

А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Э. В. Мертин,
Е. И. Близнякова, А. Ф. Никифоров, О. В. Стоянов

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СОЛОМЫ И ШЕЛУХИ ОВСА

Ключевые слова: солома и шелуха овса, целлюлоза, щелочно-окислительно-органо-растворительная делигнификация, сорбент радионуклидов, карбоксиметилцеллюлоза.

Исследована возможность применения целлюлозных материалов, полученных из соломы и шелухи овса двух-ступенчатым щелочно-окислительно-органо-растворительным способом с применением озона, в качестве сорбентов радионуклидов для получения карбоксиметилцеллюлозы.

Keywords: straw and oats peel, cellulose, alkaline-oxidation-organosolvent delignification, sorbent of radionuclides, carboxymethylcellulose.

It was investigated the possibility of application of the cellulose materials received from straw and a peel of oats by two-level alkaline-oxidizing-organosolvent in the way with application of ozone, as sorbents of radionuclides for receiving carboxymethylcellulose.

Для целлюлозно-бумажного и химического производства остро стоит вопрос расширения сырьевой базы, в частности замена импортного дорогостоящего хлопка и древесины, используемых для получения карбоксиметилцеллюлозы и сорбентов. Решением этого вопроса может быть использование отходов сельского хозяйства, которые до сих пор не находят широкого применения. Так, 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. Это свидетельствует об актуальности исследований по разработке экологически малоопасных технологий получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья.

Целью работы является получение технической целлюлозы из отходов переработки недревесного растительного сырья на примере шелухи и соломы овса щелочно-окислительно-органо-растворительной делигнификацией с использованием перуксусной кислоты (ПУК) и озона и оценка возможных областей применения полученных материалов.

В качестве объектов исследования использовали шелуху и солому овса урожая 2010 г. Отбор шелухи овса осуществляли на «Кедровском крупяном заводе» г. Березовский Свердловской области. Микроскопические исследования исходного сырья (рис. 1, 2) 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 [1] 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.



Рис. 1 - Анатомические элементы соломы овса (× 200)



Рис. 2 - Анатомические элементы шелухи овса (× 200)

Однако содержащиеся в растительном сырье минеральные вещества могут вызывать затруднения при делигнификации, препятствуя проникновению варочных реагентов внутрь лигноуглеводной матрицы и извлечению прочих компонентов. Для получения технической целлюлозы из такого сырья

целесообразно использование двухступенчатой делигнификации, 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-органической варке с ПУК завершается процесс делигнификации. Для интенсификации процесса удаления лигнина используется дополнительный окислитель – озон. Для каждой ступени была проведена оптимизация и определены условия проведения делигнификации [2, 3]:

Для *шелухи овса*: - I ступень варки: продолжительность варки – 91 мин; температура варки – 78 °С; расход гидроксида натрия - 0,4 г/г а.с.с.

- II ступень варки: продолжительность варки – 174 мин; температура варки – 91 °С; расход перуксусной кислоты – 0,4 г/г а.с.с.

Для *соломы овса*: - I ступень варки: продолжительность варки – 90 мин; температура варки – 77 °С; расход гидроксида натрия - 0,39 г/г а.с.с.

- II ступень варки: продолжительность варки – 136 мин; температура варки – 88 °С; расход перуксусной кислоты - 0,4 г/г а.с.с.

Физико-химические свойства полученной технической целлюлозы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические показатели полученной технической целлюлозы

| Показатели | Целлюлоза | |
|--|-------------|-------------|
| | шелухи овса | соломы овса |
| Выход целлюлозы, % | 58,8 | 53,7 |
| Массовая доля лигнина, % | 3,1 | 4,2 |
| α-целлюлоза, % | 71 | 69 |
| Степень полимеризации ГОСТ 9105 | 1150 | 1350 |
| Содержание карбоксильных групп, % | 0,43 | 0,42 |
| Сорбционная способность по йоду, мг/г | 63,0 | 50,5 |
| Капиллярная впитываемость воды, мм | 38 | 13 |
| Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ² | 247 | 151 |
| Белизна, % | 94,0 | 93,0 |
| Реверсия белизны | 0,32 | 0,41 |

Из таблицы 1 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 отбеливания. Образцы технической целлюлозы из соломы и шелухи овса также были исследованы методом ИК – спектроскопии (рисунки 3, 4).

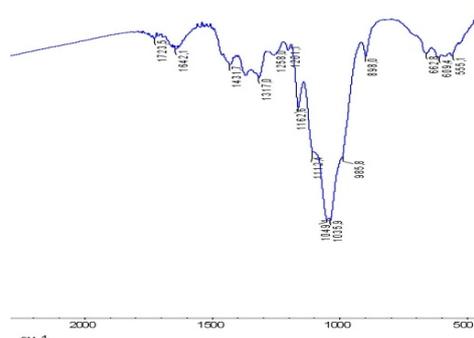


Рис. 3 – ИК-спектр технической целлюлозы из соломы овса

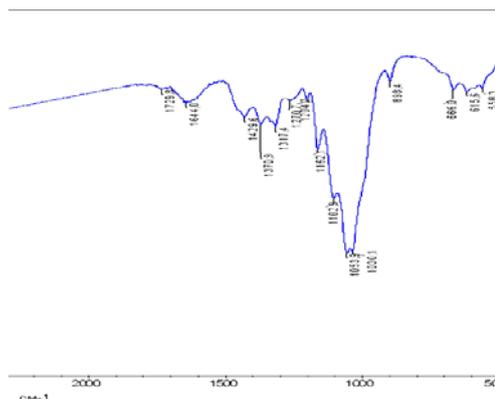


Рис. 4 – ИК-спектр технической целлюлозы из шелухи овса

Из рис. 3, 4 видно усиление полосы поглощения при 1723,5 см⁻¹, соответствующее ν_{C=O} в сложноэфирной группе [4] может быть связано с незначительным окислительным действием озона на целлюлозу в процессе делигнификации, что приводит к образованию новых функциональных групп. Увеличение разнообразия функциональных групп способствует повышению реакционной способности полученной целлюлозы. Очевидным достоинством полученной технической целлюлозы из шелухи и соломы овса является то, что она выделены из растительного сырья экологически малоопасным 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 2.

Из таблицы 2 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 2 – Свойства Na-КМЦ из соломы и шелухи овса

| Показатели | Na-КМЦ, полученная из целлюлозы | | |
|--|---------------------------------|-------------|-----------------------|
| | шелухи овса | соломы овса | хлопка «Кам-целл-400» |
| Массовая доля 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 [5]. 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 работе определяли две основные сорбционные характеристики – степень извлечения и коэффициенты распределения цезия из водопроводной воды полученными образцами в сравнении с угольными сорбентами. Так степень извлечения цезия для соломы овса составила 91,0 %, для шелухи – 83,9 %, коэффициент распределения для соломы овса - 1×10^4 мг/л, для шелухи - $0,5 \times 10^4$ мг/л. Для сравнения эти же показатели для окисленного древесного угля [6]: степень извлечения - 77,5 %, коэффициент распределения – $0,4 \times 10^4$ мг/л.

Таким образом, 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 способности, а также большим количеством функциональных групп (-ОН, -COOH).

Для оценки экономической эффективности применения технической целлюлозы из соломы и шелухи овса был проведен ориентировочный расчет затрат на получение технической целлюлозы по предложенному способу. Расчет 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.

Таким образом, в ходе работы показано, что полученная из соломы и шелухи овса техническая целлюлоза обладает высокими показателями сорбционной способности (до 63 мг J_2 /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.

Литература

1. Вураско А.В., Ресурсосберегающая переработка отходов крупяных и злаковых культур в целях получения технической целлюлозы / Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Минакова А.Р., Мертин Э.В. «Лесной журнал». 2010. № 5. С. 106 – 114.
2. Вураско А.В. Получение и применение полимеров из недревесного растительного сырья / Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мертин Э.В., Сиваков В.П., Никифоров А.Ф., Маслакова Т.И., Близнякова Е.И. // Вестник КГТУ, 2012. № 6. С. 128 – 132.
3. Вураско А.В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органосольвентным способом / Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мертин Э.В., Астратова Г.В. // Фундаментальные исследования, 2012. № 11, ч. 3.
4. Методы исследования древесины и ее производных: учебное пособие/ Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков и др.; Под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
5. Воронина А.В., Никифоров А.Ф., Гордова Е.А., Семенищев В.С., Кутергин А.С., Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Максимов А.Ф. Применение сорбентов на основе отходов зернового производства для очистки радиоактивно-загрязненных вод. XI Международный научно-практический симпозиум и выставка «Чистая вода России». Екатеринбург, 2011. С. 208 – 210.
6. Быков Г.Л. Сорбция радионуклидов из водных сред модифицированными природными материалами: Дис. канд. хим. наук: 02.00.14 / Г.Л. Быков. – Москва. – 2011 – 140 с.

© **А. В. Вураско** - д-р техн. наук, проф., декан Уральского госуд. лесотехнического ун-та, vurasco2010@yandex.ru; **Б. Н. Дрикер** - д-р техн. наук, проф. каф. общей и неорганической химии Уральского госуд. лесотехнического ун-та; **Э. В. Мертин** – асп. того же университета; **Е. И. Близнякова** – асп. того же университета; **А. Ф. Никифоров** - д-р хим. наук, проф. каф. водного хозяйства и технологии воды Уральского госуд. лесотехнического ун-та; **О. В. Стоянов** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии полимерных материалов КНИТУ.