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

Уральский государственный лесотехнический университет

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ОБЛАСТИ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

В условиях истощения сырьевых ресурсов в виде хвойной и лиственной древесины перспективным является расширение сырьевой базы для целлюлозно-бумажной промышленности за счет привлечения недревесных видов растительного сырья, в частности отходов переработки крупяных и злаковых культур. Поэтому целью работы является реализация ресурсосберегающей технологии получения технической целлюлозы из крупяных и злаковых культур путем окислительно-органосольвентной делигнификации, определение физико-химических и экологических характеристик целлюлозы и оценка области ее применения с учетом возможных ограничений из-за превышения содержания металлов-экотоксикантов выше допустимого уровня. В ходе работы установлено, что, даже применяя экологически малоопасный способ делигнификации, нельзя быть уверенным в гигиенической безопасности продукции, полученной из сырья, выращенного в условиях техногенного загрязнения. Анализ технической целлюлозы на загрязненность металлами-экотоксикантами проводили методами оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-OES) и масс-спектрометрии (ICP-MS) с индуктивно связанной плазмой. Выявлено, что в условиях техногенной нагрузки наблюдается тенденция к бионакоплению и удержанию фитомассой токсичных элементов. Впервые показано, что щелочная обработка и окислительно-органосольвентная делигнификация не приводит к снижению концентрации металлов-экотоксикантов в технической целлюлозе до допустимого уровня. В то же время техническая целлюлоза, полученная данным способом, имеет высокий выход конечного продукта при низком содержании остаточного лигнина; причем целлюлоза из шелухи обладает сорбционной емкостью по йоду (мг/г), превышающей емкость хлопковой целлюлозы. Таким образом, техническую целлюлозу из недревесного растительного сырья можно рекомендовать для получения сорбционных материалов для хроматографического анализа и очистки загрязненных природных и сточных

Ресурсосберегающая технология получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья и области ее применения / А.В. Вураско, Е.И. Симонова, И.Г. Первова, А.Р. Минакова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2018. – № 2. – С. 21–32. DOI: 10.15593/2409-5125/2018.02.02

Vurasko A., Simonova E., Pervova I., Minakova A. Resource-saving technology of producing technical cellulose of non-wood vegetable raw material and the field of its application. PNRPU. Applied ecology. Urban development. 2018. No. 2. Pp. 21-32. DOI: 10.15593/2409-5125/2018.02.02

вод, например, от радионуклидов. Применение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в случаях превышения содержания металлов-экотоксикантов выше допустимого уровня невозможно в пищевой и фармацевтической промышленности.

Ключевые слова: ресурсосбережение, целлюлоза, сорбенты, экотоксиканты, делигнификация, шелуха, солома, недревесное сырье.

Введение. В условиях истощения сырьевых ресурсов в виде хвойной и лиственной древесины перспективным является расширение сырьевой базы для целлюлозно-бумажной промышленности за счет привлечения недревесных видов растительного сырья, в частности отходов переработки крупяных и злаковых культур. Техническая целлюлоза и продукты ее переработки получают все большее распространение в качестве сырья для химической, фармацевтической, пищевой, оборонной промышленности, а также при решении экологических проблем [1–5]. Фармацевтическая и пищевая промышленности предъявляют к технической целлюлозе высокие требования не только к физико-химическим характеристикам, но и к содержанию тяжелых металлов в них. Даже используя в качестве сырья крупяные и злаковые культуры и применяя экологически малоопасный способ делигнификации, нельзя быть уверенным в гигиенической безопасности продукции. По масштабам загрязнения окружающей природной среды в результате хозяйственной деятельности человека тяжелые металлы занимают особое место среди загрязняющих веществ, так как активно участвуют в биологических процессах. Растения не только поглощают металлы техногенного происхождения, но и способны депонировать значительные их количества в биомассе и тем самым временно выводить металлы из круговорота веществ в окружающей среде. Способность продуцентов аккумулировать тяжелые металлы не только имеет большое значение для фиторемедиации загрязненных территорий, но и повышает токсичность растительной продукции [3]. Это обстоятельство и определяет необходимость проведения эколого-химических исследований содержания металлов в биомассе растений и в материалах на их основе.

Целью работы является реализация ресурсосберегающей технологии получения технической целлюлозы из крупяных и злаковых культур путем окислительно-органосольвентной делигнификации, определение физико-химических и эколого-химических характеристик целлюлозы и оценка области ее применения с учетом возможных ограничений из-за превышения содержания металлов-экотоксикантов выше допустимого уровня. Для достижения цели необходимо решить задачи: выбрать и проанализировать растительное сырье в виде крупяных и злаковых культур, выращенных в регионах Российской Федерации, различающихся уровнем и характером техногенной экологической нагрузки; получить техническую целлюлозу из

растительного сырья окислительно-органосольвентным способом и определить ее физико-химические характеристики; оценить загрязненность металлами-экоотоксикантами биомассы растений и технической целлюлозы как перспективного сырья пищевого назначения; выдать рекомендации по области применения полученной технической целлюлозы с учетом ее химических особенностей и эколого-химических характеристик.

Экспериментальная часть. Анализ исходного сырья. В качестве объектов исследования использовали отходы переработки крупяных и злаковых культур, традиционно выращиваемых на территориях, различающихся уровнем и характером техногенной экологической нагрузки: шелуху и солому риса (Краснодарский край, урожай 2015 г.), шелуху гречихи, солому овса (Челябинская область, урожай 2015 г.). Химический состав растительного сырья представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав недревесного растительного сырья,
% от массы абсолютно сухого сырья (а.с.с.)

Компоненты	Солома		Шелуха	
	риса	овса	риса	гречихи
Целлюлоза Кюршнера–Хоффера [6, с. 106–107]	43,6 ± 1,0	47,0 ± 1,0	38,6 ± 1,0	29,4 ± 1,0
Лигнин, ГОСТ 11960	22,3 ± 0,2	18,0 ± 0,2	31,3 ± 0,2	34,7 ± 0,2
Вещества, растворимые:				
– в спиртобензольной смеси [6, с. 79–80]	5,1 ± 0,5	2,3 ± 0,5	2,0 ± 0,5	1,6 ± 0,5
– в воде [6, с. 83–84]	3,7 ± 0,5	4,0 ± 0,5	11,0 ± 0,5	7,4 ± 0,5
Минеральные вещества [6, с. 74–75]	13,7 ± 0,1	5,8 ± 0,1	16,9 ± 0,1	5,0 ± 0,1

Получение технической целлюлозы. Получение технической целлюлозы из растительного сырья проводили в две стадии [7, 8]. Первая стадия – щелочная обработка: жидкостный модуль – 1:10; концентрация NaOH – 1 н.; температура обработки – 90 °С; подъем температуры и продолжительность обработки 20 и 60 мин соответственно. Для получения технической целлюлозы из рисовой шелухи с сохранением минеральной части щелочную обработку не проводили. Вторая стадия – окислительно-органосольвентная варка волокнистого продукта равновесной перуксусной кислотой (рПУК): жидкостный модуль – 1:10; температура варки – 90 °С; продолжительность подъема температуры и варки 20 и 90 мин соответственно; расход варочной композиции в перерасчете на рПУК: для шелухи риса и гречихи 0,8 г на 1 г от а.с.с.; для соломы овса и риса 0,4 г/г а.с.с. Обе стадии проводили в лабораторной реакторной системе LR-2.ST. Техническую целлюлозу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

Определение физико-химических показателей технической целлюлозы: влажность ГОСТ 16932; лигнин ГОСТ 11960; содержание веществ, растворимых в спиртобензольной смеси ГОСТ 6841; зольность ГОСТ 18461; степень полимеризации ГОСТ 9105. Сорбционную емкость определяли по методике А.Р. Минаковой [9].

Анализ технической целлюлозы на загрязненность металлами-экотоксикантами. Сырье и образцы целлюлозы анализировали методами оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-OES) и масс-спектрометрии (ICP-MS) с индуктивно связанной плазмой.

Рентгенофазовый анализ образцов (XRPD) проводили в автоматическом рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab в диапазоне 10–50 из 2θ (°) со скоростью сканирования 5 °/мин.

Содержание диоксида кремния в зольном остатке определяли эмиссионным спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой на приборе «Optima 4300DV» фирмы Perkin Elmer.

Результаты и обсуждение. В ходе поэтапной обработки были получены образцы технической целлюлозы (табл. 2).

Таблица 2

**Выход и характеристики технической целлюлозы
на основе недревесного растительного сырья**

Показатель	Солома		Шелуха		
	риса	овса	риса	риса с минеральной частью	гречихи
	Номер образца				
	1	4	2	3	5
Выход целлюлозы, % от а.с.с.	56,8 ± 0,5	54,6 ± 0,5	56,5 ± 0,5	55,4 ± 0,5	52,3 ± 0,5
Содержание лигнина, % от а.с. целлюлозы	2,5 ± 0,2	2,1 ± 0,2	3,0 ± 0,2	5,2 ± 0,2	3,2 ± 0,2
Зольность, % от а.с. целлюлозы	0,05 ± 0,0	0,07 ± 0,0	0,05 ± 0,0	31,0 ± 0,0	0,05 ± 0,0
Сорбционная емкость по йоду, мг/г	37,9 ± 0,2	20,7 ± 0,2	64,2 ± 0,2	67,5 ± 0,2	62,3 ± 0,2
Степень полимеризации	1150	1350	720	560	640

Техническая целлюлоза (см. табл. 2), полученная данным способом, имеет высокий выход по сравнению с сульфатной (47 %) и сульфитной (49 %) хвойной целлюлозой, при относительно невысоком содержании остаточного лигнина для обеззоленных целлюлоз 2–3 % [10]. Сырье, про-

ходившее предварительную щелочную обработку, имеет низкую зольность – менее 1 % от а.с. целлюлозы. Целлюлоза, полученная из шелухи злаковых, обладает более высокой сорбционной емкостью по сравнению с хлопковой целлюлозой – 45 мг/г [9] и может быть рекомендована для получения сорбционных материалов в виде твердофазных матриц тест-средств, применяемых для анализа воды и сорбентов для радионуклидов [10–14]. Техническая целлюлоза из соломы обладает степенью полимеризации у беленой сульфитной целлюлозы [15] и может быть рекомендована для получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы [14].

Для определения фазового состояния SiO_2 , содержащегося в минеральной части технической целлюлозы (образец 3, табл. 2), проводили рентгенофазовый анализ образцов № 2 и 3, а также минерального остатка после медленного нагрева этих образцов до 500 °С и удаления из них целлюлозы. Результаты представлены на рисунке. Рентгенограммы образцов целлюлозы с сохраненной (3) и удаленной минеральной частью (2) соответствуют типичным рентгенограммам целлюлозы с низкой степенью кристалличности и имеют четыре пика при 16,4; 17,1; 22,5 и 35° [16].

Рис. Рентгенограммы образцов: 1 – минеральный остаток; 2, 3 – техническая целлюлоза

Размытый пик рентгенограммы минерального остатка 1 в области $2\theta = 18...30^\circ$ характеризует содержащийся в нем SiO_2 как аморфный. При медленном нагреве до 500 °С из образцов органическая часть удаляется, а минеральный остаток, содержащий $90 \pm 0,3$ % SiO_2 , остается неизменным, так как фазовый переход диоксида кремния протекает при температуре выше 900 °С. Исследованием [17] показано, что аморфный кремнезем биохимического происхождения из рисовой шелухи обладает высокими сорбционными свойствами и химической активностью.

Оценка качества фитомассы сырья и целлюлозы на загрязненность металлами-экотоксикантами. Результаты исследований на содержание элементов, как в исходном растительном сырье, так и в полученной на их основе целлюлозе, представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Результаты анализа образцов ICP-OES методом

Вид материала	Элемент			
	Fe	Zn	Sr	Cu
	Концентрация элемента в образце, мг/кг			
Шелуха гречихи	74,0 ± 0,2	4,6 ± 0,0	3,4 ± 0,0	5,1 ± 0,0
Целлюлоза из шелухи гречихи	50,2 ± 0,2	94,5 ± 0,3	7,8 ± 0,0	2,3 ± 0,0
Шелуха риса	78,5 ± 0,2	289,9 ± 0,4	13,8 ± 0,0	3,0 ± 0,1
Целлюлоза из шелухи риса	76,5 ± 0,3	15,3 ± 0,0	8,6 ± 0,0	2,7 ± 0,0
Целлюлоза из шелухи риса с минеральной частью	86,9 ± 0,4	6,2 ± 0,0	9,4 ± 0,0	2,6 ± 0,1
Солома риса	236,0 ± 1,5	146,4 ± 0,4	43,0 ± 0,3	8,5 ± 0,1
Целлюлоза из соломы риса	361,9 ± 1,0	9,1 ± 0,0	9,7 ± 0,0	3,6 ± 0,0
Солома овса	31,8 ± 0,1	10,7 ± 0,0	23,6 ± 0,1	4,7 ± 0,0
Целлюлоза из соломы овса	67,3 ± 0,2	5,0 ± 0,0	8,8 ± 0,1	6,5 ± 0,0
Допустимые уровни, не более, мкг/кг	–	50	–	10 (15 – гречиха)

При получении технической целлюлозы из недревесного сырья в некоторых случаях наблюдается либо уменьшение содержания элементов в готовом продукте, либо увеличение за счет эффекта накопления. Такие элементы, как Cu и Se, при делигнификации вымываются из растительного сырья, и их содержание снижается или не меняется, оставаясь в пределах погрешности определения. Содержание ртути во всех видах сырья и технической целлюлозе находится ниже предела определения элемента в образце. Содержание железа для шелухи имеет тенденцию к снижению (шелуха гречихи снижение составляет 32 %, а для шелухи риса – 2,5 %), а для соломы содержание железа при делигнификации увеличивается. Содержание цинка при делигнификации шелухи гречихи увеличивается в 20 раз, во всех остальных случаях содержание цинка в технической целлюлозе снижается от 2 до 20 раз в зависимости от сырья. Отличительной особенностью соломы и шелухи риса Краснодарского края является изначально высокое содержание цинка: 290 мг/кг для шелухи и 146 мг/кг для соломы. Содержание стронция и кадмия при делигнификации шелухи гречихи увеличивается соответственно в 2,3 и 3 раза, во всех остальных случаях снижается в 1,6–4,4 раза.

Таблица 4

Результаты анализа образцов ICP-MS методом

Вид материала	Элемент					
	Rb	As	Pb	Cr	Cd	Ce
	Концентрация элемента в образце, мкг/кг					
Шелуха гречихи	21045,2 ± 296,5	21,7 ± 3,0	48,7 ± 1,8	230,2 ± 5,2	8,2 ± 0,7	58 ± 1,8
Целлюлоза из шелухи гречихи	116,4 ± 3,5	267,2 ± 7,3	2188,7 ± 74,2	4227,7 ± 47,9	24,5 ± 0,7	30,3 ± 0,3
Шелуха риса	1934,9 ± 44,4	577,5 ± 14,1	406,9 ± 1,1	236,8 ± 3,1	79,4 ± 2,8	67,5 ± 0,6
Целлюлоза из шелухи риса	99,1 ± 2,7	11,5 ± 1,8	369,8 ± 6,7	126,3 ± 1,3	16,5 ± 0,9	26,7 ± 0,2
Целлюлоза из шелухи риса с минеральной частью	13,80 ± 9,1	19,9 ± 6,2	525,9 ± 4,5	296,3 ± 10,3	10,1 ± 0,5	61,6 ± 1,1
Солома риса	3301,4 ± 82,2	1525,4 ± 34,7	961,7 ± 15,4	605,3 ± 11,3	37,8 ± 1,4	153,1 ± 1,7
Целлюлоза из соломы риса	281,1 ± 3,7	28,4 ± 2,0	1421,4 ± 38,6	499,3 ± 9,9	16,2 ± 0,6	19,2 ± 0,8
Солома овса	21248,2 ± 417,9	41,4 ± 11,9	1370 ± 18,3	257,8 ± 6,2	34,6 ± 1,3	26,6 ± 0,8
Целлюлоза из соломы овса	61,5 ± 1,4	8,3 ± 1,1	31391,0 ± 497,8	249,2 ± 3,5	21,2 ± 0,9	19,2 ± 0,8
Предел определения элемента в образце ICP-MS методом	0,7	2	3,7	1	0,2	0,1
Допустимые уровни, не более, мкг/кг	–	0,2	0,5	–	0,1	–

Содержание хрома при делигнификации шелухи гречихи увеличивается в 18 раз, во всех остальных случаях находится в пределах погрешности определения. Эффект накопления наблюдается и для свинца: для образцов Краснодарского края увеличение составляет 1,5–7,6 раза, а для образцов Челябинской области – 23–45 раз. Содержание As при делигнификации шелухи гречихи увеличивается в 12,3 раза, во всех остальных случаях содержание мышьяка снижается в диапазоне от 5 до 50 раз в зависимости от сырья. Особенности делигнификации плодовых оболочек гречихи можно объяснить анатомическим строением и химическим составом красителей, входящих в состав этого вида сырья.

Особенностью соломы и шелухи риса Краснодарского края является изначально высокое содержание мышьяка: 578 мкг/кг для шелухи и 1525 мкг/кг для соломы. Содержание рубидия в образцах Челябинской области составляет 21 000–21 250 мкг/кг (шелуха гречихи и солома овса). При получении технической целлюлозы наблюдается снижение содержания для образцов из Челябинской области в 180 раз для шелухи гречихи и 350 раз для соломы овса. Для образцов Краснодарского края исходное содержание Rb лежит в диапазоне от 2000 до 3300 мкг/кг и снижается в процессе делигнификации в 10–20 раз. При делигнификации эффект накопления характерен для свинца, хрома и кадмия.

Таким образом, для фитомассы Краснодарского края характерно высокое содержание цинка, мышьяка, рубидия, для Челябинской области – рубидия. В процессе обработки и делигнификации удаляются алюминий, медь и церий. Эффект накопления при делигнификации любого вида сырья наблюдается для таких элементов, как свинец, хром и кадмий.

В отношении сырья для пищевой продукции (зерно продовольственное, в том числе овес, гречиха, рис) согласно СанПиН 2.3.2.560–96 «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов» установлены нормативы, характеризующие его потребительские свойства и безопасность для человека (см. табл. 3, 4). При сопоставлении полученных данных с установленными нормативами следует сделать вывод о сохранении тенденции к бионакоплению и удержанию фитомассой токсичных элементов. Щелочная обработка и окислительно-органо-соль-вентная делигнификация не приводит к снижению концентрации металлов-экоотоксикантов в технической целлюлозе до допустимого уровня.

Выводы:

1) установлено, что применение ресурсосберегающей технологии позволяет получить техническую целлюлозу окислительно-органо-соль-вентной делигнификацией из недревесного растительного сырья с высоким

выходом (52–56 % от а.с.с.) при низком содержании остаточного лигнина (2–3 % от а.с. целлюлозы);

2) техническая целлюлоза из шелухи обладает сорбционной (емкостью 62–64 мг/г), превышающей емкость хлопковой целлюлозы (45 мг/г). Целлюлоза, содержащая минеральный остаток, обладает максимальной сорбционной емкостью (67 мг/г) по сравнению с прочими полученными образцами; диоксид кремния, входящий в минеральную часть технической целлюлозы, находится в аморфном состоянии;

3) показано, что существует тенденция к бионакоплению и удержанию фитомассой токсичных элементов. Переработка сырья предложенным способом не приводит к снижению концентрации металлов-экотоксикантов в целлюлозе до допустимого уровня.

Таким образом, техническую целлюлозу, полученную из недревесного растительного сырья окислительно-органо-сольвентным способом, можно рекомендовать для получения сорбционных материалов для хроматографического анализа и очистки загрязненных природных и сточных вод, например от радионуклидов, а также для получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с ограничением по применению в пищевой и фармацевтической промышленности в случае превышения содержания металлов-экотоксикантов выше допустимого уровня.

Библиографический список

1. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Сорбция катионов меди (II) целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 262–266.
2. Извлечение ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащими материалами / Н.А. Багровская, О.В. Алексеева, О.В. Рожкова, А.Н. Родионова, С.А. Лилин // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2008. – Т. 44, № 4. – С. 423–426.
3. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т.Е. Никифорова, Н.А. Багровская, В.А. Козлов, С.А. Лилин // *Химия растительного сырья*. – 2009. – № 1. – С. 5–14.
4. Влияние размола и фракционирования на электроповерхностные свойства целлюлозных гидросуспензий / А.С. Смолин, М. Бисальски, С. Шабель, Р.О. Шабиев // *Химия растительного сырья*. – 2011. – № 3. – С. 183–192.
5. Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л. Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. – Минск: Университетское, 1989. – 111 с.
6. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М., 1991. – 320 с.
7. Shapovalova I.O., Simonova E.I., Cilikova A.O., Vurasko A.V. Poluchenie i svojstva tehniceskoy celljulozy iz risovoj sheluhi, poluchЕННОй v laboratornoj reaktornoj sisteme LR-2.ST – North Charleston. SC, USA: Create Space, 2016. – No. 1. – P. 105–107.
8. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk / I. Shapovalova, A. Vurasko, L. Petrov, E. Kraus, L. Heinrich, H. Michael, O. Stoyanov // *Journal of Applied Polymer Science*, Version of Record online. – 2017. – P. 1–9. DOI: 10.1002/app.45796

9. Минакова А.Р. Получение целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья: дис. ...канд. техн. наук. – Архангельск, 2008. – 151 с.
10. Целлюлоза из недревесного растительного сырья – перспективы применения / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Минакова, Э.В. Мертин, К.Н. Чистякова // Химия и технология растительных веществ: тез. докл. VI Всерос. конф. – СПб., 2010. – С. 22.
11. Сорбционные и физико-химические характеристики целлюлозосодержащих сорбентов, модифицированных гетарилформазанами / Т.И. Маслакова, И.Г. Первова, А.В. Желновач, П.А. Маслаков, Е.И. Симонова, А.В. Вураско // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 398–406.
12. Исследование особенностей иммобилизации гетарилформазанов на целлюлозосодержащие матрицы / Т.И. Маслакова, И.Г. Первова, А.А. Маслаков, Е.И. Симонова, А.В. Вураско // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 6. – С. 847–857.
13. «Зеленые технологии» для очистки радиоактивно-загрязненных вод / А.В. Вураско, Т.И. Чайкина, А.Ф. Никифоров, А.В. Воронина, Е.И. Фролова // Чистая вода России: XII Междунар. науч.-позн. симп. и выставка. – Екатеринбург, 2013. – С. 392–394.
14. Получение и применение полимеров из недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин, В.П. Сиваков, А.Ф. Никифоров, Т.И. Маслакова, Е.И. Близнякова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 6. – С. 128–132.
15. Технология целлюлозно-бумажного производства: справ. материалы / С.-Петерб. ЛТА. – СПб., 2002. – Т. 2. – 432 с.
16. Larichev Yu.V., Yeletsky P.M., Yakovlev V.A. Study of silica templates in the rice husk and the carbon-silica nanocomposites produced from rice husk // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2015. – Vol. 87. – P. 58–63.
17. Пат. 2005124638/15 РФ Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Холомейдик А.Н. [и др.]. – № 2292305; опубл. 27.01.2007. – Бюл. № 23.

References

1. Nikiforova T.E., Kozlov V.A. Sorbcija kationov medi (II) celljulozosoderzhashhim sorbentom iz vodnyh sred [Sorption of copper (II) cations from aqueous media by a cellulose-containing sorbent]. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 262-266.
2. Bagrovskaja N.A., Alekseeva O.V., Rozhkova O.V., Rodionova A.N., Lilin S.A. Izvlechenie ionov tyazhelyh metallov celljulozosoderzhashchimi materialami [Extracting heavy metals with cellulose-containing materials]. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2008, vol. 44, no. 4, pp. 423-426.
3. Nikiforova T.E., Bagrovskaja N.A., Kozlov V.A., Lilin S.A. Sorbcionnye svojstva i priroda vzaimodejstviya celljulozosoderzhashchih polimerov s ionami metallov [Sorption properties and nature of interaction of cellulose-containing polymers with metal ions]. *Chemistry of plant raw material*, 2009, no. 1, pp. 5-14.
4. Smolin A.S., Bisal'ski M., Shabel' S., Shabiev P.O. Vliyanie razmola i frakcionirovaniya na ehlektropoverhnostnye svojstva celljuloznyh gidrosuspenszij [Influence of grinding and fractionation on the electro-surface properties of cellulose hydrosuspensions]. *Chemistry of plant raw material*, 2011, no. 3, pp. 183-192.
5. Kapuckij F.N., Jurkshtovich T.L. Lekarstvennye preparaty na osnove proizvodnyh celljulozy [Medicinal preparations based on cellulose derivatives]. Minsk: Izd-vo Universitetskoe, 1989, 111 p.
6. Obolenskaja A.V., El'nickaja Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po himii drevesiny i celljulozy [Laboratory work on chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p.
7. Shapovalova I.O., Simonova E.I., Cilikova A.O., Vurasko A.V. Poluchenie i svojstva tehničeskoj celljulozy iz risovoj sheluhi, poluchЕННОj v laboratornoj reaktornoj sisteme LR-2.ST [Fundamental science and technology – promising developments X: Proceedings of the Conference]. North Charleston. SC, USA: Create Space, 2016, no. 1, pp. 105-107.
8. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk / I. Shapovalova, A. Vurasko, L. Petrov, Eduard Kraus, L. Heinrich, H. Michael, O. Stoyanov // *Journal of Applied Polymer Science*, Version of Record online. – 2017. DOI: 10.1002/app.45796. – P. 1-9.

9. Minakova A.R. Poluchenie celljulozy oksislitel'no-organosol'ventnym sposobom pri pererabotke nedrevesnogo rastitel'nogo syr'ja diss. kand. tehn. nauk [The making of pulp oxidation-organosolvent way in the processing of non-wood plant materials Diss. kand. tech. Sciences]. Arhangel'sk, 2008. 151 p.
10. Vurasko A.V., Driker B.N., Minakova A.R., Mertin Je.V., Chistjakova K.N., VI Vserossijskaja konferencija «Himija i tehnologija rastitel'nyh veshhestv» [VI all-Russian conference "Chemistry and technology of plant substances"], 2010, Sankt Peterburg, 2010, pp. 22-23.
11. Maslakova T.I., Pervova I.G., Zhelnovach A.V., Maslakov P.A., Simonova E.I., Vurasko A.V. Sorbcionnye i fiziko-himicheskie harakteristiki celljulozosoderzhashchih sorbentov, modificirovannyh getarilformazanami [Sorption and physico-chemical characteristics of cellulose-containing sorbents modified with hetarylformazanes]. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssessy*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 398-406.
12. Maslakova T.I., Pervova I.G., Maslakov A.A., Simonova E.I., Vurasko A.V. Issledovanie osobennostej immobilizacii getarilformazanov na celljulozosoderzhashchie matricy [Investigation of the features of immobilization of hetarylformazans on cellulose-containing matrices]. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssessy*, 2016, vol. 16, no. 6, pp. 847-857.
13. Vurasko A.V., Chajkina T.I., Nikiforov A.F., Voronina A.V., Frolova E.I. «Zelenye tekhnologii» dlya ochistki radioaktivno-zagryaznennyh vod ["Green technologies" for the purification of radioactive contaminated water] XII Mezhdunarodnyj nauchno-poznavatel'nyj simpozium i vystavka «Chistaja voda Rossii», 2013, Ekaterinburg, 2013, pp. 392-394.
14. Vurasko A.V., Driker B.N., Mertin Je.V., Sivakov V.P., Nikiforov A.F., Maslakova T.I., Bliznjakova E.I. Poluchenie i primenenie polimerov iz nedrevesnogo rastitel'nogo syr'ja [Preparation and use of polymers from non-wood plant material]. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta*, 2012, no. 6, pp. 128-132.
15. Tehnologija celljuložno-bumazhnogo proizvodstva: spravochnye materialy [The technology of pulp and paper production: reference], S.-Peterb.: LTA, 2002, vol. 2, 432 p.
16. Larichev Yu.V., Yeletsky P.M., Yakovlev V.A. Study of silica templates in the rice husk and the carbon-silica nanocomposites produced from rice husk // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2015. vol. 87, pp. 58-63.
17. Zemnuhova L.A., Fedorishheva G.A., Holomejdik A.N. Sposob izvlechenija ionov tjazhelyh metallov iz vodnyh rastvorov [A method of extracting heavy metal ions from aqueous solutions]. Patent RF, no. 2292305, 2005.

Получено 29.01.2018

A. Vurasko, E. Simonova, I. Pervova, A. Minakova

RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY OF PRODUCING TECHNICAL CELLULOSE OF NON-WOOD VEGETABLE RAW MATERIAL AND THE FIELD OF ITS APPLICATION

The depletion of wood resource for pulp and paper industry has led to growing interest in the use of non-wood resources, in particular agricultural residues as an alternative fiber source for pulp making. The purpose of this study is to investigate the potential applications of straw- and husk-based pulp produced by oxidative and organosolv delignification, and to determine physical and chemical characteristics of the pulp. It has been established that the pulp produced by eco-friendly method of delignification is not toxic metal free, if the straw and husk were industrially polluted. Optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used to determine toxic metal contamination of the pulp. It has been revealed a tendency for bioaccumulation and retention of toxic elements in the phytomass under anthropogenic load. It has

been shown that nor alkaline treatment neither oxidative and organosolv delignification reduce the concentration of metal toxicants in the pulp to the acceptable concentration. At the same time, the method of delignification allows yielding more pulp with less content of residual lignin; moreover, husk-based pulp has the iodine sorption capacity (mg/g) higher than cotton-base pulp does. The study has showed that non-wood pulp can be recommended for producing sorption materials for chromatography analysis and treating polluted natural and sewage water including radionuclide-polluted water. The use of sodium carboxymethyl cellulose is partly possible in food and pharmaceutical industries.

Keywords: resource efficiency, non-wood pulp, sorbents, ecotoxicants, delignification, husk, straw.

Вураско Алеся Валерьевна (Екатеринбург, Россия) – д-р техн. наук, доцент, Уральский государственный лесотехнический университет, директор института химической переработки растительного сырья и промышленной экологии (620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, e-mail: Vurasko2010@yandex.ru).

Симонова Елена Игоревна (Екатеринбург, Россия) – соискатель, старший преподаватель кафедры ЦБП и переработки полимеров, Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, e-mail: bliznyakova1989@mail.ru).

Первова Инна Геннадьевна (Екатеринбург, Россия) – д-р хим. наук, доцент, заведующий кафедрой физико-химической технологии защиты биосферы, Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, e-mail: biosphera@usfeu.ru).

Минакова Анастасия Рашитовна (Екатеринбург, Россия) – канд. техн. наук, доцент кафедры технологий ЦБП и переработки полимеров, Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, e-mail: galimova_ar@mail.ru).

Vurasko Alesya (Ekaterinburg, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Ural State Forest Engineering University, Director of Institute of Plant-Based Chemistry and Industrial Ecology (620100, Ekaterinburg, Siberian tract str., 37, e-mail: vurasko2010@yandex.ru).

Simonova Elena (Ekaterinburg, Russian Federation) – Postgraduate student, Ural State Forest Engineering University (620100, Ekaterinburg, Siberian tract str., 37, e-mail: bliznyakova1989@mail.ru).

Pervova Inna (Ekaterinburg, Russian Federation) – Doctor of Chemical Sciences, Ural State Forest Engineering University, Head of the Department of physical and chemical technologies in environmental engineering (620100, Ekaterinburg, Siberian tract str., 37, e-mail: biosphera@usfeu.ru).

Minakova Anastasia (Ekaterinburg, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Ural State Forest Engineering University (620100, Ekaterinburg, Siberian tract str., 37, e-mail: bliznyakova1989@mail.ru).