management Journal*. no 7 (17). P. 1765 – 1771.
11. Nishant, D., Kambli, Kartick, K., Samanta, S., Basak, S.K., Chattopadhyay, P.G., Patil, R.R., Deshmukh., (2018), Characterization of the corn husk fibre and improvement in its thermal stability by banana pseudostem sap. *Cellulose*. Volume 25, Issue 9, P. 5241 – 5257.
12. Nishant, D., Kambli, Shantanu Basak, Kartick K. Samanta, Rajendra R. Deshmukh. (2016), Extraction of Natural Cellulosic Fibers from Cornhusk and Its Physico-Chemical Properties. *Fibers and Polymers*, Volume 17, No.5, P. 687 – 694.
13. Nishant D. Kambli, V. Mageshwaran, Prashant G. Patil, Sujata Saxena, R. R. Deshmukh., (2017), Synthesis and characterization of microcrystalline cellulose powder from corn husk fibres using bio-chemical route. *Cellulose December*, Volume 24, Issue 12, P. 5355 – 5369.
14. Narendra Reddy, Yiqi Yang, (2005), Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. *Trends in Biotechnology*, Volume 23, no1, January.
15. Yvanov, Yu.S., Kuznetsov, A.H., Novozhylov, V.V., (2019), Cellulose technology. Wood preparation. Pulp cooking. Technological calculations: Ch.1, ucheb. posob. SPb.
16. TAPPI Test Methods. Atlanta, Georgia, Tappi Press, 2004.
17. Barbash, V.A., Deikun, I.M. (2014), Chemistry of vegetable polymers, Navch. posibnyk. Kyiv : Edelveis.