

А.В. Вураско, Е.И. Симонова, А.Р. Минакова

**СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ИЗ СОЛОМЫ И ШЕЛУХИ РИСА**

Введение. Целлюлозные волокна привлекают исследователей своими свойствами: биоразлагаемостью, возобновляемостью, высокой прочностью и жесткостью при низкой плотности и тепловом расширении, сорбционными свойствами и способностью модифицироваться самыми различными способами. Целлюлозосодержащие сорбенты удовлетворяют перечисленным требованиям, поскольку особенности строения элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы и наличие полярных гидроксильных групп в них обуславливают значительное сродство с дипольными молекулами воды. Это приводит к проявлению сильного донорно-акцепторного взаимодействия между ними с образованием водородных связей или других типов межмолекулярных взаимодействий [Маслакова и др., 2016].

Начало изучения сорбционных процессов на целлюлозе и ее производных относится к 1950-м гг. [Скурихина и др., 1958]. Основным носителем сорбционных свойств клеточной стенки считают вторичную оболочку – слой S_2 . На долю вторичной оболочки приходится около 90 % от общей величины набухания и усушки. К центрам сорбции в клеточной стенке относят гидроксильные группы, атомы кислорода глюкопиранозного кольца и гликозидные связи целлюлозы, карбоксильные, карбонильные, ацетильные группы гемицеллюлоз. Расстояние между соседними гидроксильными группами, водородными и кислородными атомами в макромолекулах целлюлозы, т. е. между центрами сорбции, колеблется в пределах 0,27...0,3 нм [Коловская и др., 1989].

Помимо высоких сорбционных характеристик сорбционный материал на основе целлюлозы должен обладать нейтральным рН, хорошими впитывающими свойствами, прочностью, высокой белизной. Ранее проведенными исследованиями установлено [Симонова и др., 2017], что целлюлоза из плодовых оболочек злаковых культур обладает высокой сорбционной емкостью. Однако относительно короткие волокна затрудняют получение прочного бумажного материала. В то же время целлюлоза из соломы,

наоборот, обладает относительно большой длиной волокна и приемлемыми сорбционными свойствами. Особенностью недревесного растительного сырья является наличие высокого содержания минеральных компонентов. Ранее проведенными исследованиями показано, что наличие неорганических веществ в технической целлюлозе снижает ее сорбционные свойства [Sharovalova и др., 2017]. Поэтому в технологии окислительно-органосольвентной варки предусмотрено предварительное удаление из растительного сырья минеральных компонентов.

С учетом вышеизложенного для разработки эффективных целлюлозо-содержащих сорбентов интерес представляет композиционный материал из целлюлозы шелухи и целлюлозы соломы.

Цель исследования – получение сорбционных материалов на основе технической целлюлозы из соломы и шелухи риса (RH), полученной окислительно-органосольвентным способом с предварительной щелочной обработкой растительного сырья.

Задачи исследования: получение технической целлюлозы с минимальным содержанием минерального компонента из соломы и RH; получение и анализ целлюлозы; размол технической целлюлозы и составление композиции; анализ полученных материалов с точки зрения сорбционных свойств.

Методика исследования. Получение технической целлюлозы из соломы риса (RS) и RH проводили в две стадии в лабораторной реакторной системе LR-2.ST: первая стадия – щелочная обработка, вторая – окислительно-органосольвентная варка. Подробно методика эксперимента изложена в работе [Вураско и др., 2018].

Анализ полученной технической целлюлозы проводили по следующим методикам: определение влажности – ГОСТ 16932; определение зольности – ГОСТ 18461; определение остаточного лигнина – ГОСТ 11960; определение сорбционной способности по йоду и степени кристалличности [Минакова, 2008]; определение белизны – ГОСТ 7690; определение адсорбционной способности по метиленовому голубому (МГ) – ГОСТ 4453; определение рН холодного экстрагирования водной вытяжки – ГОСТ 12523; вододержание [Мертин, 2013].

Определение удельной поверхности образцов целлюлозы проводили по адсорбции и десорбции азота. Подготовку образца в количестве 0,2...0,3 г проводили 2 ч при комнатной температуре; 48 ч при 40 °С; 2 ч перед измерением. Параметры прибора: полный ход – 17,081 см³; ½ такта – 8,54 см³; ¼ объема хода – 4,32 см³; холостой ход – 0,32 см³. Условия определения: максимальное адсорбционное давление 900 торр; минимальное

давление насыщения 754 торр; начальное давление нагрузки 300 торр; температура поршня 307,13 К; температура образца 77,13 К.

Размол технической целлюлозы проводили в лабораторной мельнице типа PFI при следующих условиях: концентрация массы 10%, давление размола $3,33 \pm 0,1$ Н на 1 мм длины ножа, частота вращения барабана $24,3 \pm 0,5$ с⁻¹, количество оборотов 2500...30000. Температура размалывающего сосуда и суспензии целлюлозы составляла 20 ± 5 °С.

Результаты исследования. Растительное сырье из риса в своем составе содержит до 30 % минеральных компонентов от абсолютно сухого сырья (а.с.с.). Для удаления минерального компонента из растительного сырья при проведении окислительно-органосольвентной варки используют стадию щелочной обработки.

В качестве объектов исследования использовали RH и RS из Краснодарского края, урожая 2015 г., известного компонентного состава [Вураско и др., 2018].

Для выбора оптимальных условий щелочной обработки RS были проведены предварительные исследования, проведен анализ полученного волокнистого материала. На основании реализации двухуровневого двухфакторного полного факторного эксперимента получены экспериментально-статистические модели выхода волокнистого материала и содержания в них лигнина и минеральных компонентов. Для решения оптимизационной задачи применен численный метод обобщенного приведенного градиента с использованием программы Excel «Поиск решений» [Вураско и др., 2018].

По окончании варки отработанный варочный раствор отделяли от технической целлюлозы через сливной клапан реакторной системы. Полученную техническую целлюлозу анализировали. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Выход и характеристики технической целлюлозы из RH и RS

Yield and characteristics of technical cellulose from rice husk and straw

Показатели технической целлюлозы	RS	RH
Выход технической целлюлозы, % от а.с.с.	56,8±0,5	56,5±0,5
Степень помола, °ШР	18	14
Содержание лигнина, % от а.с. целлюлозы	2,5±0,2	3,0±0,2
Зольность, % от а.с. целлюлозы	0,05±0,01	0,05±0,01

Техническая целлюлоза имеет более высокий выход, по сравнению с промышленными образцами сульфитной и сульфатной целлюлозы, при относительно невысоком содержании остаточного лигнина и низкой зольности.

По литературным данным требования к сорбционным целлюлозным материалам заключаются: в высокой скорости массообмена, доступности, механической устойчивости, однородности по химическому и морфологическому составу, высокой впитывающей способности, экологической безопасности (биоразлагаемости), селективности по отношению к адсорбатам, высоким значениям удельной поверхности, сорбционной и адсорбционной способности и отсутствию примесей [Золотов, 2002; Золотов и др., 1997]. Составим перечень показателей для целлюлозосодержащих сорбционных материалов, учитывающий эти требования: сорбционная способность (сорбция, адсорбция, удельная поверхность, степень кристалличности, значение рН водной вытяжки); химический состав (наличие примесей в виде лигнина, гемицеллюлоз, смол и жиров, минеральных компонентов в виде оксидов металлов); экологическая безопасность при утилизации (биологическая и термическая разлагаемость); физические свойства (водоудержание, капиллярная впитываемость, прочность, белизна).

Результаты анализа технической целлюлозы с учетом сформулированных показателей приведены в табл. 2.

Удельная поверхность является основным параметром для оценки возможности использования целлюлозы в качестве сорбционных материалов. Удельную поверхность определяли для образцов целлюлозы из RH, данные представлены в табл. 3.

Таблица 2

Сорбционные характеристики технической целлюлозы из RH и RS

Sorption characteristics of technical cellulose from straw and rice husks

Показатели технической целлюлозы	RS	RH
Сорбционная способность по йоду, %	37,9±0,2	50,4±0,2
Адсорбционная способность по МГ, мг/г	63,8±0,2	56,6±0,2
Значение рН водной вытяжки	6,5±0,1	6,8±0,1
Водоудержание, %	220±0,5	280±0,5
Капиллярная впитываемость, мм	26,0±0,2	25,0±0,2
Степень кристалличности, %	33±0,5	25±0,5
Белизна, %	79,0±0,5	89,0±0,5

Удельная поверхность технической целлюлозы из RH**Specific surface area of technical cellulose from rice husk**

Показатели		Техническая целлюлоза из RH
Объем пор p/p_0 , $\text{см}^3\text{г}^{-1}$ (0,98)		0,040
Площадь поверхности (БЭТ), $\text{м}^2\text{г}^{-1}$		18,0
Мезопоры, десорбция	Общий объем пор, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	0,033
Мезопоры, адсорбция	Общий объем пор, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	0,026
	Максимальный диаметр, нм	3,4
	Общая поверхность пор, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	17,7
Микропоры, десорбция	Объем пор, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	0,006
	Общая поверхность пор, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	15,7
Микропоры, адсорбция	Объем пор, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	0,014
	Общая поверхность пор, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	17,0

Значения удельной поверхности, сорбционной способности, рН водной вытяжки и водоудержания позволяют рассматривать полученную техническую целлюлозу как перспективный сорбционный материал.

Известным способом повышения сорбционной способности целлюлозных волокон является увеличение степени помола. При размоле происходит дополнительная гидратация, фибрилляция и увеличение удельной поверхности волокон, освобождаются дополнительные гидроксильные и карбоксильные группы [Смолин и др., 2011]. Потому в работе для увеличения сорбционных свойств техническую целлюлозу подвергали размолу. Зависимость степени помола от продолжительности размола представлена на рис. 1.

Размол целлюлозы в мельнице типа PFI из RS можно описать двумя периодами: первый период характеризуется быстрым повышением степени помола – продолжительность его составляет до семи минут; во втором периоде степень помола поднимается медленнее, что обусловлено внутренним фибриллированием волокон и характеризуется достижением необходимой степени помола 60°ШР за период с восьмой по четырнадцатую минуту.

Целлюлоза из RH размальывается равномерно и достигает максимальной в заданных условиях степени помола – $47,5^\circ\text{ШР}$ за 20 мин.

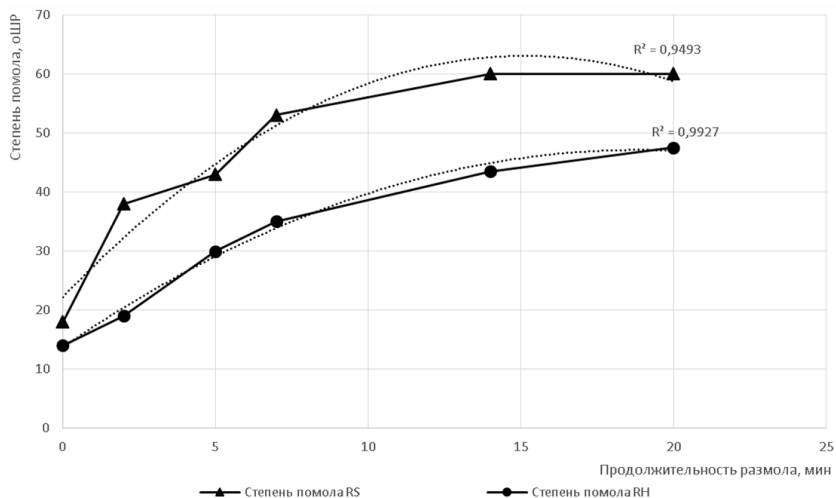


Рис. 1. Динамика размола технической целлюлозы из недревесного растительного сырья

Fig.1. Specific surface area of technical cellulose from rice husk

Поскольку целлюлоза из RH обладает более высокими сорбционными характеристиками, по сравнению с целлюлозой из RS, в дальнейшем используем ее как целлюлозу-адсорбент (ЦА_{RH}), а техническую целлюлозу из риса – как целлюлозу-основу (ЦО_{RS}). Путем сочетания ЦА_{RH} и ЦО_{RS} с разной степенью помола при соотношении 1:1 получены целлюлозные композиции, свойства которых представлены на рис. 2–4.

Из рис. 2 видно, что при постоянном содержании ЦО_{RS} в композиции, независимо от ее степени помола (38, 39, 43, 53 °ШП), капиллярная впитываемость изменяется в пределах погрешности измерений. При постоянном содержании ЦО_{RS} в композиции и добавлении к ней ЦА_{RH} с возрастающей степенью помола (35, 39, 43,5, 47,5 °ШП) капиллярная впитываемость снижается незначительно (на 1...2,5 мм).

Из рис. 3 следует, что при увеличении степени помола ЦО_{RS} в композиции сорбционная способность по йоду возрастает (при повышении степени помола на 15 °ШП сорбционная способность по йоду увеличивается в среднем на 8%). Графические зависимости, описанные линиями тренда, показывают, что при постоянном содержании ЦО_{RS} в композиции и добавлении к ней ЦА_{RH} с возрастающей степенью помола (35, 39, 43,5, 47,5 °ШП) сорбционная способность по йоду также увеличивается. Следовательно, на сорбционную способность по йоду оказывает влияние как степень помола ЦА_{RH} , так и степень помола ЦО_{RS} .

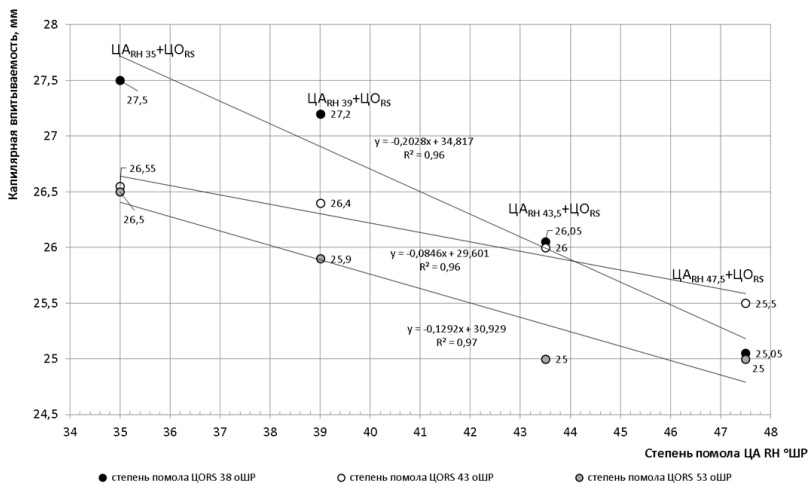


Рис. 2. Зависимость значений капиллярной впитываемости от степени помола технической целлюлозы

Fig. 2. The dependence of the capillary absorption of the grinding technical cellulose

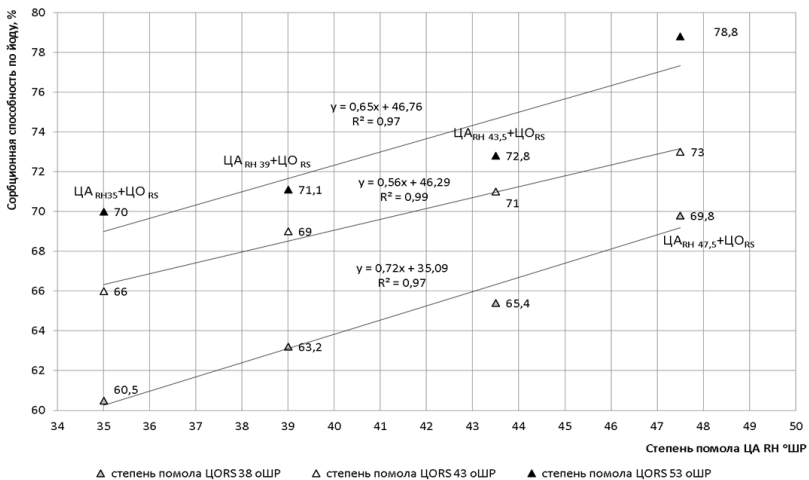


Рис. 3. Зависимость значений сорбционной способности по йоду от степени помола технической целлюлозы

Fig. 3. Dependence of iodine sorption capacity values on the degree of technical cellulose grinding

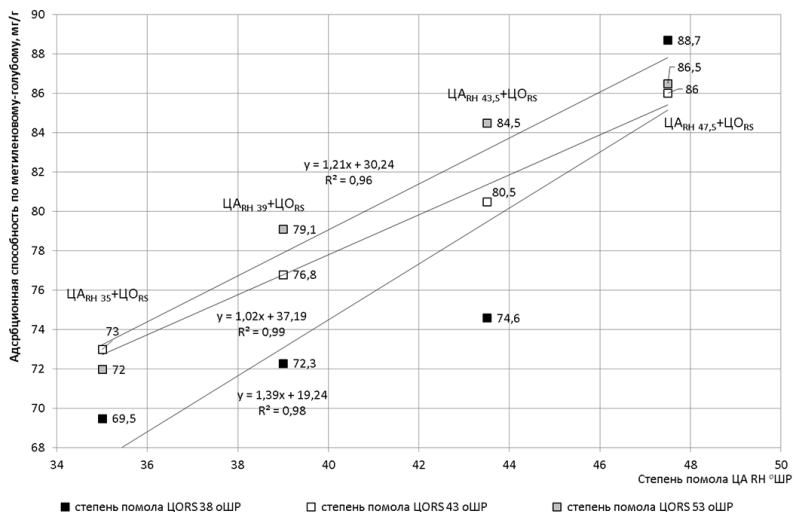


Рис. 4. Зависимость значения адсорбционной способности по МГ от степени помола технической целлюлозы

Fig. 4. The dependence of the adsorption capacity of methylene blue on the degree of grinding of technical cellulose

Для показателя адсорбционной способности по МГ (рис. 4) установлены следующие закономерности: при постоянном содержании ЦО_{RS} в композиции независимо от ее степени помола (38, 39, 43, 53 °ШР) адсорбционная способность по МГ находится в пределах погрешности измерений; при постоянном содержании ЦО_{RS} в композиции и добавлении к ней ЦА_{RH} с возрастающей степенью помола (35, 39, 43,5, 47,5 °ШР) адсорбционная способность по МГ возрастает. Лучшие результаты достигнуты при добавлении ЦА_{RH} при максимальной степени помола (47,5 °ШР) независимо от степени помола ЦО_{RS}.

Анализ зависимостей показал, что в некоторых случаях сорбционные характеристики композиции ЦА_{RH}+ЦО_{RS} превышают значения сорбционных характеристик, отдельно взятых ЦА_{RH} и ЦО_{RS}, что наводит на мысль о возникновении синергетического эффекта. Синергетический эффект – это системный эффект, возникновение которого объясняют тем, что систему как целостность всегда характеризует набор свойств, превышающих сумму свойств отдельных ее элементов [Рыбак, 1962; Шарифуллин и др., 2007].

Для расчета эффективности композиций на основе технической целлюлозы предложен следующий подход. Для количественной оценки эф-

фактивности композиции (коэффициента синергизма – $K_{CЭ}$) используем отношение сорбционных показателей композиционного материала, полученных в результате исследования ($K_{\text{эксп}}$) к сорбционным показателям композиции, рассчитанной по правилу аддитивности ($K_{\text{расч}}$):

$$K_{CЭ} = \frac{K_{\text{эксп}}}{K_{\text{расч}}}.$$

Очевидно, что при $K_{CЭ} > 1$ присутствует синергетический эффект, при $K_{CЭ} = 1$ зависимость подчинена правилу аддитивности, при $K_{CЭ} < 1$ присутствует антагонистический эффект. Показано, что эффект синергизма характерен для адсорбционной способности по МГ. Коэффициент синергизма возрастает с увеличением степени помола ЦА_{РН} с 1,07 до 1,12 с учетом погрешности измерений.

По мнению исследователей [Кленкова, 1976; Коловская и др., 1989; Масас, 2016] макромолекулы целлюлозы образуют три фазы: кристаллическую (упорядоченную), паракристаллическую (с дефектами кристаллической решетки) и аморфную (неупорядоченную). В таких полимерах поглощение жидкости происходит аморфными областями, а на кристаллических участках имеет место адсорбция поверхностью; исключения составляют паракристаллические участки.

Помимо этого, следует учитывать, что целлюлозные материалы имеют следующие группы пор и капилляров: внутрифибриллярные нерегулярной упаковки с размерами ниже 1,5 нм; межфибриллярные поры (пустоты), которые обнаруживаются методами сорбции и порозиметрии и лежат в пределах 1,5...10 нм. В целлюлозосодержащих сорбционных материалах внутрифибриллярным порам и капиллярам соответствуют микро- (0,5...1,0 нм) и супермикропоры (0,7...1,5 нм), а межфибриллярным – часть мезопор до 10 нм [Папков и др., 1976].

Учитывая это, можно предположить, что при размоле за счет образования большего количества аморфных участков образуются дополнительные поры различной природы, с развитой активной удельной поверхностью и микрофибриллами [Грунин и др., 2012]. Взаимное проникновение микрофибрилл целлюлозных материалов различной природы, на внутренней поверхности которых расположены активные центры (группы –ОН, –СН и –СООН), создает электрические поля. Противоположные и одноименно заряженные стенки пор удерживаются на некотором расстоянии за счет кулоновского отталкивания [Verlhas и др., 1990], что позволяет реагентам сорбироваться не только на поверхности, но и внутри целлюлозо-

содержащего материала, чем и можно объяснить возникновение синергетического эффекта при составлении композиции из двух волокнистых полуфабрикатов с различной степенью помола.

Выводы. Итак, в условиях оптимальной щелочной обработки и последующей окислительно-органо-сольвентной варки получена техническая целлюлоза из RS и RH с минимальным содержанием минерального компонента (0,05 % от а.с.ц.); выходом RS – 56,8 %, RH – 56,5 % от а.с.ц., содержанием остаточного лигнина RS – 2,5 %, RH – 3,0 % от а.с.ц. Получены целлюлозосодержащие сорбционные материалы, состоящие из двух волокнистых полуфабрикатов с различной степенью помола.

При постоянном содержании ЦО_{RS} в композиции, независимо от ее степени помола (38, 39, 43, 53 °ШР), капиллярная впитываемость изменяется в пределах погрешности измерений. При постоянном содержании ЦО_{RS} в композиции и добавлении к ней ЦА_{RH} с возрастающей степенью помола (35, 39, 43,5, 47,5 °ШР) капиллярная впитываемость снижается незначительно на 1...2,5 мм.

Сорбционная способность по йоду зависит как от степени помола ЦА_{RH}, так и от степени помола ЦО_{RS}. С увеличением степени помола сорбционная способность по йоду возрастает. Адсорбционная способность по МГ при постоянном содержании ЦО_{RS} 50 % в композиции и добавлении к ней ЦА_{RH} с увеличивающейся степенью помола (35, 39, 43,5, 47,5 °ШР) возрастает. Лучшие результаты достигнуты при добавлении ЦА_{RH} с максимальной степенью помола (47,5 °ШР) и любой степени помола ЦО_{RS}.

Установлено, что количественная оценка эффективности композиции подтвердила наличие эффекта синергизма, который характерен для адсорбционной способности по МГ и возрастает с увеличением степени помола ЦА_{RH} с 1,07 до 1,12 с учетом погрешности эксперимента.

Библиографический список

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

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

Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю., Никольская Е.А., Таланцев В.И. Микроструктура целлюлозы и ее изучение методом релаксации ЯМР // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2012. Т. 54, № 3. С. 397–405.

Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химический анализ без лабораторий: [тест-методы] // Вестник РАН. 1997. Т. 67, № 6. С. 508–513.

Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.

Кленкова Н.М. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976. 367 с.

Коловская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск: Наука, 1989. 216 с.

Масас Д.С. Разработка представлений о надмолекулярных перестройках целлюлозы в процессе ее взаимодействия с водой: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2016. 136 с.

Маслакова Т.И., Первова И.Г., Маслаков А.А., Симонова Е.И., Вураско А.В. Исследование особенностей иммобилизации гетарилформаза на целлюлозо-содержащие матрицы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 6. С. 847–857.

Мертин Э.В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органосольвентным способом с применением озона: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2013. 153 с.

Минакова А.Р. Получение целлюлозы окислительно-органосольвентным способом при переработки растительного сырья: дис. ... канд. техн. наук. Архангельск, 2008. 151 с.

Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 232 с.

Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: ГНТИНГТЛ, 1962. 880 с.

Симонова Е.И., Вураско А.В., Циликова А.О., Шаповалова И.О., Первова И.Г., Маслакова Т.И. Получение сорбционных материалов на основе технической целлюлозы из недревесного растительного сырья // Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности : матер. V Всерос. отрасл. науч.-практ. конф. Пермь, 2017. С. 143–151.

Скурихина Г.М., Юрьев В.И. Изучение обменно-адсорбционных свойств монокарбоксилцеллюлозы // Журнал прикладной химии. 1958. Т.31, № 5. С. 931–937.

Смолин А.С., Бисальская М., Шабель С., Шабиев Р.О. Влияние размола и фракционирования на электроповерхностные свойства целлюлозных гидросуспензий // Химия растительного сырья. 2011. № 3. С. 183–192.

Шарифуллин В.Н., Шарифуллин А.В., Сулейманов А.Т., Байбекова Л.Р. Расчет функции синергизма при использовании композиционных ингибиторов // Вестник Казанского технологического университета. 2007. С. 93–101.

Shapovalova I., Vurasko A., Petrov L., Eduard Kraus., Heinrich L., Michael H., Stoyanov O. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk // Journal of Applied Polymer Science, Version of Record online. 2017. P. 1–9. DOI: 10.1002/app.45796.

Verlhas C., Dedier J., Chanzy H. Availability of surface hydroxyl groups in Valonia and bacterial cellulose // J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chemistry. Vol. 28. P. 1171–1177.

References

Grunin YU.B., Grunin L.Yu., Nikol'skaya E.A., Talancev V.I. Mikrostruktura cellyulozy i ee izuchenie metodom relaksacii YAMR [The microstructure of cellulose and its study by the method of relaxation by NMR]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A.* 2012. Vol. 54, no 3, pp. 397–405. (In Russ).

Klenkova N.M. Struktura i reakcionnaya sposobnost' cellyulozy [Structure and reactivity of cellulose]. L.: Science, 1976. 367 p. (In Russ).

Kolovskaya E.A., Loskutov S.R., CHudinov B.S. Fizicheskie osnovy vzaimodejstviya drevesiny s vodoj [Physical bases of interaction of wood with water]. Novosibirsk: Science, 1989. 216 p. (In Russ).

Masas D.S. Razrabotka predstavlenij o nadmolekulyarnyh perestrojkah cellyulozy v processe ee vzaimodejstviya s vodoj [Development of ideas about supramolecular rearrangements of cellulose in the process of its interaction with water]: dis. ... cand. tech. sciences. Kazan, 2016. 136 p. (In Russ).

Maslakova T.I., Pervova I.G., Maslakov A.A., Simonova E.I., Vurasko A.V. Issledovanie osobennostej immobilizacii getarilformazanov na cellyulozosoderzhashchie matricy [Research of features of getinformation immobilization on cellulose-containing matrix]. *Sorption and chromatographic processes*, 2016, vol. 16, no. 6, pp. 847–857. (In Russ).

Mertin E.V. Poluchenie cellyulozy shchelochno-okislitel'no-organosol'ventnym sposobom s primeneniem ozona [Production of cellulose by alkaline-oxidative-organosolvent method using ozone]: dis. ... cand. tech. sciences. Ekaterinburg, 2013. 153 p. (In Russ).

Minakova A.R. Poluchenie cellyulozy okislitel'no-organosol'ventnym sposobom pri pererabotki rastitel'nogo syr'ya [Production of cellulose by the oxidation-organosolvent method during the processing of vegetable raw materials]: dis. ... cand. tech. sciences. Arkhangelsk, 2008. 151 p. (In Russ).

Papkov S.P., Fajnberg E.H.Z. Vzaimodejstvie cellyulozy i cellyuloznyh materialov s vodoj [The interaction of cellulose and cellulosic materials with water]. Moscow: Chemistry, 1976. 232 p. (In Russ).

Rybak B.M. Analiz nefti i neftiproduktov [Analysis of oil and oil products]. Moscow: GNTINGL 1962. 880 p. (In Russ).

Shapovalova I., Vurasko A., Petrov L., Eduard Kraus., Heinrich L., Michael H., Stoyanov O. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk. *Journal of Applied Polymer Science, Version of Record online*, 2017, pp. 1–9. DOI: 10.1002/app.45796.

SHarifullin V.N., SHarifullin A.V., Sulejmanov A.T., Bajbekova L.R. Raschet funktsii sinergizma pri ispol'zovanii kompozitsionnykh ingibitorov [Calculation of the synergistic function using composite inhibitors]. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2007, pp. 93–101. (In Russ).

Simonova E.I., Vurasko A.V., Cilikova A.O., SHapovalova I.O., Pervova I.G., Maslakova T.I. Poluchenie sorbtsionnykh materialov na osnove tekhnicheskoy cellyulozy iz nedrevesnogo rastitel'nogo syr'ya [Obtaining sorption materials on the basis of technical cellulose from non-wood plant material]. V all-Russian scientific-practical conference «prospects of development of techniques and technologies in the pulp and paper and woodworking industry», Perm, 2017 – March 24–25, pp. 143–151. (In Russ).

Skurikhina G.M., YUr'ev V.I. Izuchenie obmenno-adsorbtsionnykh svoystv monokarbonsilcellyulozy [Study of the exchange-adsorption properties of monocarboxycellulose]. *Zhurn. prikl. himii*, 1958, vol. 31, no. 5, pp. 931–937. (In Russ).

Smolin A.S., Bisal'skaya M., SHabel' S., SHabiev R.O. Vliyanie razmola i frakcionirovaniya na ehlektropoverhnostnye svoystva cellyuloznykh gidrosuspenszij [Influence of grinding and fractionation on the electro-surface properties of cellulosic hydrosuspensions]. *Chemistry of plant raw materials*, 2011, no 3, pp. 183–192. (In Russ).

Verlhas C., Dedier J., Chanzy H. Availability of surface hydroxyl groups in Valonia and bacterial cellulose. *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 28, pp. 1171–1177.

Vurasko A.V., Simonova E.I., Pervova I.G., Minakova A.R. Resursosberegayushchaya tekhnologiya polucheniya tekhnicheskoy cellyulozy iz nedrevesnogo rastitel'nogo syr'ya i oblasti ee primeneniya [Resource-saving technology for the production of industrial pulp from non-wood plant materials and its application area]. *Vestnik Permskogo nacional'no issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ehkologiya. Urbanistika*, 2018, no. 2, pp. 21–32. (In Russ).

Vurasko A.V., Simonova E.I., Minakova A.R. Izuchenie zakonomernostey vliyaniya shchelochnoj obrabotki na svoystva organosolventnoj cellyulozy iz solomy risa [Study of the effects of alkaline treatment on the properties of organic solvent pulp from rice straw]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 2018, is. 223, pp. 228–248. (In Russ).

Zolotov Yu.A. Himicheskie test-metody analiza [Chemical test methods of analysis]. Moscow, Editorial URSS. 2002. 304 p. (In Russ).

Zolotov YU.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. Himicheskij analiz bez laboratorij: test-metody [Chemical analysis without laboratories: test methods]. *Vestnik RAN*, 1997, vol. 67, no. 6, pp. 508–513. (In Russ).

Материал поступил в редакцию 14.12.2018 г.

Вураско А.В., Симонова Е.И., Минакова А.Р. Сорбционные материалы на основе технической целлюлозы из соломы и шелухи риса // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2019. Вып. 226. С. 139–154. DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.139-154

Целлюлоза из плодовых оболочек злаковых культур обладает высокой сорбционной емкостью. Однако относительно короткие волокна затрудняют получение прочного бумажного материала. В то же время целлюлоза из соломы, наоборот, обладает относительно большой длиной волокна и приемлемыми сорбционными свойствами. Для разработки эффективных целлюлозосодержащих сорбентов интерес представляет композиционный материал из целлюлозы шелухи и целлюлозы соломы. Цель исследования – получение сорбционного материала на основе технической целлюлозы из соломы и шелухи риса. Техническая целлюлоза из соломы и шелухи риса получена окислительно-органосольвентным способом с предварительной щелочной обработкой растительного сырья (зольность ее 0,05 % от абсолютно сухой целлюлозы). При этом целлюлозу из соломы риса применяли в качестве целлюлозы-основы, а целлюлозу из шелухи риса – как целлюлозу-адсорбент. При постоянном содержании целлюлозы-основы в композиции независимо от степени ее помола капиллярная впитываемость изменяется в пределах погрешности измерений. При постоянном содержании целлюлозы-основы в композиции и добавлении к ней целлюлозы-адсорбента с возрастающей степенью помола капиллярная впитываемость снижается незначительно (на 1...2,5 мм). Сорбционная способность по йоду зависит от степени помола как целлюлозы-адсорбента, так и целлюлозы-основы. С увеличением степени помола сорбционная способность по йоду возрастает. Адсорбционная способность по метиленовому голубому при постоянном содержании 50% целлюлозы-основы в композиции и добавлении к ней целлюлозы-адсорбента с увеличивающейся степенью помола (35, 39, 43,5, 47,5 °ШР) возрастает. Установлено, что количественная оценка эффективности композиции подтвердила наличие эффекта синергизма, который характерен для адсорбционной способности по метиленовому голубому и возрастает с увеличением степени помола целлюлозы-адсорбента с 1,07 до 1,12 с учетом погрешности эксперимента.

Ключевые слова: целлюлоза, сорбционные материалы, окислительно-органосольвентная варка, шелуха, солома, недревесное сырье.

Vurasko A.V., Simonova I.E., Minakova A.R. Sorption materials on the basis of technical cellulose from straw and rice husk. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnikeskoj Akademii*, 2019, is. 226, pp. 139–154 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.139-154

Cellulose from the fruit shells of cereals has a high sorption capacity. However, relatively short fibers make it difficult to obtain durable paper material. At the same time,

straw cellulose, on the contrary, has a relatively long fiber length and acceptable sorption properties. For the development of effective cellulose sorbents of interest is a composite material of cellulose husks and cellulose straw. The aim of the work is to obtain sorption materials on the basis of technical cellulose from straw and rice husks obtained by oxidation-organosolvent method with pre-alkaline treatment of vegetable raw materials. In the course of work, technical cellulose from straw and rice husks with ash content of 0.05% of completely dry cellulose was obtained. Upon receipt of the sorption material, cellulose from rice straw is used as a base cellulose, and cellulose from rice husk as cellulose is an adsorbent. With a constant content of cellulose base in the composition, regardless of its degree of grinding, capillary absorbency varies within the measurement error. With a constant content of cellulose-base in the composition and the addition of cellulose-adsorbent with an increasing degree of grinding capillary absorbency decreases slightly (1...2,5 mm). The sorption capacity of iodine depends on the degree of grinding, as cellulose-adsorbent, and the degree of grinding of cellulose-base. With increasing degree of grinding sorption capacity of iodine increases. Adsorption capacity of methylene blue at a constant content of cellulose-base 50 % in the composition and the addition of cellulose-adsorbent with an increasing degree of grinding (35, 39, 43.5, 47.5 °SHR) increases. It was found that the quantitative evaluation of the composition efficiency confirmed the presence of synergism effect, which is typical for the adsorption capacity of methylene blue and increases with increasing the degree of cellulose-adsorbent grinding from 1.07 to 1.12, taking into account the experimental error.

Key words: cellulose, sorption materials, oxidative-organosolvent cooking, husks, straw, non-wood raw materials.

ВУРАСКО *Алеся Валерьевна* – профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Уральского государственного лесотехнического университета, доктор технических наук.

620100, ул. Сибирский тракт, д. 37, г. Екатеринбург, Россия. E-mail: Vurasko2010@yandex.ru

VURASKO *Alesya V.* – DSc (Technical), Professor of the department technology of pulp and paper industries and polymer processing Ural State Forest Engineering University.

620100. Siberian tract 37. Yekaterinburg. Russia. E-mail: Vurasko2010@yandex.ru

СИМОНОВА *Елена Игоревна* – соискатель, старший преподаватель кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Уральского государственного лесотехнического университета.

620100, ул. Сибирский тракт, д. 37, г. Екатеринбург, Россия. E-mail: bliznyukova1989@mail.ru

SIMONOVA Elena I. – postgraduate, senior teacher of department technology of pulp and paper industries and polymer processing Ural State Forest Engineering University.

620100. Siberian tract 37. Yekaterinburg. Russia. E-mail: bliznyakova1989@mail.ru

МИНАКОВА Анастасия Рашитовна – доцент кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Уральского государственного лесотехнического университета.

620100, ул. Сибирский тракт, д. 37, г. Екатеринбург, Россия. E-mail: galimova_ar@mail.ru

MINAKOVA Anastasiya R. – PhD (Technical), associate Professor of department technology of pulp and paper industries and polymer processing Ural State Forest Engineering University.

620100. Siberian tract 37. Yekaterinburg. Russia. E-mail: galimova_ar@mail.ru