

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 желателно 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-сольвентной 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-органо-сольвентной 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 0С; расход гидроксида натрия - 0,4 г/г а.с.с. - II ступень варки: продолжительность варки – 174 мин; температура варки – 91 0С; расход перуксусной кислоты– 0,4 г/г а.с.с. Для соломы овса: - I ступень варки: продолжительность варки – 90 мин; температура варки – 770С; расход гидроксида натрия - 0,39 г/г а.с.с. - II ступень варки: продолжительность варки – 136 мин; температура варки – 88 0С; расход перуксусной кислоты - 0,4 г/г а.с.с. Физико-химические свойства полученной технической целлюлозы представлены в таблице 1.

Показатели	Целлюлоза шелухи овса	соломы овса	Выход целлюлозы, %
Массовая доля лигнина, %	3,1	4,2	58,8
α -целлюлоза, %	71	69	53,7
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 отбели. 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 «Камцелл-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 рН 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 способность, а также большим количеством функциональных групп (-ОН, -СООН). 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^{137} /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.