

A
С 37

На правах рукописи

Симонова Елена Игоревна

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА
СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

17. Vurasko, A.V. Getting the sorption materials from the cellulose of annual plants / A.V. Vurasko, E.I. Frolova (Simonova) // III Международная конференция по химии и химической технологии, г. Ереван, 2013. - С. 396-398.
18. Вураско, А.В. «Зеленые технологии» для очистки радиоактивно-загрязненных вод / А.В. Вураско, Т.И. Чайкина, А.Ф. Никифоров А.В. Воронина, Е.И., Е.И. Фролова (Симонова) // Материалы XII Международного научно-познавательного симпозиума и выставки «Чистая вода России», г. Екатеринбург, 2013 г. - С. 392-394.
19. Фролова (Симонова), Е.И. Повышение сорбционных свойств технической целлюлозы из недровесного растительного сырья / Е.И. Фролова (Симонова), А.В. Вураско // Материалы II Всероссийской отраслевой научно-практической конференции «Перспективы развития техники и технологий в ЦБП», г. Пермь, 28 февраля 2014. - С. 37-41.
20. Фролова (Симонова), Е.И. Изучение способов модификации технической целлюлозы из недровесного растительного сырья для получения твердофазных матриц / Е.И. Фролова (Симонова), А.В. Вураско // Материалы VI Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 22-24 апреля 2014. - С. 334-335.
21. Желновач, А.В. Сорбционно-аналитические свойства бумаги на основе растительных отходов сельского хозяйства / А.В. Желновач, А.М. Прожерина, П.А. Маслаков, И.Г. Перова, Т.И. Маслакова, А.В. Вураско, Е.И. Фролова (Симонова) // Материалы VI Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 22-24 апреля 2014. - С. 378-379.
22. Шаповалова, И.О. Получение и свойства технической целлюлозы из рисовой шелухи, полученной в лабораторной реакторной системе LR-2.ST / И.О. Шаповалова, Е.И. Симонова, А.О. Циликора, А.В. Вураско // Fundamental science and technology - promising developments X: Proceedings of the Conference. North Charleston, 12-13.12.2016, Vol. 1 – North Charleston, SC, USA: Create Space, 2016. – P. 105-107.
23. Маслакова, Т.И. Исследование новых целлюлозосодержащих тест-систем для определения металлов / Т.И. Маслакова, И.Г. Перова, А.В. Желновач, П.А. Маслаков, Е.И. Симонова, А.В. Вураско // Материалы Всероссийской конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий», г. Москва, 9-10 ноября 2016. - С.112-115.
24. Циликора, А.О. Оценка свойств технической целлюлозы из рисовой шелухи, полученной в лабораторной реакторной системе LR-2.ST / А.О. Циликора, И.О. Шаповалова, Е.И. Симонова, А.В. Вураско // Материалы XIII международной научно-технической конференции студентов и аспирантов и конкурса «УМНИК» г. Екатеринбург, 2017. - С. 412-414.
25. Циликора, А.О. Получение сорбционных материалов на основе технической целлюлозы из недровесного растительного сырья / А.О. Циликора, Е.И. Симонова, А.В. Вураско, И.О. Шаповалова, И.Г. Перова, Т.И. Маслакова // Материалы V Всероссийской отраслевой научно-практической конференции «Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной промышленности», Пермь, 24-25 марта 2017. – С. 143-150.
26. Вураско, А.В. Ресурсосберегающая технология получения технической целлюлозы из недровесного растительного сырья и области ее применения / А.В. Вураско, Е.И. Симонова, И.Г. Перова, А.Р. Минакова // Вестник Пермского национально исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. -2018. - № 2 (30). С.- 21-32.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения, просим направлять по адресу: 620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Ученому секретарю диссертационного совета Д 212.281.02, e-mail: d21228102@yandex.ru

Подписано в печать 20.08.2018

Объем 1,0 авт.л.

Тираж 100 экз.

Заказ № 446

Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37
Отдел оперативной полиграфии

Екатеринбург 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (ФГБОУ ВО УГЛТУ)

Научный руководитель: **Вураско Алеся Валерьевна**
доктор технических наук, доцент,
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет»

Официальные оппоненты: **Пен Роберт Зусевич**
доктор технических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва»

Пономарев Дмитрий Андреевич
доктор химических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет им М.В. Ломоносова» (ФГАОУ ВО САФУ)

Ведущая организация:

Защита состоится «17» октября 2018 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.281.02 при ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37, ауд. 401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» www.usfeu.ru

A-1843

Автореферат разослан « _____ » _____ 2018 г.

Научная библиотека
УГЛТУ
г. Екатеринбург

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, доцент

Шишкина Елена Евгеньевна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Техническая целлюлоза из древесины является известным сорбционным материалом, однако применяемые способы ее получения загрязняют окружающую среду токсичными соединениями. Использование недревесного растительного сырья взамен древесины позволит не только сэкономить древесину, но и получить целлюлозный материал с отличными от древесной целлюлозы свойствами. Делигнификация недревесного растительного сырья традиционными способами затруднена сложностями регенерации щелочных растворов из-за накопления в них минеральных компонентов растительного сырья. Современные исследования направлены на получение целлюлозы экологически малоопасными способами. К таким способам относится окислительно-органо-растворительный способ делигнификации. Его достоинствами являются проведение делигнификации недревесного растительного сырья при температурах ниже 100 °С, при атмосферном давлении, применение нетоксичных реагентов, возможность получения целлюлозы с высокой белизной. Промышленной реализации способа препятствуют нерешенные задачи регенерации отработанных варочных растворов.

В настоящее время большое внимание уделяют получению доступных сорбентов на основе природных материалов, функциональные группы которых способны удерживать реагенты на поверхности для визуально-колористического определения содержания ионов металлов в водах различной природы. Полученная традиционным способом техническая целлюлоза из древесины не обладает требуемым комплексом свойств для получения эффективных сорбционных материалов, в то время как целлюлоза из недревесного растительного сырья имеет более низкую степень кристалличности, содержит достаточное количество гемиллюлоз, легче делигнифицируется и отбеливается, сырье для получения ежегодно воспроизводимо. Эти качества важны при разработке сорбционных материалов обнаружения и/или извлечения тяжелых металлов и радионуклидов, содержащихся в природных и сточных водах.

Степень разработанности темы. В 70 - 90-х годах XX века теоретические основы и практические аспекты органо-растворительных способов делигнификации были заложены такими исследователями, как Буров А.В., Зильберглейт М.А. Среди современных исследователей можно выделить Пена Р.З., Полотова А.А., Кузнецова Б.Н., Вураско А.В., Дрикера Б.Н., Минакову А.Р. Отдельные вопросы разработки тест-средств на основе технической целлюлозы исследованы учеными различных стран. Значительный вклад в изучение сорбционных свойств материалов на растительной основе внесли ученые отечественные (Островская В.М., Амелин В.Г., Никифорова Т.Е., Никифоров А.Ф., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунов И.Н.) и зарубежные (Aydin H., Kumar U., Ogiwara Y., Kubota H., Jng L., Min Y.). Однако до настоящего времени не сформулированы требования, которыми должны обладать сорбционные материалы для извлечения радионуклидов и для разработки тест-средств. Не разработаны способы получения эффективных сорбционных материалов из недревесного растительного сырья окислительно-органо-растворительным способом.

Цель и задачи работы. Цель – разработка ресурсосберегающего метода получения целлюлозосодержащих сорбционных материалов из недревесного растительного сырья окислительно-органо-со-лю-вентной делигнификацией и оценка областей их применения.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- исследование влияния сырья на свойства получаемой технической целлюлозы, влияния способов модификации технической целлюлозы на сорбционные свойства, влияния композиций различных видов технической целлюлозы на сорбционные и физические и химические свойства сорбционного материала;
- совершенствование технологии получения целлюлозы окислительно-органо-со-лю-вентным способом из недревесного растительного сырья путем рекуперации отработанного варочного раствора;
- обоснование требований к целлюлозосодержащим сорбционным материалам для извлечения радионуклидов и для получения твердофазных матриц при разработке тест-средств;
- изучение сорбции радионуклидов из модельных водных сред целлюлозосодержащими сорбционными материалами;
- исследование процессов получения твердофазных матриц, иммобилизации формазанов на них, а также применения твердофазных матриц в качестве тест-средств при визуальном колористическом определении ионов тяжелых металлов в водных средах.

Научная новизна работы:

- впервые показана возможность применения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья, полученной окислительно-органо-со-лю-вентным способом, в качестве сорбционных материалов для извлечения радионуклидов и твердофазных матриц для тест-средств;
- определено влияние минерального компонента технической целлюлозы, сохраненного при окислительно-органо-со-лю-вентной делигнификации, на ее сорбционные свойства;
- установлено, что SiO_2 , входящий в состав минерального компонента технической целлюлозы из шелухи риса, находится в аморфном состоянии;
- показано, что для исследованного сырья щелочная обработка и окислительно-органо-со-лю-вентная делигнификация в большинстве случаев приводят к снижению концентрации солей металлов, накопленных в вегетационный период в технической целлюлозе. Исключения составляют железо и свинец, которые в процессе обработки накапливаются в 1,1...2,1 и в 1,3...22,9 раза соответственно;
- установлено наличие эффекта синергизма при получении композиционных сорбционных материалов для сорбционных и адсорбционных свойств из технической целлюлозы соломы риса.

Теоретическая значимость работы состоит в получении:

- закономерностей влияния на основные показатели технической целлюлозы (выход, содержание остаточного лигнина, белизна) количества циклов окислительно-органо-со-лю-вентной варки с рекуперацией отработанного варочного раствора;

- закономерностей влияния на свойства волокнистого материала основных технологических факторов при щелочной обработке растительного сырья.

Практическая значимость заключается:

- в создании и апробации алгоритма оптимизационного расчета щелочной обработки соломы риса;
- в усовершенствовании технологической схемы получения технической целлюлозы окислительно-органо-со-лю-вентным способом из недревесного растительного сырья с рекуперацией отработанного варочного раствора;
- в разработке и апробации тест-средств в ООО НПФ «ЭКО-ПРОЕКТ» (акт апробации прилагается), во внедрении результатов научных исследований в учебный процесс (справка прилагается).

Методология и методы исследований. В работе использовались современные методы исследования характеристик и свойств исходных материалов для получения технической целлюлозы (солома и шелуха риса, солома овса) и свойств технической целлюлозы, как основы сорбционного материала. Для анализа применялись разрушающие и неразрушающие методы исследования.

Достоверность результатов и выводов. Достоверность результатов и выводов по диссертации базируется на теоретической проработке темы и объективном выборе направления исследования, на применении современных методов, методик, поверенных приборов и оборудования, на использовании стандартных методов проведения эксперимента с обработкой данных методами математической статистики, использовании аккредитованных лабораторий.

Личный вклад. Автором обоснованы постановка и решение теоретических, методических, экспериментальных и прикладных задач по разработке и получению сорбционных материалов на основе технической целлюлозы из недревесного растительного сырья, получению из этих сорбционных материалов твердофазных матриц. Выполнены экспериментальные исследования, обработаны результаты и объяснены полученные данные, сформулированы положения научной новизны, практической значимости и общие выводы. Автор организовывал и участвовал в апробации полученных тест-средств в ООО НПФ «ЭКО-ПРОЕКТ». Автору принадлежат основные идеи опубликованных в соавторстве и использованных в диссертации работ.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- усовершенствованный способ получения целлюлозы окислительно-органо-со-лю-вентным способом из недревесного растительного сырья с рекуперацией отработанного варочного раствора;
- требования, в виде перечня показателей, к целлюлозосодержащим сорбционным материалам, применяемым в качестве твердофазных матриц при получении тест-средств и для извлечения радионуклидов;
- экспериментальные данные о влиянии состава композиции из технических целлюлоз с различной степенью помола на сорбционные и физико-химические свойства сорбционного материала;
- экспериментальные данные о процессах сорбции радионуклидов из модельных водных сред полученными целлюлозосодержащими сорбционными материалами;

- алгоритм разработки тест-средств путем иммобилизации на твердофазных матрицах формазанов и данные проверки их действия на модельных растворах ионов металлов различной природы; апробация полученных тест-средств в ООО НПФ «ЭКО-ПРОЕКТ».

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и получили положительную оценку на IX Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов и конкурса «УМНИК» (24-25 марта, Екатеринбург, 2013); XII Международном научно-практическом симпозиуме и выставке «Чистая вода России» (14-16 мая, Екатеринбург, 2013); II, V и VI Всероссийских отраслевых научно-практических конференциях «Перспективы развития техники и технологий в ЦБП» (28 февраля Пермь, 2014; 24-25 марта, Пермь, 2017; 23-24 марта, Екатеринбург, 2018); VI Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (22-24 апреля Барнаул, 2014); X Международной научно-технической конференции «Лесотехнические университеты в реализации концепции возрождения инженерного образования: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» (18-19 мая, Екатеринбург, 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 26 печатных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, аналитического обзора, методической, экспериментальной, технологической частей, выводов, списка используемой литературы, включающего 295 наименований, приложений. Работа изложена на 169 страницах, содержит 21 таблицу и 48 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель работы, задачи исследований и положения, выносимые на защиту.

В первой главе обоснованы преимущества применения, ежегодно возобновляемого недревесного растительного сырья, в частности соломы овса и риса, шелухи риса, для получения технической целлюлозы окислительно-органосольвентным способом и сорбционных материалов на их основе. Дана критическая оценка применяемых способов регенерации отработанных варочных растворов при органосольвентных способах варки. Выполнен анализ информации по проблеме получения целлюлозосодержащих сорбционных материалов и твердофазных матриц на их основе для разработки тест-средств экспресс-анализа сточных и природных вод. Обоснован перечень показателей, необходимых для определения свойств целлюлозосодержащих сорбционных материалов для сорбции радионуклидов, и сорбционных материалов, применяемых в качестве твердофазных матриц при разработке тест-средств.

Во второй главе излагаются типовые методики анализа исходного сырья, технической целлюлозы, сорбционных материалов и твердофазных матриц, методики проведения щелочной обработки и окислительно-органосольвентных варок, методики приготовления и анализа равновесной перуксусной кислоты

(рПУК), анализа отработанных варочных растворов.

Третья глава состоит из трех разделов.

В первом разделе изложены результаты исследований по получению технической целлюлозы окислительно-органосольвентным способом из исследуемых видов сырья с обоснованными к сорбционному целлюлозосодержащим материалам требованиями. На первом этапе эксперимента исследовано влияние технологических факторов на свойства технической целлюлозы. В работе использовано сырье со следующим компонентным составом (таблица 1).

Таблица 1. Компонентный состав растительного сырья

Содержание компонентов, % от абсолютно сухого сырья (а.с.с.)	Солома		Шелуха риса
	риса	овса	
Целлюлоза Кюршнера-Хоффера	43,6±1,0	47,0±1,0	38,6±1,0
Лигнин	22,3±0,2	18,0±0,2	31,3±0,2
Вещества, растворимые в хлористом метиле	5,1±0,5	2,3±0,5	2,0±0,5
в воде	3,7±0,5	4,0±0,5	11,0±0,5
Минеральные вещества	13,7±0,1	5,8±0,1	16,9±0,1

Солома риса по компонентному составу близка к хвойным породам древесины (*Pinus sibirica*), солома овса – к лиственным (*Betula pubescens*). Особенностью является высокое содержание минеральных веществ 13,7 и 5,8 % соответственно. Шелуха риса отличается невысоким содержанием целлюлозы, высоким содержанием лигнина, минеральных веществ и веществ, растворимых в воде. Полученные данные позволяют сделать вывод о возможности использования выбранных видов сырья для получения технической целлюлозы окислительно-органосольвентным способом и сорбционных материалов из неё.

Для удаления из сырья минеральных компонентов в работе использована стадия щелочной обработки при условиях: концентрация едкого натра 24 г/л (1 н.), жидкостный модуль 1:10; температура 90 °С, продолжительность подъема температуры до 90 °С 20 минут, продолжительность обработки 60 минут. После щелочной обработки получен волокнистый материал с характеристиками, приведенными в таблице 2.

Таблица 2. Основные показатели волокнистого материала после щелочной обработки

Показатели, % от а.с.с.	Волокнистый материал		
	из соломы овса	из шелухи риса	из соломы риса
Выход волокнистого материала	80,0±0,5	85,4±0,5	49,2±0,5
Содержание минерального компонента	1,5±0,05	2,6±0,05	4,7±0,05
Содержание остаточного лигнина	8,3±0,2	9,1±0,2	7,5±0,2

Из представленных в таблице 2 результатов видно, что характеристики волокнистого материала из соломы риса в заданных условиях заметен хуже, чем волокнистый материал из шелухи риса и соломы овса: минеральный компонент удален в меньшей степени, а выход снизился в два раза от исходно взятого. Для улучшения показателей волокнистого материала из соломы риса и постановки ограничений входных факторов была проведена серия однофактор-

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

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

Оптимизационная задача решалась путем применения метода обобщённого приведённого градиента с использованием процедуры «Поиск решения» программы Excel. Найденное решение показывает, что оптимальными являются следующие значения входных факторов: продолжительность щелочной обработки соломы риса 240 минут, концентрация щелочи 0,69 н. При оптимальных условиях щелочной обработки получен волокнистый материал с выходом 79,0 %, содержанием лигнина 6,5 %, минерального компонента 3,5 % от а.с.с.

Окислительно-органосольвентные варки проводили в лабораторной реакторной системе LR-2.ST., в которую загружали 100...200 г сырья с известной влажностью. Для удаления минеральной части проводили обработку водным раствором едкого натра заданной нормальности и продолжительности обработки в зависимости от вида сырья с учетом жидкостного модуля. По окончании обработки щелочной раствор сливали. К деминерализованному сырью приливали необходимый объем рПУК в соответствии с жидкостным модулем 1:10 и расходом к а.с.с. 0,4...0,8 г/г а.с.с. Начало варки фиксировали с момента достижения температуры 90 °С. Продолжительность варки при температуре 90 °С - 90...120 минут. Для получения технической целлюлозы с минеральным компонентом окислительно-органосольвентную варку проводили без предварительной щелочной обработки. По окончании варки целлюлозную массу промывали водой до нейтральной pH, высушивали и анализировали. Результаты представлены в таблице 3.

Техническая целлюлоза (таблица 3), полученная окислительно-органосольвентным способом, имеет выход больше, чем сульфатная хвойная -

47 % и сульфитная хвойная целлюлозы - 49 %, при невысоком содержании остаточного лигнина (для целлюлоз с удаленной минеральной частью) 2...3 % и низкую зольность - 0,05...0,07 % от абсолютно сухой целлюлозы (а.с.ц.).

Таблица 3. Физические и химические свойства технической целлюлозы

Показатели варки	Техническая целлюлоза			
	из соломы		из шелухи	
	риса	овса	риса	риса с минеральной частью
Выход технической целлюлозы, % от а.с.с.	56,8±0,5	54,6±0,5	56,5±0,5	55,4±0,5
Содержание лигнина, % от а.с.с.	2,5±0,2	2,1±0,2	3,0±0,2	5,2±0,2
Зольность, % от а.с.с.	0,05±0,05	0,07±0,05	0,05±0,05	31,0±0,05
Сорбционная способность по йоду, %	37,9±0,2	10,5±0,2	45,5±0,2	57,5±0,2
Степень полимеризации	1150	1350	720	560
Степень кристалличности, %	33,0	32,0	25,0	26,0
Средняя длина волокна, мм	1,4±0,01	1,6±0,01	0,8±0,01	0,8±0,01
Площадь поверхности (БЭТ), м ² ·г ⁻¹	-	-	18,0	27,8
Мезопоры (адсорбция/десорбция)				
общий объем пор, см ³ ·г ⁻¹	-	-	0,026/0,033	0,043/0,039
общая поверхность пор, м ² ·г ⁻¹	-	-	17,7	25,4
Микропоры (адсорбция/десорбция)				
общий объем пор, см ³ ·г ⁻¹	-	-	0,014/0,006	0,023/0,009
общая поверхность пор, м ² ·г ⁻¹	-	-	17,0/15,7	24,0/25,7

Целлюлоза с сохраненной минеральной частью характеризуется высокой зольностью 31 %, повышенным содержанием лигнина 5,2 % и сопоставимым выходом 55,4 % от а.с.с. Площадь поверхности для образца, содержащего минеральный компонент в 1,5 раза выше, чем для деминерализованного образца. Это обусловлено тем, общий объем и поверхность мезопор для этого образца в 1,7 и 1,4 раза выше, чем у деминерализованного образца. Такая закономерность характерна и для микропор. Рентгенофазовым анализом установлено, что SiO₂, входящий в состав минерального компонента технической целлюлозы, находится в аморфном состоянии. Вероятно, это и обеспечивает увеличение сорбционной способности по йоду на 12 % по сравнению с деминерализованной целлюлозой.

Все варианты целлюлозы, полученной из шелухи риса, обладают более высокой сорбционной способностью по сравнению с лиственной сульфатной (41,5 %) и хлопковой целлюлозой (45,0 %), что важно при получении сорбционных материалов. Для технической целлюлозы из соломы риса и овса были определены прочностные и физические свойства (таблица 4).

По показателям *разрывная длина, предел прочности при растяжении* целлюлоза из соломы риса заметно уступает целлюлозе сульфатной лиственной. По показателю *абсолютное сопротивление раздиранию* целлюлоза из соломы риса сопоставима с целлюлозой сульфатной лиственной, а по показателю *относительное сопротивление продавливанию* превосходит целлюлозу сульфатную лиственную.

Таблица 4. Прочностные и физические характеристики бумажных отливок из технической целлюлозы при степени помола 60 °ШР

Показатели	Техническая целлюлоза		
	Солома риса	Солома овса	Сульфатная лиственная
Масса бумаги площадью 1 м ² , г	75,7±2,5	75,5±2,5	75,0±2,5
Плотность, г/см ³	0,65	0,91	0,92
Разрывная длина, м	4200	8500	9000
Абсолютное сопротивление раздиранию, мН	160	160	180
Предел прочности при растяжении, кгс/см ²	30	80	70
Относительное сопротивление продавливанию, кПа	160	80	110
pH холодного экстрагирования водной вытяжки	6,7	6,9	5,5...7,0
Белизна, %	89,6	85,0	90,0

Из представленных данных видно, что техническая целлюлоза из соломы риса и овса обладает необходимыми белизной и значением pH водной вытяжки, что важно при колористическом способе тестирования.

Для сорбционных материалов важной характеристикой является содержание примесей неорганического характера, в том числе и соединений металлов. Установлено, что при получении технической целлюлозы в некоторых случаях наблюдается либо уменьшение содержания элементов в готовом продукте, либо увеличение за счет эффекта накопления или «концентрирования». Для шелухи и соломы риса установлено содержание следующих элементов: цинка (290/146 мг/кг), рубидия ($1,9 \cdot 10^{-3}/3,3 \cdot 10^{-3}$ мг/кг), мышьяка ($0,6 \cdot 10^{-3}/1,5 \cdot 10^{-3}$ мг/кг), свинца ($0,4 \cdot 10^{-3}/0,96 \cdot 10^{-3}$ мг/кг). Для соломы овса содержание рубидия ($21,2 \cdot 10^{-3}$ мг/кг), свинца ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мг/кг), хрома (257,8 мг/кг). В процессе обработки и делигнификации для Rb, As, Cr, Cd, Ce, Al, Zn, Sr, Cu наблюдается снижение концентрации в технической целлюлозе. Исключение составляют целлюлоза из рисовой шелухи с минеральной частью – концентрация Sr и Pb увеличивается в 1,3 раза, Fe в 1,1 раз; для целлюлозы из соломы риса содержание Pb, Ce, Al и Fe возрастает в 1,5; 1,4; 1,1 и 1,5 раза соответственно; в целлюлозе из соломы овса содержание Fe, Cu и Pb возрастает в 2,1; 0,7 и 22,9 раз.

Во втором разделе третьей главы изложены результаты рекуперации отработанных варочных растворов при получении целлюлозы окислительно-органосольвентным способом.

Проведение окислительно-органосольвентных варок в стандартных условиях. В ходе щелочной обработки получают отработанный щелочной раствор с концентрацией NaOH 1,75 %, содержащий минеральные компоненты растительного сырья, а также продукты деструкции смол, жиров, лигнина и углеводов. В ходе окислительно-органосольвентной варки получают отработанный варочный раствор с концентрацией уксусной кислоты 25,2 %, ацетата натрия 6,7 % и взвешенных веществ 0,06 %. В ходе промывки технической целлюлозы получают промывные воды с концентрацией уксусной кислоты 5,7 %. Концентрации, полученные расчетным путем, подтверждены экспериментально. Разница в значениях лежит в пределах погрешности эксперимента.

Проведение окислительно-органосольвентных варок в условиях частичной замены свежей воды отработанным варочным раствором. При со-

ставлении варочной композиции проведена замена части свежей воды на отработанный варочный раствор с учетом жидкостного модуля и концентраций основных варочных реагентов. Установлено, что применение варочного раствора с 50 % -ной заменой воды отработанным варочным раствором в течение пяти циклов позволяет получить техническую целлюлозу с равными, в пределах погрешности эксперимента, свойствами. Рекуперация отработанного варочного раствора по предложенному способу достигает 70 %, экономия свежей воды и химикатов на приготовление варочного раствора составляет 50 %, но приводит к накоплению отработанного варочного раствора – до 30 % с варки.

Проведение окислительно-органосольвентных варок в условиях возврата отработанного раствора в варочный цикл. При приготовлении варочной композиции использовали отработанный варочный раствор, укрепляя его рПУК в стехиометрических соотношениях при избытке рПУК в диапазоне 1,1...1,5. Установлено, что при избытке 1,3 рПУК показатели технической целлюлозы сопоставимы с целлюлозой, полученной в стандартных условиях. С варочной композицией, содержащей отработанный варочный раствор, укрепленный рПУК в избытке 1,3, провели 15 варочных циклов.

Использование отработанного укрепленного варочного раствора при последующих циклах варки позволяет получать техническую целлюлозу с удовлетворительными свойствами: выход в интервале (68,9...70,7) ±0,5 % от а.с.с., содержание остаточного лигнина в диапазоне (1,4...1,9) ±0,2 % от а.с.с., белизна от (83...88) ±0,5 %. Для получения технической целлюлозы с учетом рекуперации отработанного варочного раствора израсходовано в два раза меньше уксусной кислоты и в 1,7 раза свежей воды при неизменном количестве едкого натра. Результаты эксперимента положены в основу усовершенствования технологической схемы получения технической целлюлозы данным способом.

В третьем разделе третьей главы изложены вопросы повышения сорбционных характеристик технической целлюлозы, использования полученных сорбционных материалов при изготовлении твердофазных матриц для тест-средств и сорбции радионуклидов.

Получение сорбционных материалов из технической целлюлозы и изготовление твердофазных матриц. Целлюлозу размалывали для улучшения показателей сорбционных характеристик, получения бумажного материала с равномерным просветом и развитой капиллярно-пористой структурой. Размол проводили в лабораторном ролле (концентрация массы 1 %, температура 20±5 °С) и лабораторной мельнице типа PFI (концентрация массы 10 %, давление размолы 3,33±0,1 Н на 1 мм длины ножа, частота вращения барабана 24,3±0,5 с⁻¹, количество оборотов 2500...30000, температура 20±5 °С). Закономерности влияния размолы на физические и химические показатели технической целлюлозы представлены в таблице 5.

При размолке происходят повышение гибкости и укорочение длины волокон, снижение показателя капиллярной впитываемости для целлюлозы из соломы овса и шелухи риса в 1,3 и 1,5 раза соответственно.

Таблица 5. Физические и химические показатели отливок целлюлозы с массой 100 г/м² до и после размола

Показатели	Техническая целлюлоза из							
	соломы овса		соломы риса		шелухи риса			шелухи риса с минеральным компонентом
	16	60	18	60	14	30	30	30
Степень помола, °ШР	ролл		ролл		ролл			PFI
Адсорбционная способность по метиленовому голубому (МГ), мг/г	35,4	38,4	63,8	71,1	46,6	58,0	73,0	67,4
Сорбционная способность по йоду, %	10,5	20,7	37,9	78,5	45,5	64,2	64,2	82,0
Набухание в растворе щелочи 17,5 %	300	300	550	700	350	500	900	не набухает
Водоудержание, %	150	220	220	300	190	280	500	200
Капиллярная впитываемость, мм	18	13	27	25	27	18	27	14
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	95	99	120	127	100	150	150	55
Длина волокна, мм	1,6	1,4	1,4	1,2	0,8	0,5	0,5	0,5

С увеличением степени помола происходит увеличение сорбционных свойств, водоудержания, набухания в растворе щелочи, впитываемости при одностороннем смачивании.

Установлено, что целлюлоза из шелухи риса обладает более высокими сорбционными характеристиками по сравнению с целлюлозой из соломы овса и риса. Поэтому в дальнейшей работе целлюлозу из шелухи риса использовали как целлюлозу-адсорбент (ЦА_{ШР}), а техническую целлюлозу из соломы овса (ЦО_{СО}) и риса (ЦО_{СР}) как целлюлозу-основу. Путем сочетания ЦА_{ШР} и ЦО_{СР} с разной степенью помола при соотношении 1:1 получены целлюлозные композиции, сорбционные свойства которых представлены на рисунках 1 и 2.

При увеличении степени помола ЦО_{СР} в композиции сорбционная способность по йоду увеличивается (при повышении степени помола на 15 °ШР сорбционная способность по йоду возрастает в среднем на 8 %). Графические зависимости, описанные линиями тренда, показывают, что при постоянном содержании ЦО_{СР} в композиции и добавлении к ней ЦА_{ШР} с увеличивающейся степенью помола (35, 43,5, 47,5 °ШР) сорбционная способность по йоду также возрастает. Следовательно, на сорбционную способность по йоду оказывает влияние как степень помола ЦА_{ШР}, так и степень помола ЦО_{СР}. Для показателя адсорбционной способности по МГ установлены следующие закономерности: при постоянном содержании ЦО_{СР} в композиции, независимо от ее степени помола (38, 43, 53 °ШР), адсорбционная способность по МГ находится в пределах погрешности измерений; при постоянном содержании ЦО_{СР} в композиции и добавлении к ней ЦА_{ШР} с увеличивающейся степенью помола (35, 43,5, 47,5 °ШР) адсорбционная способность по МГ возрастает. Лучшие результаты

достигнуты при добавлении ЦА_{ШР} при максимальной степени помола (47,5 °ШР) в независимости от степени помола ЦО_{СР}.

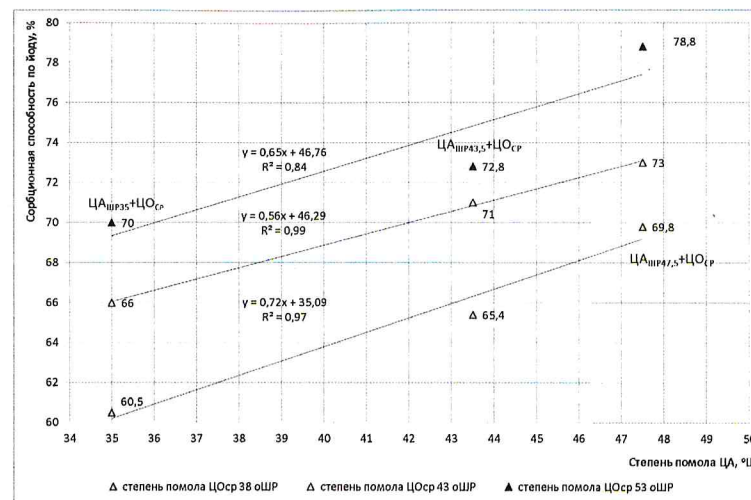


Рисунок 1. Зависимость значений сорбционной способности по йоду от степени помола технической целлюлозы

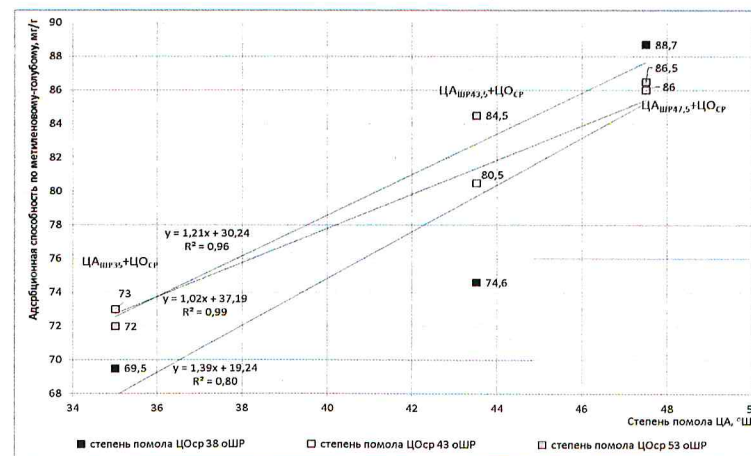


Рисунок 2. Зависимость значения адсорбционной способности по МГ от степени помола технической целлюлозы

Анализ зависимостей показал, что в некоторых случаях сорбционные характеристики композиции ЦА_{ШР} + ЦО_{СР} превышают значения сорбционных характеристик, отдельно взятых ЦА_{ШР} и ЦО_{СР}. Количественная оценка эффектив-

ности композиции (коэффициента синергизма) подтвердила его наличие и выявила следующие закономерности: эффект синергизма в большей степени проявляется для адсорбционной способности по МГ и возрастает с увеличением степени помола ЦА_{ШР} с 1,07 до 1,12 с учетом погрешности эксперимента.

Использование сорбционных материалов при изготовлении твердофазных матриц для тест-средств. Алгоритм разработки тест-средств путем закрепления на твердофазных матрицах из целлюлозосодержащих сорбционных материалов формазанов можно представить следующей схемой.



Бумажные отливки для твердофазных матриц имели следующие параметры: масса $100 \pm 2,5$ г/м², плотность $0,69 \pm 0,03$ г/см³, толщина $0,06 \pm 0,003$ мм.

На основе размолотой в ролле технической целлюлозы получены твердофазные матрицы следующего состава: 100 % ЦА_{ШР}, 100 % ЦО_{СО}; 50 % ЦА_{ШР} + 50 % ЦО_{СО}. В качестве тестовой реакции проводили иммобилизацию 1-арилсодержащих формазанов, образующих с ионами металлов (II) глубоко окрашенные соединения с контрастным цветовым переходом.

Показано, что значения коэффициента сорбции 1-арилсодержащих формазанов для матрицы 100 % ЦА_{ШР} лежат в пределах $0,19 \dots 0,25$ мкг/г, а матрица состава 100 % ЦО_{СО} и 50 % ЦО_{СО} + 50 % ЦА_{ШР} данный формазан не сорбирует. Следовательно, твердофазные матрицы, включающие в состав ЦО_{СО}, не подходят для сорбции используемых формазанов. Твердофазная матрица из ЦА_{ШР} опробована в качестве тест-средства на определение ионов ртути (II) в модельных растворах с пределом обнаружения 0,02 мг/л. Однако матрица не сохраняет структуру после пребывания в водно-этанольном растворе формазана.

На основе целлюлозы, размолотой в РФИ, получены твердофазные матрицы следующего состава: 100 % целлюлоза из шелухи риса с минеральной частью (ЦАМ_{ШР}). Установлено, что ЦАМ_{ШР} плохо смачиваются и пропитываются раствором формазана, меняя его окраску. Предположительно ионы металлов, входящие в состав минеральной части ЦАМ_{ШР}, взаимодействуют с раствором формазана и изменяют его цвет. Следовательно, ЦАМ_{ШР} в данных условиях не пригодна для получения твердофазных матриц.

С учетом ранее полученных зависимостей (см. рисунки 1 и 2) из ЦА_{ШР} и ЦО_{СР} с лучшими сорбционными характеристиками получали твердофазные матрицы состава: 50 % ЦО_{СР 38} + 50 % ЦА_{ШР 47,5} и 50 % ЦО_{СР 53} + 50 % ЦА_{ШР 47,5}. Для иммобилизации использовали бензилбензмидазолилсодержащий формазан.

Твердофазные матрицы состава 50 % ЦО_{СР 38} + 50 % ЦА_{ШР 47,5} имеют коэффициент сорбции $3,8 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, а твердофазные матрицы состава 50 %

ЦО_{СР 53} + 50 % ЦА_{ШР 47,5} – $6,2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Эти данные имеют корреляцию с результатами значений сорбционной способности по йоду (69,8 % и 78,8 % соответственно). Для дальнейших исследований выбрали твердофазную матрицу состава 50 % ЦО_{СР 53} + 50 % ЦА_{ШР 47,5}.

Влияние сверхвысокочастотной обработки (СВЧ) на интенсивность окраски тест-средства при взаимодействии с металлами (II) изучали на твердофазных матрицах состава 100 % ЦА_{ШР} и 50 % ЦО_{СР 53} + 50 % ЦА_{ШР 47,5} при условиях: продолжительность 40 сек., мощность 800 Вт. Изменение интенсивности окраски определяли с помощью спектрофотометра X-Rite Color Munki Photo (диапазон измерения яркости: $0,2 \dots 300$ кд/м², краткосрочная повторяемость измерений интенсивности: $Y \pm 0,002$).

На микрофотографиях образцов технической целлюлозы (рисунок 3) после СВЧ-обработки заметно, что поверхность волокон становится рыхлой и складчатой, в то время как поверхность волокна до обработки ровная, гладкая, без видимых повреждений и дефектов.

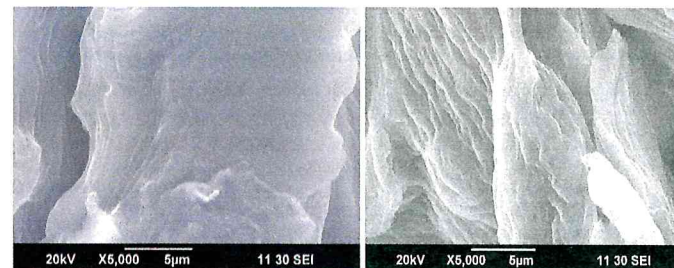


Рисунок 3. Микрофотографии поверхности волокна ЦА_{ШР} до и после СВЧ-обработки при увеличении $\times 5000$

Проведенный анализ выявил, что твердофазные матрицы после СВЧ-обработки окрашены интенсивнее по сравнению с исходными образцами (таблица 6).

Таблица 6. Интенсивность окраски твердофазных матриц до и после СВЧ-обработки

Вид металла (II) и его концентрация	Состав твердофазной матрицы	Интенсивность окраски твердофазной матрицы, %	
		Исходная	После СВЧ-обработки
Hg (0,02 мг/л)	100 % ЦА _{ШР}	80,4	83,8
Cu (0,01 мг/л)	50 % ЦО _{СР 53} + 50 % ЦА _{ШР 47,5}	76,3	78,3

Разница в интенсивности окраски для концентрации раствора меди составляет 3 %, для раствора ртути 2 %. Для выявления причин повышения интенсивности окраски определили удельную поверхность образца после облучения СВЧ. Показатель удельной поверхности – $9,1$ м²/г⁻¹, общий объем мезопор – $0,016$ см³/г⁻¹, площадь поверхности мезопор – $5,6$ м²/г⁻¹. Из представленных данных видно, что у обработанного образца площадь поверхности

снижена в два раза, объем мезопор снижен в 1,7 раза, а объем микропор – в три раза, площадь поверхности микропор – в 2,8 раз (см. таблицу 3). При значительном снижении общего объема пор можно предположить, что иммобилизация молекул формазана происходит только на поверхности без проникновения в глубину. Следовательно, СВЧ-обработку твердофазных матриц можно рекомендовать для усиления интенсивности окраски при визуальном-колористическом определении ионов меди и ртути в водных растворах.

Получение сорбционного материала из технической целлюлозы (шелухи риса и соломы овса) для извлечения радионуклидов. В качестве сорбентов для очистки радиоактивно-загрязнённых модельных водных растворов от радионуклидов цезия, стронция и иттрия использовали обеззоленную техническую целлюлозу из соломы овса и шелухи риса. Присутствие минерального компонента не желательно в связи с утилизацией отработанных сорбентов биоразложением. Исследования сорбционной способности технической целлюлозы проводили в условиях статической сорбции на водопроводной воде, меченной радионуклидами Cs-137 или Sr-90 в равновесии с Y-90, с учетом солей жесткости, щелочных металлов и анионов. Результаты исследования приведены в таблице 7.

Таблица 7. Результаты исследования сорбционных свойств технической целлюлозы

Целлюлозосодержащий сорбент	Сорбционные свойства			Степень извлечения S, %
	Sr	Y	Cs	
	Коэффициент распределения Kd, мг/г			
из шелухи риса	не сорбирует	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(5,0 \pm 1) \cdot 10^2$	31,7
из соломы овса	не сорбирует	$(9,2 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(2,20 \pm 0,09) \cdot 10^3$	68,4

Установлено, что технические целлюлозы из шелухи риса и соломы овса не сорбируют Sr-90, но поглощают его дочерний продукт – Y-90 с коэффициентами распределения $10^3 \dots 10^4$ мг/г и цезий – Kd в пределах $10^2 \dots 10^3$ мг/г.

В четвертой главе представлена разработанная принципиальная технологическая схема для получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья по предложенному способу (рисунок 4). Технологическая схема включает следующие стадии: подготовка сырья, приготовление варочной композиции и щелочного раствора, щелочная обработка, варка и промывка целлюлозы, рекуперация отработанного варочного раствора, нейтрализация отработанного щелочного раствора и использование оборотной воды.

В заполненный сырьем реактор 17 закачивают щелочной раствор, включая обогрев реактора, проводят щелочную обработку. По окончании щелочной раствор отбирают при вакуумировании. В варочный раствор с волокнистым материалом из бака 15 подают варочный раствор и проводят варку. По окончании варки отработанный варочный раствор отбирают в бак 22. Целлюлозную массу в реакторе последовательно промывают промывной водой различной концентрации из баков 19. Целлюлозную массу из бассейна 24 направляют на использование. Отфильтрованную воду направляют на барабанный фильтр 25 для улавливания волокна и возвращения его в бассейн 24. Фильтрат направляют в баки промывных вод 19.

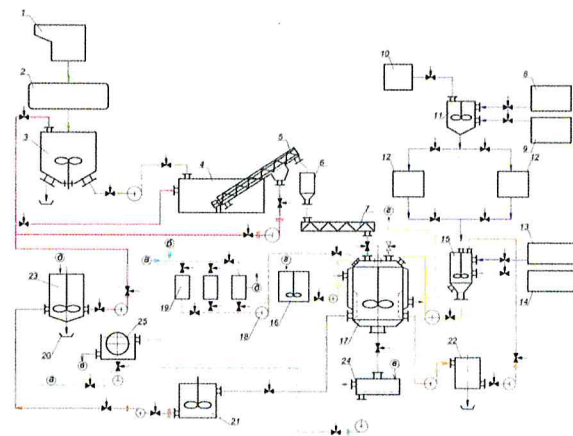


Рисунок 4. Принципиальная технологическая схема окислительно-органо-солвентной варки с рекуперацией отработанного варочного раствора

1 – бункер сырья; 2 – соломорезка; 3 – гидроразбиватель; 4 – осадительный бассейн; 5 – шнековый питатель; 6 – бункер готового сырья; 7 – шнековый транспортер; 8 – бак уксусной кислоты; 9 – бак пероксида водорода; 10 – бак серной кислоты; 11 – бак свежей перуксусной кислоты; 12 – бак равновесной концентрации перуксусной кислоты; 13 – бак стабилизатора; 14 – вода на разбавление; 15 – бак варочного раствора; 16 – бак щелочного раствора; 17 – варочный реактор; 18 – насосы; 19 – баки промывных вод; 20 – накопитель скопа; 21 – бак отработанного щелочного раствора; 22 – бак отработанного варочного раствора; 23 – нейтрализатор; 24 – бассейн промытой целлюлозной массы; 25 – барабанный фильтр

Промывные воды с самой высокой концентрацией уксусной кислоты из бака 19 направляют в нейтрализатор 23, куда подают отработанный щелочной раствор. Воду из нейтрализатора подают на промывку сырья в гидроразбиватель 3 и бассейн 4. Осадок из нейтрализатора 23 используют как противоморозную добавку для бетонов. Для повторного использования отработанный варочный раствор направляют в бак варочного раствора 15, туда же с избытком в 1,3 раза подают рПУК из бака 12 для восполнения недостающих реагентов. Таким образом, показана возможность рекуперации отработанного варочного раствора с восполнением недостающего количества делигнифицирующих реагентов при окислительно-органо-солвентных варках недревесного растительного сырья.

Общие выводы и рекомендации:

- усовершенствована технологическая схема получения целлюлозы окислительно-органо-солвентным способом из недревесного растительного сырья с рекуперацией отработанного варочного раствора;
- получена техническая целлюлоза с сохраненной $(31,0 \pm 0,05 \%)$ и удаленной $(0,05 \dots 0,07 \pm 0,05 \%)$ минеральной частью. Рентгенофазовым анализом установлено, что SiO_2 , входящий в состав минерального компонента технической целлюлозы, находится в аморфном состоянии;

Научная библиотека
УГПУ
г. Екатеринбург

А-1843

- установлено, что техническая целлюлоза с сохраненным минеральным компонентом имеет более высокую площадь поверхности за счет увеличения поверхности микро- и мезопор при равном максимальном диаметре мезопор;

- показано, что исследуемое сырье и целлюлоза из него содержат металлы, накопленные биомассой за вегетативный период. Щелочная обработка и окислительно-органо-сольвентная делигнификация приводят к снижению концентрации металлов в целлюлозе. Исключение составляют Fe и Pb, которые в процессе обработки накапливаются в 1,1...2,1 и в 1,3...22,9 раза соответственно;

- установлено, что при увеличении степени помола для всех видов сырья происходит увеличение сорбционных свойств, водоудержания, набухания в растворе щелочи, впитываемости при одностороннем смачивании;

- сформулированы требования, в виде перечня показателей, предъявляемые к целлюлозосодержащим материалам для сорбции радионуклидов (сорбционная способность, химический состав, экологическая безопасность при утилизации сорбента, физические свойства) и к целлюлозосодержащим твердофазным матрицам (сорбционная способность, химический состав, экологическая безопасность при утилизации тест-средств, физические свойства);

- выявлено что СВЧ-обработка твердофазных матриц независимо от их состава увеличивает интенсивность окраски (до 5 %) для ионов ртути и меди;

- установлено, что количественная оценка эффективности композиции подтвердила наличие эффекта синергизма, который проявляется для адсорбционной способности по МГ и возрастает с увеличением степени помола ЦА_{ШР} с 1,07 до 1,12 с учетом погрешности эксперимента;

- разработанный ресурсосберегающий метод позволил получить сорбционные материалы на основе целлюлозы из соломы овса и риса, шелухи риса. Показано, что сорбенты на основе целлюлозы из соломы овса и шелухи риса не сорбируют Sr-90, но поглощают его дочерний продукт – Y-90 в статических условиях с коэффициентами извлечения 31,7...68,4 % в зависимости от вида сорбента. Выявлено, что в качестве твердофазных матриц пригодны композиции из целлюлозы соломы и шелухи риса с разной степенью помола, которые при взаимодействии с ионами меди (II) и ртути (II) в водных растворах фиксируют контрастный цветовой переход.

Публикации по теме диссертации.

В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ

1. 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 (Симонова) // Вестник Казанского технологического ун-та, - 2012. - № 6. - С. 128-132.

2. Вураско, А.В. Исследование свойств полимерных материалов из соломы и шелухи овса / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин, Е.И. Близнякова (Симонова), А.Ф. Никифоров // Вестник Казанского технологического ун-та, - 2012. - Т. 15. - № 20. - С. 155-158.

3. Вураско, А.В. Повышение сорбционных свойств технической целлюлозы из недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Е.И. Фролова (Симонова), О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического ун-та. - 2014. - Т. 17. - № 1. - С. 41-43.

4. Вураско, А.В. Изучение закономерностей влияния щелочной обработки на свойства органо-сольвентной целлюлозы из соломы риса / А.В. Вураско, Е.И. Симонова, А.Р. Минакова // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии, 2018. - Вып. 223. - С. 228-248.

Статья в журнале, входящем в международную реферативную базу и систему цитирования Scopus

5. Vurasko, A.V. Statistic Simulation of the Delignification Process /Alesia V. Vurasko, Viktor V. Glukhikh, Elena I. Simonova, Anastasia R. Minakova//, Proceedings of the Annual Scientific International Conference Nizhnyi Tagil, Russia, May 4, - 2018. - P.7-16.

Труды в прочих изданиях

6. Воронин, А.В. Сорбенты на основе технической целлюлозы для очистки радиоактивно-загрязненных вод и реабилитации природных водоемов / А.В. Воронин, Т.И. Чайкина, А.Ф. Никифоров, Б.Н. Дрикер, А.В. Вураско, Е.И. Фролова (Симонова) // Водное хозяйство России: научно-практический журнал, 2013. - №5. - С. -45-53.

7. Маслакова, Т.И. Исследование особенностей иммобилизации гетарилформазанов на целлюлозосодержащие матрицы / Т.И. Маслакова, И.Г. Перлова, Е.И. Симонова, А.В. Вураско // Сорбционные и хроматографические процессы, 2016. - Т.16. - №6. - С. 847-857.

8. Маслакова, Т.И. Сорбционные и физико-химические характеристики целлюлозосодержащих сорбентов, модифицированных гетарилформазанами / Т.И. Маслакова, И.Г. Перова, А.В. Желнова, П.А. Маслаков, Е.И. Симонова, А.В. Вураско // Сорбционные и хроматографические процессы, 2017. - Т. 17. - № 3. - С. 398-406.

9. 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 (Симонова) // Материалы конференции «Фармация и общественное здоровье», г. Екатеринбург 2012. - С. 118-120.

10. Вураско, А.В. Применение ступенчатой щелочно-окислительно-органо-сольвентной варки для делигнификации недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин, А.Р. Минакова, Е.И. Близнякова (Симонова) // Материалы V Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», г. Барнаул, 2012. - С.69-71.

11. Вураско, А.В. Получение сорбционных материалов из целлюлозы однолетних растений / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин, А.В. Воронина, А.Ф. Никифоров, Т.И. Маслакова, Е.И. Близнякова (Симонова) // Материалы V Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», г. Барнаул, 2012. - С.357-359.

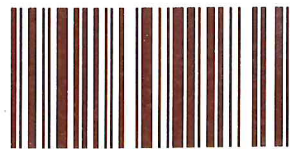
12. Вураско, А.В. Получение твердофазных матриц на основе технической целлюлозы из недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Е.И. Фролова (Симонова) // Международный научно-исследовательский журнал, 2012. - Часть 1. - №5. - С. 127-129.

13. Вураско, А.В. Влияние степени помола на сорбционные свойства целлюлозы из недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Е.И. Фролова (Симонова) // Материалы IX международной научно-технической конференции «Лесные технопарки – дорожная карта инновационного лесного комплекса: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса», г. Екатеринбург, 2013. - С. 123-126.

14. Вураско, А.В. Определение оптимальных условий получения технической целлюлозы из отходов переработки недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Г.В. Астратова, Э.В. Мертин, Е.И. Близнякова (Симонова) // Качество жизни: Проблемы и перспективы XXI века: Научная монография // Под общей и научной редакцией д-ра экон. наук, профессора Г.В. Астратовой. Екатеринбург, 2013. - С. 230-236.

15. Вураско, А.В. Получение и изучение свойств твердофазных матриц на основе целлюлозы из соломы и шелухи овса / А.В. Вураско, Е.И. Фролова (Симонова), К.А. Архипова // Материалы IX международной научно-технической конференции студентов и аспирантов и конкурса «УМНИК», г. Екатеринбург, 2013. - Ч. 2. - С. 118-120.

16. Вураско, А.В. Исследование свойств технической целлюлозы из шелухи и соломы недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Е.И. Фролова (Симонова), А.И. Рафикова // Материалы IX международной научно-технической конференции студентов и аспирантов и к... рг, 2013. - Ч. 2. - С. 146-149.



А
СЗ7

На правах рукописи

Симонова Елена Игоревна

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА
СОРБИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

17. Vurasko, A.V. Getting the sorption materials from the cellulose of annual plants / A.V. Vurasko, E.I. Frolova (Simonova) // III Международная конференция по химии и химической технологии, г. Ереван, 2013. - С. 396-398.

18. Вураско, А.В. «Зеленые технологии» для очистки радиактивно-загрязненных вод / А.В. Вураско, Т.И. Чайкина, А.Ф. Никифоров А.В. Воронина, Е.И., Е.И. Фролова (Симонова) // Материалы XII Международного научно-познавательного симпозиума и выставки «Чистая вода России», г. Екатеринбург, 2013 г. - С. 392-394.

19. Фролова (Симонова), Е.И. Повышение сорбционных свойств технической целлюлозы из недревесного растительного сырья / Е.И. Фролова (Симонова), А.В. Вураско // Материалы II Всероссийской отраслевой научно-практической конференции «Перспективы развития техники и технологий в ЦБП», г. Пермь, 28 февраля 2014. - С. 37-41.

20. Фролова (Симонова), Е.И. Изучение способов модификации технической целлюлозы из недревесного растительного сырья для получения твердофазных матриц / Е.И. Фролова (Симонова), А.В. Вураско // Материалы VI Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 22-24 апреля 2014. - С. 334-335.

21. Желновач, А.В. Сорбционно-аналитические свойства бумаги на основе растительных отходов сельского хозяйства / А.В. Желновач, А.М. Прожерина, П.А. Маслаков, И.Г. Перова, Т.И. Маслакова, А.В. Вураско, Е.И. Фролова (Симонова) // Материалы VI Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 22-24 апреля 2014. - С. 378-379.

22. Шаповалова, И.О. Получение и свойства технической целлюлозы из рисовой шелухи, полученной в лабораторной реакторной системе LR-2.ST / И.О. Шаповалова, Е.И. Симонова, А.О. Циликowa, А.В. Вураско // Fundamental science and technology - promising developments X: Proceedings of the Conference. North Charleston, 12-13.12.2016, Vol. 1 – North Charles-ton, SC, USA: Create Space, 2016. – P. 105-107.

23. Маслакова, Т.И. Исследование новых целлюлозосодержащих тест-систем для определения металлов / Т.И. Маслакова, И.Г. Перова, А.В. Желновач, П.А. Маслаков, Е.И. Симонова, А.В. Вураско // Материалы Всероссийской конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий», г. Москва, 9-10 ноября 2016. - С. 112-115.

24. Циликowa, А.О. Оценка свойств технической целлюлозы из рисовой шелухи, полученной в лабораторной реакторной системе LR-2.ST / А.О. Циликowa, И.О. Шаповалова, Е.И. Симонова, А.В. Вураско // Материалы XIII международной научно-технической конференции студентов и аспирантов и конкурса «УМНИК» г. Екатеринбург, 2017. - С. 412-414.

25. Циликowa, А.О. Получение сорбционных материалов на основе технической целлюлозы из недревесного растительного сырья / А.О. Циликowa, Е.И. Симонова, А.В. Вураско, И.О. Шаповалова, И.Г. Перова, Т.И. Маслакова // Материалы V Всероссийской отраслевой научно-практической конференции «Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной промышленности», Пермь, 24-25 марта 2017. – С. 143-150.

26. Вураско, А.В. Ресурсосберегающая технология получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья и области ее применения / А.В. Вураско, Е.И. Симонова, И.Г. Перова, А.Р. Минакова // Вестник Пермского национально исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. -2018. - № 2 (30). С.- 21-32.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения, просим направлять по адресу: 620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Ученому секретарю диссертационного совета Д 212.281.02, e-mail: d21228102@vandex.ru

Подписано в печать 20.08.2018

Объем 1,0 авт.л.

Тираж 100 экз.

Заказ № 446

Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37
Отдел оперативной полиграфии

Екатеринбург 2018