

A  
152

На правах рукописи



**Мертня Элеонора Викторовна**

**ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЩЕЛОЧНО-ОКИСЛИТЕЛЬНО-  
ОРГАНСОЛЬВЕНТНЫМ СПОСОБОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ОЗОНА**

Специальность 05.21.03 Технология и оборудование  
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский государственный лесотехнический университет» на кафедре химии древесины и технологии целлюлозно-бумажного производства

- Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, Вураско Алеся Валерьевна
- Научный консультант: доктор технических наук, профессор, Дриккер Борис Нутович
- Официальные оппоненты: Глухих Виктор Владимирович, доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии переработки пластических масс», ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет».
- Пен Роберт Зусьевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Целлюлозно-бумажного производства и химических волокон», ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет».
- Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Защита состоится 31 января 2013 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.281.02 при ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет».

Автореферат разослан 21 декабря 2012 года

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат технических наук, доцент



Н.В. Куцубина

### Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** В решении экологических проблем целлюлозно-бумажного производства важная роль принадлежит совершенствованию существующих способов делигнификации и созданию новых. Недостатками традиционных сульфитных и сульфатных технологий являются образование токсичных и канцерогенных веществ, большого количества загрязненных серой и хлором стоков, представляющих опасность для окружающей среды и человека. Проблемы утилизации стоков и выбросов в настоящее время не имеют исчерпывающего решения.

Анализ литературных данных позволяет утверждать, что сейчас достаточно активно ведутся работы по разработке альтернативных способов делигнификации, которые являются экологически малоопасными и позволяют получать целлюлозу с высоким выходом и свойствами, не уступающими целлюлозе, полученной традиционными способами. Примерами являются технологии с использованием органических растворителей, в частности, с перуксусной кислотой (ПУК), однако нестабильность ПУК ограничивает возможности ее применения.

Для целлюлозно-бумажного производства остро стоит вопрос расширения сырьевой базы. Решением этого вопроса может быть использование отходов сельского хозяйства, которые до сих пор не находят широкого применения. В частности, в Свердловской области одной из наиболее распространенных сельскохозяйственных культур является овес, при переработке которого образуются многотоннажные отходы в виде соломы и шелухи (400...500 т/в год), которые необходимо утилизировать желательнее с получением ценных и полезных продуктов.

Все это свидетельствует об актуальности исследований по разработке экологически безопасных технологий получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья. Для получения технической целлюлозы из такого сырья целесообразно использование двухступенчатой варки, где на первой ступени при обработке раствором щелочи удаляются минеральные компоненты и часть лигнина, что способствует разрыхлению структуры лигноуглеводного материала. На второй ступени – при окислительно-органосольвентной варке с ПУК завершается процесс делигнификации. Для интенсификации процесса удаления лигнина используется дополнительный окислитель – озон.

**Целью данной диссертационной работы** является разработка способа получения технической целлюлозы из отходов переработки недревесного растительного сырья на примере шелухи и соломы овса щелочно-окислительно-органосольвентной делигнификацией с использованием ПУК и озона, и оценка возможных областей применения полученных материалов.

В соответствии с целью работы решались следующие задачи:

- изучение химического состава и анатомического строения соломы и шелухи овса;
- изучение возможности повышения выхода и стабильности пероксидных соединений, используемых на II ступени варки целлюлозы;
- оптимизация условий проведения I и II ступеней щелочно-окислительно-органосольвентной варки;
- изучение влияния озона на проведение II ступени окислительно-органосольвентной варки;
- изучение свойств полученных волокнистых материалов и оценка возможных областей их применения.

**Основные научные положения и результаты работы, выносимые на защиту:**

- обоснование проведения делигнификации недровесного растительного сырья двухступенчатым щелочно-окислительно-органосольвентным способом в присутствии озона;
- математическая модель процесса делигнификации и оптимизация условий получения технической целлюлозы щелочно-окислительно-органосольвентным способом в присутствии озона.
- кинетика процесса делигнификации недровесного растительного сырья;
- свойства полученной технической целлюлозы и определение возможных областей ее применения.

#### **Научная новизна работы**

Показана возможность получения раствора ПУК повышенной концентрации путем взаимодействия уксусной кислоты и пероксида водорода при озонировании.

Найдены закономерности влияния факторов варки на процесс щелочно-окислительно-органосольвентной делигнификации соломы и шелухи овса в присутствии озона. Установлено, что применение озона на второй ступени окислительно-органосольвентной варки способствует стабилизации ПУК, что снижает скорость ее разложения, повышая эффективность удаления лигнина без разрушения углеводных компонентов.

Показано, что по своим свойствам полученная техническая целлюлоза может быть использована при получении карбоксиметилцеллюлозы, а также в качестве высокоэффективных сорбентов радионуклидов.

#### **Практическая значимость работы**

Разработан научно-обоснованный способ и технология получения технической целлюлозы из недровесного растительного сырья путем двухступенчатой щелочно-окислительно-органосольвентной делигнификации с применением озона. Предлагаемая технология позволяет получить техническую целлюлозу высокого качества из отходов сельскохозяйственных культур.

**Достоверность результатов исследований** обеспечивается применением в работе современных методов исследования, использованием стандартных методик анализа, удовлетворительной воспроизводимостью полученных результатов. Результаты исследований обработаны современными методами математической статистики.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты исследований докладывались и обсуждались на V, VI, VII Всероссийской научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» (Екатеринбург, 2009, 2010, 2011); на IV Всероссийской НТК по программе «У.М.Н.И.К. Научное творчество молодежи лесному комплексу» (Екатеринбург, 2010); IV Международной конференции «Физикохимия растительных полимеров» (Архангельск, 2011); V международной конференции «Фармация и общественное здоровье» (Екатеринбург, 2012); V Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2012).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 16 печатных работ, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, получены 2 патента РФ на изобретение.

**Объем и структура работы.** Диссертация включает в себя: введение, аналитический обзор, методическую и экспериментальную части, технологическую часть, выводы, список использованных литературных источников из 96 наименований. Общий объем диссертации – 153 страницы, 42 рисунка, 21 таблица и 4 приложения.

#### **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и ее практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту.

**В аналитическом обзоре** проведен анализ теоретических и экспериментальных исследований в области методов получения технической целлюлозы с использованием органических растворителей и озона; рассмотрены особенности строения и химического состава недровесного растительного сырья. На основании аналитического обзора сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

**В методической части** приведены методики приготовления и анализа варочных растворов, анализа растительного сырья и технической целлюлозы, получения технической целлюлозы щелочно-окислительно-органосольвентным способом, описаны методики получения карбоксиметилцеллюлозы и ее анализа.

**В экспериментальной части** приведены результаты исследований процесса щелочно-окислительно-органосольвентной делигнификации растительного сырья.

В качестве объектов исследования использовали шелуху и солому овса урожая 2010 г. Отбор шелухи овса осуществляли на «Кедровском крупяном заводе» г. Березовский Свердловской обл. Микроскопические исследования исходного сырья показали, что ткани состоят в основном из клеток прозенхимного характера, шелуха содержит большое количество зубчатых волокон, скрепленных друг с другом, напоминая «пазл», а солома овса имеет гладкие и узкие волокна типа либриформа. Также для соломы и шелухи овса характерно наличие большого количества сосудов.

Определение химического состава сырья показало, что шелуха овса содержит значительное количество лигнина и веществ, растворимых в горячей воде. Солома овса характеризуется меньшим количеством лигнина, экстрактивных и минеральных веществ. Высокое содержание целлюлозы в шелухе и соломе свидетельствует о целесообразности использования такого сырья для переработки. Однако содержащиеся в нем минеральные вещества могут вызывать затруднения при варке, препятствуя проникновению варочных реагентов внутрь лигноуглеводной матрицы и извлечению прочих компонентов, поэтому для получения технической целлюлозы из соломы и шелухи овса предлагается использовать двухступенчатый щелочно-окислительно-органо-растворительный способ делигнификации.

**Первая ступень варки.** В ходе работы было исследовано влияние на выход волокнистого остатка, содержание в нем лигнина и минеральных веществ основных факторов варки – продолжительности, температуры варки и расхода варочного реагента. В качестве реагента для проведения первой ступени щелочной варки использовали гидроксид натрия.

Серию опытов организовывали по плану полного трехуровневого трехфакторного эксперимента. При этом независимыми переменными факторами процесса были: продолжительность процесса ( $X_1$ ): уровни варьирования – 80, 100, 120 мин; температура процесса ( $X_2$ ): уровни варьирования – 60, 80, 100 °С, расход гидроксида натрия ( $X_3$ ): уровни варьирования – 0,3, 0,4, 0,5 г/г абсолютно-сухого сырья (а.с.с.). Выходными параметрами процесса являлись: выход волокнистого остатка ( $y_1, y_4$ ), %; массовая доля лигнина ( $y_2, y_5$ ), %; содержание минеральных компонентов ( $y_3, y_6$ ), %. После проведения расчетов были получены адекватные уравнения регрессии, описывающие ход процесса I ступени варки по отношению к выходным параметрам – выходу волокнистого остатка и содержанию в нем лигнина и минеральных веществ.

Для шелухи овса:

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

$$y_2 = 15,4 - 0,3x_1 - 0,8x_2 - 1,4x_3 + 0,9x_3^2 + 2x_2^2 + 0,3x_2x_3; (R^2 = 94,6)$$

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

Для соломы овса:

$$y_4 = 85 - 1,2x_1 - 4,5x_2 - 2,5x_3; (R^2 = 93,7)$$

$$y_5 = 16 - 0,2x_2 - 0,5x_3 + 0,8x_2^2 + 0,5x_3^2 - 0,25x_2x_3; (R^2 = 94,6)$$

$$y_6 = 0,05 - 0,01x_2 - 0,02x_3 + 0,01x_1^2 + 0,01x_2^2 + 0,01x_3^2 + 0,01x_2x_3; (R^2 = 98,1).$$

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

На основе полученных математических моделей методом Ньютона проведен расчет оптимальных условий проведения I ступени варки (таблица 1). В качестве критерия оптимальности использовали целевую функцию  $y_2 (y_5)$ , для которой проводили поиск минимального значения при выполнении условий:  $y_1 (y_4) \geq 80$  %,  $y_3 (y_6) \geq 0,05$  %. Ограничения на влияющие факторы:  $80 \text{ мин} \leq X_1 \leq 120 \text{ мин}$ ;  $60 \text{ }^\circ\text{C} \leq X_2 \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $0,3 \text{ г/г} \leq X_3 \leq 0,5 \text{ г/г}$ .

При рассчитанных условиях были получены образцы волокнистого остатка (таблица 2).

Таблица 1 – Оптимальные условия проведения I ступени варки шелухи и соломы овса

Факторы	Значения факторов	
	шелуха овса	солома овса
Продолжительность варки, мин	91	90
Температура варки, °С	78	77
Расход NaOH, г/г	0,40	0,39

Таблица 2 – Результаты проведения I ступени варки при рассчитанных оптимальных условиях

Параметры	Значения параметров*	
	шелуха овса	солома овса
Выход волокнистого остатка, %	84,5	85,5
Массовая доля лигнина, %	15,0	16,1
Зольность, %	0,05	0,05

\* отклонение экспериментальных значений от рассчитанных не более 5 %

Полученный при оптимальных условиях I ступени варки волокнистый остаток далее использовался для проведения II ступени варки.

**Вторая ступень варки.** Варки проводили композицией, содержащей перуксусную, уксусную кислоты. Для увеличения концентрации ПУК и повышения эффективности содержащей ее композиции при делигнификации процесс получения ПУК проводили при озонировании. Исследование влияния расхода озона на повышение концентрации ПУК показало, что использование озона с расходом 0,1...0,4 моль/моль уксусной кислоты повышают выход ПУК на 5...26 %. Увеличение концентрации ПУК, по нашему мнению, обусловлено окислительными свойствами озона, смещением равновесия в сторону образования продуктов реакции. Наилучшие показатели увеличения выхода ПУК наблюдаются при расходе озона 0,3 моль/моль. Полученный таким образом раствор ПУК использовали для проведения варки.

Процесс удаления лигнина на II ступени изучали в зависимости от трех переменных факторов: продолжительности и температуры варки, рас-

хода ПУК. Составлены трехуровневые трехфакторные эксперименты, переменные факторы варьировались в следующих пределах: продолжительность варки ( $X_1$ ) – 90...180 мин, температура варки ( $X_2$ ) – 80...100 °С, расход ПУК ( $X_3$ ) – 0,3...0,5 г/г. Расход озона для проведения варки постоянный – 0,1 г/г а.с.с. Для сравнения проводили контрольные варки – в тех же условиях, но без озона. Аналогично I ступени варки были получены адекватные уравнения регрессии, описывающие ход процесса II ступени варки по отношению к выходным параметрам – выходу технической целлюлозы  $y_7$  ( $y_9, y_{11}, y_{13}$ ) и содержанию в ней лигнина  $y_8$  ( $y_{10}, y_{12}, y_{14}$ ).

#### Для шелухи овса:

##### Варка с озоном

$$y_7 = 72,3 - 3,5x_1 - 4,4x_2 - 4,7x_3; (R^2 = 93,2)$$

$$y_8 = 5,3 - 2,4x_1 - 0,2x_2 - 1,1x_3 + 1,2x_2^2 + 1,3x_3^2 + 0,4x_1x_2; (R^2 = 90,7)$$

##### Контрольная варка (без озона)

$$y_9 = 73,3 + 3,4x_1 - 4,6x_2 - 4,6x_3; (R^2 = 93,6)$$

$$y_{10} = 6,9 - 2,1x_1 - 0,2x_2 - 1,1x_3 + 0,5x_1^2 + x_2^2 + 0,8x_3^2 + 0,2x_1x_2; (R^2 = 92,5)$$

#### Для соломы овса

##### Варка с озоном

$$y_{11} = 61,7 - 4x_1 - 3,4x_2 - 4,5x_3; (R^2 = 94,7)$$

$$y_{12} = 4,6 - 0,6x_1 - 0,3x_2 - 0,7x_3 + 0,3x_1^2 + 0,8x_2^2 + 0,4x_3^2; (R^2 = 94,5)$$

##### Контрольная варка (без озона)

$$y_{13} = 62,9 - 4,3x_1 - 3,3x_2 - 4,5x_3; (R^2 = 95,3)$$

$$y_{14} = 5,7 - 0,5x_1 - 0,2x_2 - 0,6x_3 + 0,4x_1^2 + 0,6x_2^2 + 0,4x_3^2; (R^2 = 92,8)$$

На основе полученных математических моделей методом Ньютона рассчитаны оптимальные условия проведения II ступени варки (таблица 3). В качестве критерия оптимальности использовали целевую функцию  $y_8$  ( $y_{10}, y_{12}, y_{14}$ ), для которой проводили поиск минимального значения при выполнении условия:  $y_7$  ( $y_9, y_{11}, y_{13}$ )  $\geq 60$  %. Ограничения на влияющие факторы: 90 мин  $\leq X_1 \leq 180$  мин; 80 °С  $\leq X_2 \leq 100$  °С; 0,3 г/г  $\leq X_3 \leq 0,5$  г/г. В таблице 4 представлены результаты проведения II ступени варки при рассчитанных оптимальных условиях.

Таблица 3 – Оптимальные условия проведения II ступени варки шелухи и соломы овса

Факторы	Значения факторов			
	варка с озоном		контрольная варка	
	шелуха овса	солома овса	шелуха овса	солома овса
Продолжительность варки, мин	174	136	174	136
Температура варки, °С	91	88	91	88
Расход ПУК, г/г	0,40	0,40	0,40	0,40

Таблица 4 – Результаты проведения II ступени варки шелухи и соломы овса при рассчитанных оптимальных условиях

Параметры	Значения параметров*			
	шелуха овса		солома овса	
	варка с озоном	контрольная варка	варка с озоном	контрольная варка
Выход технической целлюлозы, %	70,0	70,0	62,8	63,0
Массовая доля лигнина, %	3,1	5,6	4,2	5,6

\* отклонение экспериментальных значений от рассчитанных не более 5 %

Из данных таблиц 3, 4 видно, что при прочих равных условиях в присутствии озона содержание остаточного лигнина в технической целлюлозе ниже в 1,5 раза.

С целью определения причин, способствующих снижению содержания лигнина в технической целлюлозе, для II ступени варки при определенных оптимальных условиях была исследована кинетика процесса. При исследовании кинетики контролировали изменение концентрации основных варочных реагентов (ПУК и пероксида водорода) в течение всего процесса. Зависимость изменения концентрации ПУК и пероксида водорода от продолжительности окислительно-органосольвентной варки соломы и шелухи овса в присутствии озона представлены на рисунках 1, 2. Контрольную варку проводили без озона.

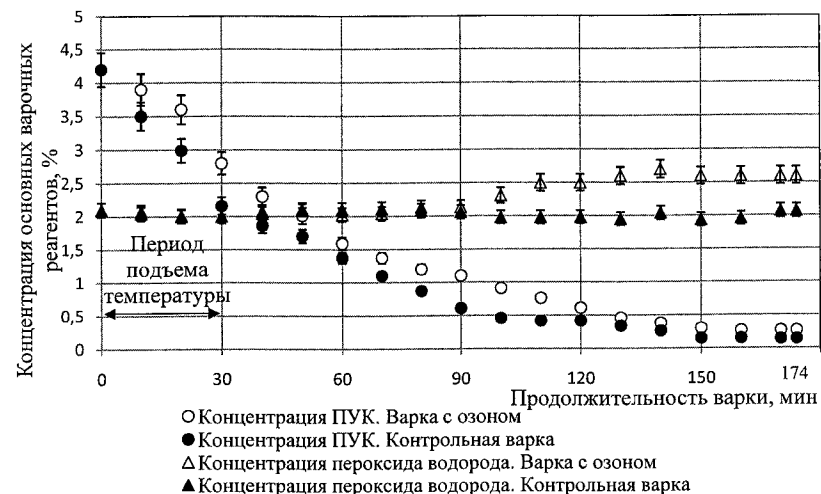


Рисунок 1 – Зависимость изменения концентрации ПУК и пероксида водорода от продолжительности II ступени варки шелухи овса

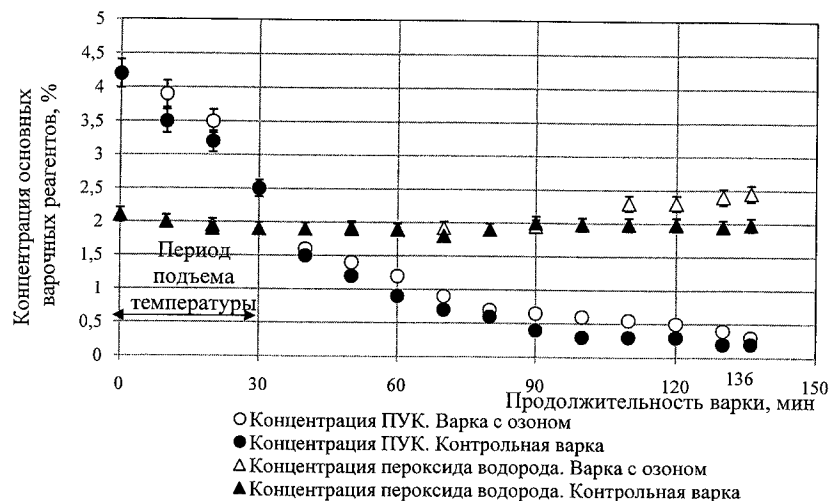


Рисунок 2 – Зависимость изменения концентрации ПУК и пероксида водорода от продолжительности II ступени варки соломы овса

Из рисунков 1, 2 видно, в процессе варки практически изменяется концентрация только ПУК, это свидетельствует о том, что она является основным делигнифицирующим агентом. Снижение концентрации ПУК в первые 30 мин процесса варки, по-нашему мнению, связано с проникновением раствора внутрь лигноуглеводного материала и ее сорбированием на поверхности, а также частичным термическим разложением.

Процесс расходования ПУК и удаления лигнина описывается уравнением формальной кинетики I порядка. Константы скорости реакции разложения ПУК: для шелухи овса – при варке с озоном константа скорости составила  $(3,1 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ , при контрольной варке –  $(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ ; для соломы овса – при варке с озоном –  $(2,9 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ , при контрольной варке –  $(3,2 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ . Очевидно, что снижение скорости разложения ПУК в присутствии озона свидетельствует о том, что он в процессе варки выполняет роль стабилизатора пероксидных соединений.

Косвенным признаком влияния озона на стабильность пероксидных соединений является и то, что при варке в присутствии озона на 30...40 % увеличивается концентрация пероксида водорода, что может быть связано с тем, что в присутствии озона происходит накопление пероксида в результате взаимодействия с органическими веществами, образующимися в процессе варки.

Также было исследовано влияние озона на выход технической целлюлозы и удаление лигнина на протяжении всего процесса варки. При низком расходе озон не оказывает отрицательного влияния на выход тех-

нической целлюлозы (рисунок 3), но заметно снижает количество удаленного лигнина (рисунок 4). Константы скорости удаления лигнина при варке в присутствии озона и без него, практически равны: для шелухи овса –  $(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  и  $(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ , соответственно; для соломы овса –  $(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  и  $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ . Однако, при равной скорости делигнификации количество удаленного лигнина в присутствии озона в 1,5 раза больше, чем при варке без озона, это связано с тем, что в присутствии озона содержание лигнина снижается уже на стадии подъема температуры (первые 30 мин).

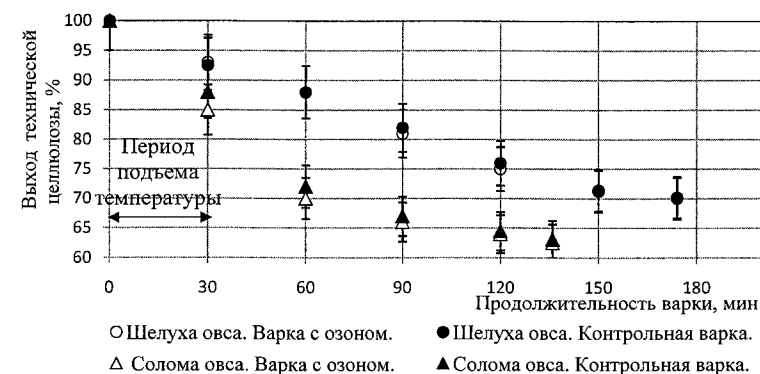


Рисунок 3 – Зависимость выхода технической целлюлозы от продолжительности II ступени варки

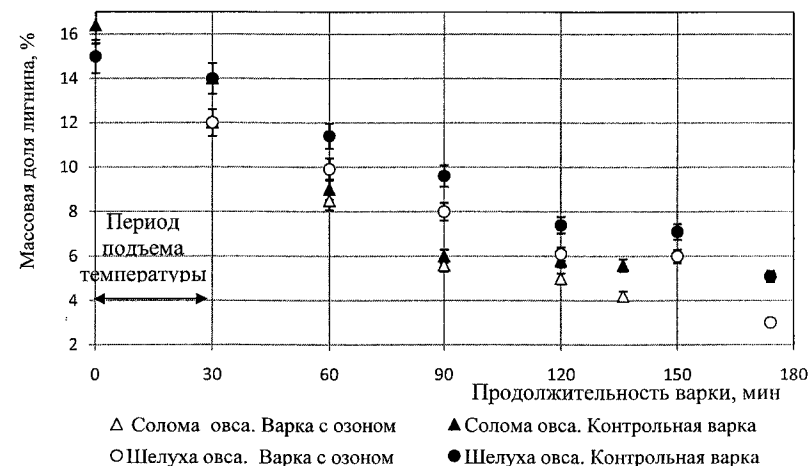


Рисунок 4 – Зависимость содержания лигнина в технической целлюлозе от продолжительности II ступени варки

Для полученной целлюлозы определены были также физико-химические показатели, представленные в таблице 5.

Таблица 5 – Физико-химические показатели полученной технической целлюлозы

Показатели	Целлюлоза	
	шелухи овса	соломы овса
Общий выход целлюлозы (после I, II ступеней варки), %	58,8 ± 0,2	53,7 ± 0,2
Массовая доля лигнина, %	3,1 ± 0,1	4,2 ± 0,1
α-целлюлоза, %	71 ± 0,2	69 ± 0,2
Экстрактивные вещества, растворимые в органических растворителях, %	0,77 ± 0,05	0,65 ± 0,05
Степень полимеризации ГОСТ 9105	1150 ± 50	1350 ± 50
Содержание карбоксильных групп, %	0,43 ± 0,05	0,42 ± 0,05
Сорбционная способность по йоду, мг/г	63,0 ± 0,2	50,5 ± 0,2
Капиллярная впитываемость воды, мм	38 ± 0,5	13 ± 0,5
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м <sup>2</sup>	247 ± 5	151 ± 5
Белизна, %	94,0 ± 0,2	93,0 ± 0,2
Реверсия белизны	0,32 ± 0,05	0,41 ± 0,05

Из таблицы 5 видно, что полученная техническая целлюлоза из соломы и шелухи овса обладает высокими показателями сорбционной, впитывающей способности. Высокая степень белизны полученной целлюлозы (до 94 %) и низкая реверсия (0,31...0,41) после варки позволяет использовать ее в дальнейшей переработке без дополнительной отбели. Очевидным достоинством полученной технической целлюлозы из шелухи и соломы овса является то, что она выделены из растительного сырья экологически безопасным способом, и может использоваться для получения материалов пищевой и фармацевтической промышленности, в частности, карбоксиметилцеллюлозы.

Карбоксиметилирование технической целлюлозы из шелухи и соломы овса проводили по традиционной методике путем обработки щелочной целлюлозы монохлоруксусной кислотой в среде этилового спирта. Свойства полученной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) в сравнении с промышленным образцом Na-КМЦ из хлопка представлены в таблице 6.

Из таблицы 6 видно, что полученные образцы Na-КМЦ по своим характеристикам не уступают традиционным видам Na-КМЦ, обладают высокой степенью замещения, практически на 100 % растворяется в воде.

Таблица 6 – Свойства Na-КМЦ из соломы и шелухи овса

Показатели	Na-КМЦ, полученная из целлюлозы		
	шелухи овса	соломы овса	хлопка «Камцелл-400»
Массовая доля основного вещества Na-КМЦ в продукте, %	80	85	65
Степень замещения по карбоксиметильным группам	80	88	75...90
Степень полимеризации	390	390	350...500
Растворимость в воде, %	97	99	97
pH 2 %-го водного раствора	7,2	7,5	6,5...11

Также исследовалась возможность использования целлюлозы из шелухи и соломы овса в качестве сорбентов радионуклидов. Исследования проводились на водопроводной воде, меченной радионуклидами цезия ( $Cs^{137}$ ). Для повышения селективности целлюлозы по отношению к цезию проводили модифицирование целлюлозы с получением смешанных ферроцианидов. В таблице 7 приведены сорбционные характеристики – степень извлечения и коэффициенты распределения цезия из водопроводной воды полученными образцами в сравнении с угольными сорбентами.

Таблица 7 – Сорбционные характеристики целлюлозы из соломы и шелухи овса по отношению к радионуклидам цезия

Характеристика	Ферроцианид никеля-калия на основе целлюлозы		Уголь древесный активированный	Уголь древесный окисленный
	шелухи овса	соломы овса		
Степень извлечения, %	83,9	91,0	41,5	77,5
Коэффициент распределения, мл /г	$0,5 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	$1,5 \times 10^2$	$0,4 \times 10^4$

Из таблицы видно, что целлюлоза из соломы и овса по сорбционным характеристикам превосходит сорбенты на основе угля. Это может быть связано с наличием сосудов, обуславливающих высокую впитывающую способность, а также большим количеством функциональных групп (-OH, -COOH).

В технологической части приведена принципиальная технологическая схема получения технической целлюлозы по предложенному щелочно-окислительно-органо-солевому способу с применением озона, а также расчет материального баланса процесса.

Ориентировочный расчет затрат на получение технической целлюлозы по предложенному способу показал, что себестоимость 1 т целлюлозы из соломы овса составляет 35,6 тыс. руб, из шелухи овса – 33,4 тыс. руб., цена реализации продукции – 45 тыс. руб./т. Для сравнения стоимость 1 т окисленного древесного угля, используемого в качестве сорбента – 90...120 тыс. руб; стоимость 1 т хлопковой целлюлозы, традиционно применяемой для получения Na-КМЦ – 40...60 тыс. руб.

### Выводы

1. Установлена возможность получения раствора перуксусной кислоты повышенной концентрации путем озонирования смеси уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии серной кислоты.
2. Методом математического планирования эксперимента и статистической обработки исследованы и установлены закономерности влияния факторов варки на процесс щелочно-окислительно-органосольвентной делигнификации соломы и шелухи овса.
3. Проведена оптимизация условий проведения варки и получена техническая целлюлоза из шелухи и соломы овса с выходом 58,8 % для шелухи овса (массовая доля лигнина – 3,1 %) и 53,7 % для соломы овса (массовая доля лигнина – 4,2 %).
4. Установлено, что озон на второй ступени – окислительно-органосольвентной варки:
  - способствует снижению массовой доли лигнина в 1,5 раза при равном выходе технической целлюлозы по сравнению с контрольной варкой за счет интенсификации удаления лигнина в период подъема температуры;
  - выполняет роль стабилизатора пероксидных соединений, что способствует снижению скорости разложения перуксусной кислоты на 30 % и увеличению концентрации пероксида водорода на 30...40 %;
  - совместное использование перуксусной кислоты, пероксида водорода и озона способствует удалению и стойкому обесцвечиванию оставшегося лигнина, что подтверждается высокой белизной (93...94 %) и низкой реверсией (0,3...0,4).
5. Показано, что полученная из соломы и шелухи овса техническая целлюлоза обладает высокими показателями сорбционной способности (до 63 мг I<sub>2</sub>/г целлюлозы), белизны (до 94 %). Это позволяет рекомендовать ее к использованию в качестве сырья для получения карбоксиметилцеллюлозы, а также эффективных сорбентов радионуклидов для очистки воды.

### Основные положения диссертации изложены в работах:

*Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. Вураско, А.В. Ресурсосберегающая переработка отходов крупяных и злаковых культур в целях получения технической целлюлозы / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Минакова, Э.В. Мертин // Лесной журнал. – 2010. – № 5. – С. 106 – 114.

2. Вураско, А.В. Получение и применение полимеров из недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин, В.П. Сиваков, А.Ф. Никифоров, Т.И. Маслакова, Е.И. Близнякова // Вестник КГТУ. – 2012. – № 6. – С. 128 – 132.

3. Вураско, А.В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органосольвентным способом / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин, Г.В. Астратова // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11, ч. 3. – С. 586 – 592.

### Патенты

4. Пат. 2425030 Российская Федерация МПК С07С407/00. Способ получения раствора пероксисислот для делигнификации и отбеливания [Текст] / Вураско А.В.; заявитель Урал. гос. лесотехн. ун-т; патентообладатель Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Минакова А.Р., Мертин Э.В. – № 2010104604/04; заявл. 09.02.2010; опубл. 27.07.2011. Бюл. № 21 – 5 с.

5. Пат. 2418122 Российская Федерация МПК С07С407/00. Способ получения целлюлозы из соломы риса [Текст] / Вураско А.В.; заявитель Урал. гос. лесотехн. ун-т; патентообладатель Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р., Мертин Э.В., Чистякова К.Н. – № 2010118642/12; заявл. 07.05.2010; опубл. 10.05.2011. Бюл. № 13 – 5 с.

### Материалы и тезисы докладов

6. Мертин, Э.В. Энерго- и ресурсосберегающая технология производства целлюлозы из однолетних растений / Э.В. Мертин, А.Р. Минакова, Б.Н. Дрикер // Безопасность биосферы. Сборник тезисов докладов Международного молодежного научного симпозиума «Безопасность биосферы – 2009». – Екатеринбург. – 2009. – С. 85.

7. Вураско, А.В. Получение и перспективы применения целлюлозы из шелухи овса / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Минакова, Э.В. Мертин // Материалы IV Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». – Барнаул. – 2009. – С. 24 – 25.

8. Вураско, А.В. Технология химической переработки соломы и шелухи крупяных злаков с целью продуктов парфюмерного и медицинского назначения / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Минакова, А.Ф. Максимов, Э.В. Мертин // Материалы межвузовской научно-практической конференции «Роль вузовской науки и образования в реализации программы «Уральская деревня». – Екатеринбург. – 2010. – С. 130 – 137.

9. Чистякова, К.Н. Исследование молекулярно-массового распределения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы из целлюлозы шелухи риса / К.Н. Чистякова, Э.В. Мертин, А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов. – Екатеринбург. – 2010. – С. 252 – 255.



10. **Мертин, Э.В.** Получение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы из технической целлюлозы шелухи риса / Э.В. Мертин, А.В. Вураско, А.В. Душкин, Б.Н. Дрикер, А.Р. Минакова // Сборник статей по материалам научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения». – Красноярск. – 2010. – С. 285 – 291.

11. Вураско, А.В. Целлюлоза из недревесного растительного сырья – перспективы применения / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Минакова, **Э.В. Мертин**, К.Н. Чистякова // Тезисы докладов конференции «Химия и полная переработка биомассы леса». – Санкт – Петербург. – 2010. – С. 22.

12. Вураско, А.В. Разработка сорбционного материала на основе технической целлюлозы однолетних растений / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, И.Г. Первова, А.Р. Минакова, **Э.В. Мертин** // Материалы четвертой международной научно-практической интернет – конференции «Леса России в XXI веке». – Санкт – Петербург. – 2010. – С.150 – 153.

13. **Мертин, Э.В.** Влияние озона на процесс окислительно-органосольвентной делигнификации недревесного растительного сырья / Э.В. Мертин, А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Минакова // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. Материалы VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов. – Екатеринбург. – 2012. – С. 202 – 204.

14. Вураско, А.В. Применение щелочно-окислительно-органосольвентной варки для делигнификации недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, **Э.В. Мертин**, А.Р. Минакова, Е.И. Близнякова // Материалы V Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». – Барнаул. – 2012. – С. 69 – 71.

15. Вураско, А.В. Получение сорбционных материалов из целлюлозы однолетних растений / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, **Э.В. Мертин**, А.Р. Минакова, Е.И. Близнякова // Материалы V Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». – Барнаул. – 2012. – С. 357 – 359.

16. Вураско, А.В. Получение пищевых волокон из шелухи и соломы риса и овса / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, **Э.В. Мертин**, А.Р. Минакова, Е.И. Близнякова // Материалы конференции «Фармация и общественное здоровье». – Екатеринбург. – 2012. – С. 118 – 120.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах с подписью, заверенной гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Ученному секретарю диссертационного совета Кузубиной Н.В. Факс: (343) 262-96-38. E-mail: [bsovet@usfeu.ru](mailto:bsovet@usfeu.ru)

Подписано в печать 12.12.2012 г. Объем 1,0 п.л. Тираж 100. Заказ № 891  
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.  
Уральский государственный лесотехнический университет.  
Отдел оперативной полиграфии.

A-1425