

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Сибирский государственный университет науки и  
технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

На правах рукописи



**Слизикова Елена Александровна**

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ  
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ  
РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и  
переработки древесины

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
Юртаева Лариса Владимировна

Красноярск – 2026

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Аналитический обзор .....	14
1.1 Изучение морфологических особенностей отходов различного природного происхождения.....	14
1.2 Способы получения микрокристаллической целлюлозы из отходов растительного происхождения .....	24
1.3 Влияние процесса размола растительных полимеров на процесс получения микрокристаллической целлюлозы.....	31
1.4 Области применения микрокристаллической целлюлозы .....	35
Выводы к первой главе:.....	40
Глава 2. Методы исследования.....	43
2.1 Сырье и реактивы.....	43
2.2 Методики проведения эксперимента.....	45
2.2.1 Проведение варки и отбелки растительных полимеров.....	45
2.2.2 Гидролиз целлюлозы.....	49
2.2.3 Определение физико-химических свойств микрокристаллической целлюлозы .....	50
2.2.4 Приготовление раствора из микрокристаллической целлюлозы в системе ДМАА/LiCl .....	52
2.2.5 Получение композитов на основе микрокристаллической целлюлозы .....	57
2.2.6 Определение структурно-морфологических свойств растительных полимеров.....	60
2.2.7 Предгидролизный размол волокнистых материалов в полупромышленной дисковой мельнице.....	63
2.3 Планирование эксперимента.....	66
Глава 3. Результаты экспериментальных исследований.....	70
3.1 Физико-химические показатели волокнистой массы.....	77
3.2 Структурно-морфологические свойства волокнистой массы.....	81
3.3 Качественные показатели микрокристаллической целлюлозы.....	89
3.3.1 Степень полимеризации и степень кристалличности .....	90
3.3.2 Белизна.....	99
3.3.3 Насыпная плотность.....	100
3.3.4 Фракционный состав МКЦ.....	102
3.3.5 Степень набухания .....	103
3.4 Получение гидрогелей из МКЦ.....	105
3.4.1 Физико-механические характеристики бумажных композиций с гидрогелями из микрокристаллической целлюлозы.....	110
3.5 Добавление микрокристаллической целлюлозы в пищевую продукцию.....	112
Выводы к третьей главе.....	115
Глава 4. Оценка экономической эффективности получения микрокристаллической целлюлозы из отходов растительного происхождения.....	118

Выводы к четвертой главе:.....	124
Заключение.....	125
Список сокращений и обозначений .....	127
Список использованных источников.....	128
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	150
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	152
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	157
ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....	162
ПРИЛОЖЕНИЕ Д .....	164
ПРИЛОЖЕНИЕ Е .....	165
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж .....	167
ПРИЛОЖЕНИЕ З.....	168
ПРИЛОЖЕНИЕ И .....	169
ПРИЛОЖЕНИЕ К .....	170

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Целлюлоза – природный полимер, который является основным компонентом клеточных стенок растений и обладает высокой прочностью и устойчивостью. Однако сама по себе она плохо растворима в большинстве растворителей, что ограничивает её область применения в различных отраслях. В связи с этим в последнее время акцент сместился на разработку модифицированных форм целлюлозы как экологически чистого биоматериала.

Одним из видов таких модификаций является микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), которая представляет собой продукт химической деструкции целлюлозы, отличающаяся высокой степенью чистоты и высоким содержанием упорядоченной части целлюлозы с кристаллографической ориентацией молекул.

Несмотря на высокий спрос, основным фактором для развития промышленного производства МКЦ в России остается высокая себестоимость, обусловленная использованием дорогих видов сырья – хлопковой целлюлозы и хвойной породы древесины. Цена хлопка на бирже варьируется от 60 до 80 тыс. руб./т, в зависимости от места его произрастания и поставщика, а стоимость небеленой хвойной целлюлозы достигает 50 тыс. руб./т. Снизить себестоимость готового продукта возможно за счет использования растительных отходов сельскохозяйственного производства.

Отходы растительного происхождения (сельского хозяйства) – это остатки растительности при извлечении необходимой части сельскохозяйственной культуры после сбора урожая и его промышленной переработки. Выделяют две группы таких отходов: сельскохозяйственного производства и перерабатывающей промышленности. К первой группе относятся отходы, которые остаются после сбора урожая сельскохозяйственных культур – солома, злаковые культуры, стебли подсолнуха и кукурузы, ботва

овощных культур и прочее. Ко второй группе относятся остатки перерабатывающей промышленности – шелуха, мякина, кожура и прочее [1].

Отходы растительного происхождения в России остаются практически невостребованным ресурсом. Например, на сегодняшний день ежегодный объем соломы злаковых и крупяных культур достигает 80-100 млн т, из которых используется не более 10 %, в основном для животноводства, остальные 90 % остаются практически невостребованным ресурсом [2,3]. Аналогичная ситуация складывается и в других странах. Так, в Бразилии и на Филиппинах, лидирующих по производству ананасов, после каждого сезона сбора урожая остается большое количество листьев ананаса (более 40 тыс. т в год), которые считаются отходами и практически не используются [4]. Излишки соломы зерновых и зернобобовых культур, не нашедшие применения в животноводстве и других отраслях, составляют ежегодно не менее 40-64 млн т [5].

Помимо соломы ежегодный мировой запас отходов сельскохозяйственного растениеводства составляет: очесы хлопкового производства, костра технической конопли, пшеничные отруби, кукурузные початки, джут, меласса, выжатый сахарный тростник, рисовая шелуха. Например, техническую коноплю возделывают или используют в промышленности более 40-ка стран. Согласно данным ФАО, за последние 10 лет посевная площадь конопли в мире составляет порядка 300-400 тыс. га. Мировыми лидерами являются США – 120 тыс. га, Китай – 100 тыс. га, Канада – 60 тыс. га [6].

В России площади под агротехнической коноплей растут и ожидается, что к 2026 г. посевная площадь достигнет 20 тыс. га, а урожайность конопли составит 8,5 ц с гектара [7]. Крупнотоннажным отходом при получении конопляного волокна является костра, на долю которой приходится около 70 % биомассы растений конопли или 20-40 ц/га. Костра, как и другие отходы растительного происхождения накапливается в отвалах либо сжигается, что приводит к загрязнению окружающей среды.

Кроме того, каждый год во всем мире производится около 80-120 млн т рисовой шелухи [8]. Так, в Казахстане заводы по переработке риса производят около 60 тыс. т рисовых отходов [9]. В некоторых сельских районах на юге Вьетнама рисовая шелуха, солома сбрасывается в реки и каналы, вызывая загрязнение воды, влияя на среду обитания живых организмов. Такие отходы сами по себе не являются ядовитыми и не представляют большой угрозы, но в виду их огромного количества требуют утилизации. Небольшая часть таких отходов идет на корм домашнему скоту, основная же масса либо сжигается, либо складывается до естественного перегнивания.

В кормлении животных солома применяется в качестве балластного корма для придания рациону необходимого объема. В чистом виде солома плохо поедается скотом в связи с высоким содержанием клетчатки, лигнина и небольшим количеством протеина, минеральных веществ и витаминов. Озимую и рисовую солому обычно используют на подстилку животным. Ячменная, гороховая и бобовая солома часто поражается грибами, что может вызвать у животных покраснение кожи, сыпь и опухоли [10].

В результате, основными способами утилизации излишков отходов становятся сжигание или запахивание, что не является экологически и экономически оптимальным решением. Сжигание – это процесс, нарушающий экологическое равновесие почвы и её плодородие, поскольку погибает микрофлора и почва длительное время восстанавливает присущий ей микробоценоз. Кроме того, данный метод ведет к загрязнению атмосферы оксидами азота, углеводородами, золой, углекислыми и угарными газами, что требует применение дорогостоящего очистного оборудования. К тому же само сжигание должно происходить на достаточном удалении от населенных пунктов, что зачастую затруднено, а доставка до места сжигания требует дополнительных затрат [11].

Перегнивание – тоже не лучший выход, т.к. показано, что питательные элементы будут доступны растениям только через несколько лет после полного

разложения. В связи с тем, что в отходах сельского хозяйства соотношение углерода и азота находится в пределах от 40:1 до 80:1, в отличие от чернозема, где оно варьирует от 10:1 до 20:1, повышенное соотношение углерода и азота может негативно отразиться на почвенной микрофлоре и микрофауне [12]. При определенных погодных условиях, некоторые типы отходов, например, солома, могут высыхать, а не подвергаться гниению, что представляет собой угрозу из-за повышенной вероятности возникновения пожара.

За последнее десятилетие в результате пожаров сгорело около 6,3 млн га лесов (63 000 кв. км) и уничтожено огнём более 2500 строений (включая более 1300 жилых домов). В числе возможных причин пожара числятся частые удары молнии и умышленные поджоги, приведшие к возгоранию не только естественно образовавшегося сушняка, но и складированных отходов растениеводства, иссушенных сезоном засухи.

Таким образом, использование отходов растительного происхождения открывают возможность снижения экологической нагрузки и возвращения их к полезному применению в качестве получения МКЦ, поскольку такие отходы имеют следующие преимущества:

- быстрая возобновляемость за счет короткого цикла роста, что позволяет получать большое количество целлюлозы за ограниченный период времени;
- упрощённая технология выращивания и уборки с полей, в сравнении с многолетними культурами, что снижает затраты на обработку и уход за посевами;
- снижение затрат на сырьё, поскольку отходы растительного происхождения являются более дешевым и доступным сырьем, по сравнению с традиционными источниками целлюлозы, такими как древесина или хлопок;
- возможность решения экологические проблемы путем утилизации накопленных, невостребованных аграрных остатков;
- содержание меньшего количества лигнина, по сравнению с деловой древесиной, что облегчает химическую переработку сырья и снижает общие производственные затраты.

*Изложенные в диссертации результаты исследований получены в ходе выполнения работ по проекту «Разработка технологии производства микрокристаллической целлюлозы из сельскохозяйственных отходов» в рамках государственной программы поддержки развития российских высших учебных заведений «Приоритет 2030» №075-15-2025-067.*

**Степень разработанности работы.** В развитие теории и технологий получения МКЦ существенный вклад внесли исследователи: Алашкевич Ю. Д., Пименев С. Д., Хакимова Ф. Х., Мартакова Ю. В., Сунайт В. Н., Кряжев М. А., Селякин М. А., Кушнир Е. Ю., Болтовский В. С., Бармин М. И., Аутлов С. А., Казаков Я. В., Кузнецов Б. Н., Карманов А. П., Никольский С. Н., Александров А. А. и др.

Несмотря на растущий спрос использования МКЦ в различных отраслях промышленности, в Российской Федерации сохраняется ряд технологических ограничений для ее производства. В частности, существующие методы получения МКЦ из отходов растительного происхождения не обеспечивают требуемой экономической эффективности, экологической безопасности и требуемого качества готового продукта. Одним из перспективных направлений совершенствования технологии является внедрение предгидролизного размола волокнистой массы в производственный цикл.

#### **Цель исследования.**

Разработать способ получения МКЦ из отходов различного природного происхождения с использованием предгидролизного размола волокнистой массы.

Для достижения поставленной цели необходимо **решение следующих задач:**

- использовать в качестве сырьевых ресурсов для получения МКЦ отходы растительного происхождения;
- обосновать новый способ получения МКЦ из отходов растительного происхождения с включением предгидролизного размола;

- исследовать качественные характеристики МКЦ (насыпную плотность, фракционный состав, сорбционную способность) и установить зависимости влияния технологических режимов гидролиза (степени помола, концентрации кислоты, времени обработки, температуры) волокнистой массы на степень полимеризации и степень кристалличности МКЦ;
- определить области применения МКЦ в различных отраслях промышленности;
- оценить экономическую эффективность получения МКЦ из отходов растительного происхождения.

**Объект исследования.** Получение МКЦ и использование ее в различных отраслях производства.

**Предмет исследования.** Способ получения МКЦ из отходов растительного происхождения с включением этапа предварительного размола волокнистой массы.

**Научная новизна.**

Впервые разработан и теоретически обоснован способ получения МКЦ из отходов растительного происхождения с предгидролизным размолом волокнистой массы на полупромышленной дисковой мельнице.

Впервые разработаны математические модели, которые позволяют оценить влияние технологических режимов проведения кислотного гидролиза целлюлозы: концентрации кислоты, степени помола волокнистой массы, температуры и продолжительности гидролиза на степень полимеризации и степень кристалличности МКЦ.

Установлена зависимость влияния структурно-морфологических свойств волокнистой массы из отходов растительного происхождения на качественные характеристики МКЦ (степень полимеризации, степень кристалличности, насыпную плотность, фракционный состав).

Впервые определены оптимальные режимы проведения кислотного гидролиза с предварительным размолом волокнистой массы, обеспечивающие экономическую эффективность производства МКЦ из отходов растительного

происхождения. Методом рентгенодифрактометрии установлено, что МКЦ, полученная новым способом, соответствует структурным параметрам МКЦ, производимой по стандартным технологиям.

### **Практическая значимость работы.**

В ходе комплексного исследования получены корреляционные зависимости, отражающие взаимосвязь технологических параметров процесса гидролиза с показателями степени полимеризации и степени кристалличности МКЦ.

По результатам исследования выявлены закономерности влияния морфологических особенностей и химического состава отходов растительного происхождения на качественные показатели МКЦ.

Доказано, что включение стадии предгидролизного размола волокнистой массы, обеспечивает повышение качества МКЦ при одновременном снижении расхода кислоты, температуры и продолжительности процесса гидролиза.

Определены оптимальные технологические параметры кислотного гидролиза целлюлозы, полученной из растительных отходов при различной степени помола.

Проведена оценка экономической эффективности получения МКЦ из отходов растительного происхождения, которая показала целесообразность предлагаемых технологических решений.

Разработаны и запатентованы: способ получения микрокристаллической целлюлозы, способ получения гидрогеля микрокристаллической целлюлозы, способ приготовления теста для кексов с включением в его состав МКЦ. Результаты работы апробированы в производственных условиях на ООО «Сибирский вкус» (г. Абакан).

Материалы диссертационного исследования используются для проведения лекций, практических и лабораторных работ при подготовке студентов института химических технологий по направлениям подготовки: 15.03.02 Оборудование фармацевтических производств, 35.03.02 Технология и

экономика целлюлозно-бумажного производства, 15.03.02 Машины и аппараты целлюлозно-бумажного производства.

**Методы исследования.** Структуру волокон и размерность МКЦ до и после процесса размола исследовали с помощью микроскопа SEM Hitachi SU3500. Размол волокнистой массы осуществлялся на полупромышленной дисковой мельнице с использованием традиционной восьмисекторной гарнитуры прямолинейной формы ножей и углом наклона к радиусу  $22,5^\circ$ . Измерение степени помола в градусах по Шоппер-Риглеру ( $^\circ$ ШР) проводили в соответствии с ISO 5267-1. Анализ структурно-морфологических свойств волокнистой массы и физико-механических характеристик бумажных отливок с добавлением гидрогелей проводили в соответствии с принятыми в целлюлозно-бумажном производстве стандартами и методами. Планирование и обработка экспериментальных данных проводились с использованием программ STATGRAPHICS® Centurion и Microsoft Excel. Степень кристалличности образцов МКЦ определяли с помощью рентгеновской дифрактографии ДРОН-3. Для определения степени полимеризации использовали раствор железовиннонатриевого комплекса. Расчет степени полимеризации образцов проводили согласно ГОСТ 9105-74.

**Положения, выносимые на защиту:**

- способ получения МКЦ из отходов растительного происхождения, включающий стадию предгидролизного размола волокнистой массы;
- результаты исследования влияния степени помола волокнистой массы на качественные характеристики (насыпную плотность, фракционный состав, сорбционную способность) МКЦ;
- результаты исследования влияния технологических параметров процесса гидролиза на показатели степени полимеризации и степени кристалличности МКЦ;
- результаты апробации применения МКЦ, полученную из отходов растительного происхождения, в различных отраслях промышленности.

**Личный вклад автора** заключается в сборе, анализе литературных данных, планировании и непосредственном участии в проведении экспериментов, обработке полученных результатов, формулировании выводов, подготовке публикаций по выполненной работе и оформлении патентов.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность полученных результатов основывается на применении современных методов исследования с использованием современного оборудования, средств измерений и обработкой результатов эксперимента методами математической статистики, а также согласованностью результатов с известными ранее опубликованными данными. Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями и положительной оценкой представленных результатов на различных конференциях.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» (Красноярск, 2024 г.), «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки» (Красноярск, 2023, 2024 гг.), «Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации» (Красноярск, 2024 г.), «Решетневские чтения» (Красноярск 2023, 2025 гг.), «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» (Казань, 2023 г.), «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (Архангельск, 2023 г.), «Химия и технология растительных веществ» (Киров, 2022 г.), «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (Санкт-Петербург, 2022 г.), «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (Санкт-Петербург, 2023 г.).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 17 печатных работ, из них 2 – в изданиях перечня ВАК, 3 – в изданиях Scopus (журналы BioResources, Химия растительного сырья, AGRITECH-VIII), четыре патента Российской Федерации на изобретение.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.**

Полученные результаты, выносимые на защиту, соответствуют паспорту специальности 4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины (технические науки), п. 4 – Технологий и продукция в производстве: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах.

## **ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР**

В настоящее время проведен большой объем исследований в области способов получения МКЦ как у нас в стране, так и за рубежом. Однако все эти работы в основном носят разрозненный характер и решают отдельные, частные задачи.

Поэтому целью настоящего обзора является систематизация исследований в этой области и использование результатов исследований для совершенствования технологических режимов химической обработки (концентрации кислоты, времени обработки, температуры) с точки зрения экологичности и управляемости процессами производства МКЦ.

### **1.1 Изучение морфологических особенностей отходов различного природного происхождения**

МКЦ, как правило, получают гидролизом хлопковой [13] или древесной целлюлозы [14].

Поскольку данные виды сырья легко доступны, это делает их удобными для промышленного производства. Кроме того, хлопок характеризуется высоким содержанием целлюлозы и низким процентом содержания лигнина, зольности и прочих примесей, что позволяет получать качественную МКЦ и высокий выход продукта из относительно небольшого объема сырья. Методы получения МКЦ из древесины и хлопка достаточно оптимизированы благодаря многолетнему развитию технологий производства, что обеспечивает высокое качество конечного продукта и ее стабильные характеристики [15, 16].

В настоящее время разработаны способы получения МКЦ из различных растительных отходов вискозного и текстильного производства, в качестве сырья М.Н. Левин предлагает использовать жом сахарной свеклы [17], А.П. Карманов, Л.С. Кочева – солому овса [18], S. Suvachittanont – кукурузные

початки [19], М.А. Селянкин – стебли топинамбура [20], А.В. Тихомиров – отходы хлопкоочистительной и текстильной промышленности [21], М.И. Бармин – отходы льнопроизводства [22].

Однако предложенные исследователями различные виды сырья не нашли промышленного применения для получения МКЦ в России. Это связано с тем, что наряду с классическими источниками целлюлозы, отходы растительного происхождения имеют различный химический состав в зависимости от их условий, региона произрастания и зрелости, более высокую зольность и значительно отличаются по морфологическому строению, что затрудняет получение МКЦ согласно установленному ГОСТ 32770-2014 (содержание перед химической обработкой: альфа-целлюлозы не менее 92 %, зольности менее 0,1 %).

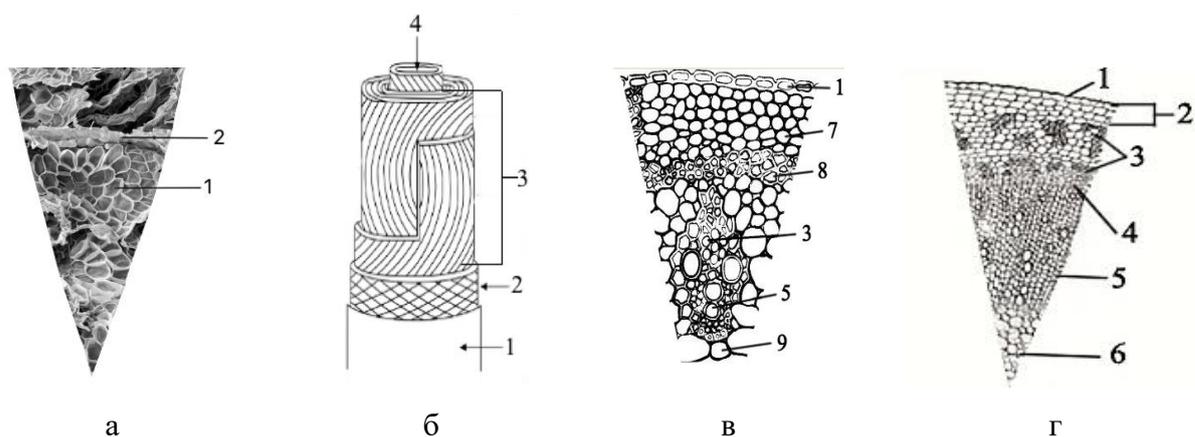
Исследуемые в работе отходы растительного происхождения (рисунок 1.1): листья ананаса (а), солома пшеницы (б), хлопковый линт (в) и костра технической конопли (г) относятся к разным сельскохозяйственным культурам, имеют различный химический состав, и отличаются друг от друга анатомическом строением (рисунок 1.2).



а – листья ананаса; б – солома пшеницы, в – хлопковый линт;  
г – костра технической конопли

Рисунок 1.1 – Отходы растительного происхождения

Анатомическое строение листьев ананаса значительно отличается от структуры других растений (см. рисунок 1.2а).



а – лист ананаса: 1 – поры (каналы); 2 – склеренхима

б – хлопковый линт: 1 – кутикула; 2 – первичная стенка; 3 – вторичная стенка; 4 – канал

в – стебель соломы пшеницы, г – костра технической конопли: 1 – эпидерма; 2 – первичная кора; 3 – флоэма; 4 – камбий; 5 – ксилема; 6 – сердцевина; 7 – хлоренхима; 8 – склеренхима; 9 – основная паренхима

Рисунок 1.2 – Фрагменты морфологического строения различных отходов растительного происхождения

Они представляют собой плотные, жесткие листья, содержащие значительное количество волокон и клеточной склеренхимы (см. рисунок 1.2а, поз.2) для обеспечения поддержки и защиты. Листья ананаса суккулентные и покрыты толстым эпидермисом. Под эпидермисом размещается слой крупных клеток водозапасающей ткани, где в период дождей накапливается вода, поверхность которых покрыты восковым слоем для уменьшения испарения. Листья отличаются наличием в них сети воздушных каналов (см. рисунок 1.2а, поз.1), где происходит газообмен. Эти каналы окружены хлорофилоносными клетками, которые поглощают выделяемый при дыхании углекислый газ [4, 23].

В XVIII-XIX веках хлопок использовался преимущественно для производства тканей и ценной бумаги, однако с расширением потребностей человечества стали появляться новые отрасли его применения, что увеличивает интерес к данному сырью. О.В. Кочеткова в своей работе показывает, что в

процессе переработки хлопка образуются такие продукты, как волокно, семена и линт [24].

Хлопковый линт – волокно (короткой и средней длины 6 – 16 мм), оставшееся с поверхности семян после процесса линтерования, получения прядомого волокна с поверхности семян который составляет 11 – 16 % от массы хлопка. Своим основанием волокно прикреплено к коже семени, поэтому на поверхности семян хлопка в разном количестве имеются волокна различной длины. После процесса линтерования на семенах еще остается покров, состоящий из сравнительно коротких волокон, носящих название хлопкового линта [25].

Микроструктура хлопкового волокна (см. рисунок 1.2б) представляет собой капиллярную трубочку (диаметром 15 – 25 мкм) сплюснутую в той или иной степени [26], в которой целлюлоза откладывается слоями (кольца роста) и состоящую из трех основных частей:

1. Кутикула (см. рисунок 1.2б, поз.1) – тонкая восковая защитная оболочка толщиной 0,0015 – 0,025 мкм, покрывающая волокно извне. По химическому составу отличается от клеточной целлюлозной стенки большей устойчивостью к воздействию различных реагентов (щелочей, отбеливателей и т.д.). Однако, как пишет В.А. Никитков, кутикула неустойчива к кислотным обработкам [27].

2. Клеточная целлюлозная стенка волокна (состоит из первичной и вторичной стенки).

– снаружи расположена первичная стенка (см. рисунок 1.2б, поз.2) толщиной около 1 – 0,5 мкм. Как утверждает О.И. Одинцова, на поверхности первичной стенки сосредоточены жировосковые вещества [28, 29]. Первичная стенка состоит из сетки, образуемой редко расположенными и перекрещивающимися под большим углом целлюлозными фибриллами, пространство между которыми заполнено спутниками целлюлозы. И.Г. Кукин считает, что содержание целлюлозы в первичной стенке составляет всего лишь около половины ее массы [30]. В процессах химической переработки

нецеллюлозные спутники удаляются, что позволяет химическим реагентам проникать в основную вторичную стенку волокна.

– за первичной стенкой следует основная многослойная вторичная стенка (см. рисунок 1.2б, поз.3) толщиной около 6 – 8 мкм, она состоит из суточных отложений целлюлозы, образуемых при фотосинтезе из протоплазмы. Б.А. Бузовым установлено, что целлюлозные фибриллы во вторичной стенке расположены упорядоченно, степень полимеризации целлюлозы в ней составляет 13000 – 14000 [31], что определяет прочностные свойства хлопкового волокна.

3. Внутри волокна находится канал (см. рисунок 1.2б, поз.4). В незрелом волокне он заполнен протоплазмой, в зрелом же содержатся только ее остатки [32].

Исследования показывают, что стенки волокна состоят из нескольких слоев целлюлозы, которые в свою очередь образованы из фибрилл и представляют собой пучки микрофибрилл, состоящих из десятков и сотен цепей макромолекул целлюлозы. Поэтому как в отдельных суточных слоях, так и между ними имеются неплотности – поры, микрощели – именно они оказывают большее влияние на поведение хлопковых волокон при различных процессах обработки. В месте, где волокно прикреплено к семени, канал выходит на поверхность. Другой конец хлопкового волокна постепенно сужается и плотно закрыт. Данный фактор может препятствовать проникновению кислоты при химической обработке целлюлозы, что может потребовать включение дополнительной механической обработки. М.В. Зражевская, О.И. Одинцова исследуя строение хлопкового волокна заметили, что оно имеет форму скрученной ленточки или пустой сплющенной трубочки, со стенками и каналом определенной толщины, которая зависит от зрелости. По мере созревания волокон в их стенках откладывается целлюлоза, и толщина стенок увеличивается, канал становится уже, волокно приобретает извитость [28, 33]. Это может повлечь за собой увеличение времени механической обработки (размола) и повышение энергопотребления оборудования.

Анализ анатомического строения соломы пшеницы и костры технической конопли показал, что несмотря на принадлежность к различным культурам, они имеют схожее строение.

В.А. Савельев, В.Ф. Дорофеев, В.В. Пыльнев отмечают, что сформировавшийся стебель пшеницы называется соломиной и представляет собой эластичный цилиндр, внутри полый, с гладкой или слегка бороздчатой поверхностью [34-36]. Стебель конопли прямостоячий, округлый у основания, шестигранный в середине и четырёхгранный на верхушке, имеет полость. Наружная ткань стебля (кожица) состоит из клеток многогранной формы [37]. Стенка стебля пшеницы пронизана густой сетью продольных капилляров с гексагональной, овальной или неопределенной формой поперечного сечения, напоминающих пчелиные соты. Какая-либо закономерность в их расположении отсутствует [38].

М. Лоуренс и др. [39] обнаружили, что микроструктура конопляной костры имеет поры размером 50 мкм, соединенные с порами размером 10 мкм через соединительные поры размером 1 мкм. Высокая общая пористость растительных частиц хорошо видна благодаря типичной трубчатой структуре мезоскопических пор, как и у соломы пшеницы.

Сосуды конопли демонстрируют незначительные различия в размерах и отсутствие четкого расположения пор, что представляет собой диффузно-пористое распределение. Сосуды в основном одиночные, хотя некоторые небольшие группы соседних сосудов имеют общие клеточные стенки между собой. Они имеют диаметр приблизительно от 50 до 100 мкм и окружены относительно толстыми волокнистыми клетками. Между сосудами расположены толстостенные волокна диаметром от 1 мкм до 2 мкм [40].

Как видно из рисунка 1.2в, кожные ткани соломы пшеницы, представляющие собой эпидермис (см. рисунок 1.2в, поз.1) пшеницы обволакивают стебли и покрыты кутикулой, состоящей из кутина, покрытого восковыми отложениями. Как резюмировали М.Е. Химмель и соавторы кутикула и эпикутикулярный воск в эпидермисе, одревесневшие сосудистые

пучки и толстые волокна склеренхимы (см. рисунок 1.2в, поз.8) в стеблях способствуют непокорности пшеничной соломы [41].

Под эпидермисом расположена первичная кора. Она сильно редуцирована и представлена островками хлоренхимы (см. рисунок 1.2в, поз.7) с проводящими пучками первичной коры. Глубже расположено кольцо склеренхимы, составляющей основную часть механической ткани, придающей прочность стеблю.

Далее расположена основная ткань – паренхима (см. рисунок 1.2в, поз.9), в самой сердцевине (см. рисунок 1.2в, поз.6) которой у пшеницы имеется полость – медуллярная лакуна. Клетки паренхимы часто имеют только первичные стенки и не имеют одревесневших утолщений вторичных стенок [42]. Внутри паренхимы располагаются проводящие пучки, условно называемые проводящими пучками паренхимы. Проводящие пучки паренхимы и проводящие пучки первичной коры составляют проводящую систему растения и одновременно входят в состав механической ткани.

Проводящие пучки пшеницы, независимо от местоположения, являются закрытыми коллатеральными и состоят из ксилемы (см. рисунок 1.2в, поз.5), флоэмы (см. рисунок 1.2в, поз.3), паренхимы и периферической склеренхимной обкладки, придающей прочность структуре [43, 44].

Строения костры технической конопли, представленный на рисунке 1.2г, показал, что кора конопли состоит из эпидермиса (см. рисунок 1.2г, поз.1), колленхимы, коровой паренхимы и эндодермиса. Центральный цилиндр состоит из луба (кора), за которой располагается камбий (см. рисунок 1.2г, поз.4), затем идет ксилема (древесина) (см. рисунок 1.2г, поз.5). Центральную часть центрального цилиндра занимает сердцевина (см. рисунок 1.2г, поз.6), которая со временем разрушается, в результате чего образуется полость. Луб состоит из паренхимы, лубяных волокон и проводящих элементов [45]. Колленхима – это ткань паренхимного типа, придающая стеблю прочность и способность сопротивляться изгибу. Эндодермис представляет собой однослойное кольцо клеток, в которых содержатся запасы крахмала.

Сравнительный анализ анатомического строения конопли указывает о наличие морфологических признаков, аналогичных древесине, что обосновывает необходимость применения более жестких условий гидролиза [46, 47] по сравнению с другими сельскохозяйственными отходами растительного происхождения.

Костра технической конопли, в отличии от листьев ананаса, хлопкового линта и соломы пшеницы имеет вторичную ксилему, образованную камбием. Функция камбия заключается в образовании новых внутренних колец вторичных лубяных пучков, которые значительно короче первичных клеток, более деревянисты, собраны в меньшие по размерам волокнистые пучки и расположены в нижней части стебля. При обработке они полностью уходят в паклю. Волокна имеют слабо граненую или извилистую форму [48].

М.А. Глухих отмечает, что жесткость волокон костры технической конопли обеспечивается лигнопектином, который склеивает лубяные пучки по всей длине стебля [49]. Количество первичных волокон возрастает от комля к середине стебля, а к вершине заметно уменьшается. Вторичные лубяные волокна тонкостенные, расположены в коре в одиночку или небольшими группами.

Анализ анатомического строения отходов растительного происхождения показал, что разные виды отходов имеют свои уникальные характеристики. При этом состав элементарных волокон лигноцеллюлозных материалов схож (наличие целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы, зольных компонентов), но количественные составляющие могут варьироваться в зависимости от вида растительного сырья.

Основным веществом, из которого состоят все клеточные стенки волокон, является целлюлоза. Натуральная целлюлоза представляет собой полукристаллический полимер, состоящий из кристаллической и аморфной областей в форме волокон. Кроме целлюлозы в клеточной стенке в различном соотношении (в зависимости от типа волокон и условий выращивания)

содержатся другие полисахариды. Их подразделяют на две основные группы: пектиновые вещества и гемицеллюлозы [50].

Гемицеллюлоза образует аморфные трехмерные структуры, окружающие волокна целлюлозы. Они обладают меньшей, чем целлюлоза, устойчивостью к щелочам. Отличительным свойством гемицеллюлоз от целлюлоз является способность их гидролизываться до простых сахаров при значительно более мягких условиях, чем те, в которых производится гидролиз целлюлозы. Гемицеллюлоза включают ксиланы, арабиноксиланы, глюкуроноксиланы, глюкоманнаны, галактоманны, ксилоклюканы. Под действием кислот гемицеллюлоза легко гидролизуется и переходит в раствор [51].

Как утверждает Р.Х. Петерс [52], волокна лигноцеллюлозных материалов (листьев ананаса, соломы пшеницы, костры технической конопли, хлопкового линта) в разном процентном соотношении содержат аморфные полимерные вещества – лигнин, функция которого, наряду с целлюлозой и другими нецеллюлозными полисахаридами, состоит в образовании прочной композиции и придании клеточным стенкам устойчивости к механическим воздействиям. С.Н. Иванов в своей работе [53] рассматривает лигнин как ту часть древесины или растений, которая получается в виде нерастворимого «негидролизываемого» остатка после удаления экстрактивных веществ и полного гидролиза полисахаридов концентрированной сильной минеральной кислотой или другими словами вещество, характеризующее одревеневшие стенки растительных клеток. Лигнин придает волокнам жесткость и ломкость, понижает белизну и долговечность готового продукта.

Кроме указанных химических компонентов, в состав клеточных оболочек входят и зольные элементы (минеральные вещества). Зольность целлюлозы обуславливается наличием в ней минеральных веществ, которые содержатся в исходном сырье и в применяемых реагентах. В целлюлозе, выделенной из древесины, зольность составляет около 0,3 – 0,5 %, а в выделенной из недревесного растительного сырья, например, соломы может достигать

8 – 10 %. Этот показатель весьма важен для целлюлозы, предназначенной для химической переработки.

М.В. Хариной, В.И. Сушковой, Е. Биллой [38,54,55] установлено, что химический состав варьируется не только в зависимости от типа и сорта растений, но и в зависимости от зрелости, географического расположения, климата и почвенных условий.

Как видно из таблицы 1.1, по своему химическому составу отходы растительного происхождения не уступают по количеству целлюлозы и альфа-целлюлозы древесине, однако содержание зольности в них превышает в среднем в 3-4 раза.

Таблица 1.1 – Химический состав различных видов отходов растительного происхождения

Вид сырья	Содержание, % а.с.с.				
	целлюлоза	гемицеллюлозы	лигнин	альфа-целлюлоза	зольность
Солома пшеницы	38-49	21-39	18-25	29-35	5-9
Хлопковый линт	82-96	< 2	0,5-2	91-96	0,7-2
Листья ананаса	30-48	25-30	5-20	25-40	1-5
Костра технической конопли	40-48	18-27	22-28	40-50	2-4
Древесина хвойная	40-50	20-25	28-34	35-45	0,3-1,5

Также, например, в работе В.В. Будаевой [56] был изучен химический состав мискантуса в зависимости от зрелости растения: процент содержания зольности для молодого растения снижается от 5,56 – 5,48 % и до 3,90 % для зрелого. Массовая доля лигнина в образцах различного возраста находится, примерно, на одном уровне 18,46 – 19,42 %. Массовые доли целлюлозы: для

первого года – 51,3 %, для второго года – 53,7 %, для зрелого – 57,4 %. Также автором обнаружено, что содержание экстрактивных веществ, выделенных в российском мискантусе почти в 8 раз больше, чем в зарубежных растениях.

Исходя из анализа анатомического строения и химического состава отходов растительного происхождения, можно предположить, что в процессе гидролиза различное сырье поведет себя по-разному, поскольку имеет отличные характеристики (соотношение альфа-целлюлозы, нецеллюлозных компонентов: лигнина, гемицеллюлозы, смол и жиров), что и будет определять скорость протекания и результативность гидролитических реакций.

Снижение количества нецеллюлозных компонентов в лигноцеллюлозных материалах может быть достигнуто с использованием механических (размол) или химических (гидролиз) методов обработки.

## **1.2 Способы получения микрокристаллической целлюлозы из отходов растительного происхождения**

Из различных способов получения МКЦ (механический, химический, термомеханический) наиболее распространенным является химический метод, а именно кислотный гидролиз целлюлозы с использованием в качестве гидролизующих агентов водных растворов преимущественно минеральных кислот (главным образом соляной, серной, азотной и др.). При условиях кислотного гидролиза, необходимых для получения МКЦ, происходит деструкция химических связей преимущественно в аморфных участках волокон целлюлозы [57-59].

Гидролитическое действие проявляется в разрушении гликозидных связей и быстрой деполимеризации макромолекул целлюлозы за счет легкого проникновения кислоты в аморфные части полимера, которые составляют 5 – 10 % массы целлюлозы. Целлюлоза при гидролизе распадается на мелкие фрагменты с высокой степенью кристалличности, после чего доступность гликозидных связей для гидролитического расщепления в плотно упакованных

структурах кристаллитов падает и степень полимеризации целлюлозы далее меняется незначительно. Эти особенности продукта гидролиза и послужили основой названия МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза [60].

В зависимости от исходного целлюлозного материала и условий получения средние размеры частиц различных видов МКЦ находятся в пределах от 1 до 400 мкм. Характерной их особенностью является значительное нарушение фибриллярной структуры поверхности волокон, связанное с разрушением отдельных элементов волокон исходной целлюлозы (аморфных прослоек), играющих роль связок между фибриллами.

При контакте с кислотными растворами аморфные области предпочтительней расщепляются, в то время как кристаллические участки, которые обладают более высокой устойчивостью к кислотному воздействию, остаются, по существу, нетронутыми. Следовательно, чем выше плотность упаковки надмолекулярной структуры в целлюлозном волокне, тем больше размеры кристаллитов и выше предельная степень полимеризации [61].

Впервые для получения МКЦ О.А. Баттистой был предложен кислотный гидролиз очищенной целлюлозы [62], в результате которого аморфные фракции в целлюлозном волокне разрушались, а целлюлозный материал превращался в высококристаллический продукт. Гидролиз проходил под действием раствора HCl концентрацией 2,5 Н при 105 °С и продолжительностью в 15 мин, с последующим механическим измельчением в порошок.

Б.Н. Кузнецов предложил способ получения МКЦ из соломы пшеницы путем совмещения делигнификации и кислотного гидролиза измельченного сырья [63]. Обработку сырья проводили вначале раствором, содержащим смесь уксусной кислоты и пероксида водорода взятых в мольном отношении 0,2 – 0,6 в присутствии катализатора – серной кислоты в количестве 1 – 3 % от массы абсолютно сухой соломы при гидромодуле от 5 до менее 10, температуре 110 – 140 °С и продолжительности 2 – 4 ч, а затем раствором, содержащим смесь уксусной кислоты и пероксида водорода при мольном отношении 0,1 – 0,3, температуре 100 – 120 °С течение 1 – 3 ч при гидромодуле от 5 до

менее 10. Данный способ является экономичным за счет снижения гидромодуля и регенерации растворов уксусной кислоты, однако не позволяет получить продукт с заявленными свойствами. Также недостатком является длительность обработки сырья и высокая температура.

В статье авторами было показано получение МКЦ из рисовой шелухи провинции ТхайБинь, Вьетнам [64]. Варка шелухи риса в количестве 100 грамм осуществлялась в растворе NaOH 17,5 % в течение 2,5 ч и при температуре 100 °С. Концентрация реагентов: раствор NaOH – 100 кг/м<sup>3</sup>; раствор ClO<sub>2</sub> – 18,46 кг/м<sup>3</sup>; раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 300 кг/м<sup>3</sup>; раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 40 %. Далее следовал процесс отбелики, который включал в себя 3 этапа: Д0 – Щ0 – Д1. На первом и последнем этапе соответственно с целью удаления лигнина использовали ClO<sub>2</sub>. На стадии Щ0 использовали H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в щелочной среде. Условия процесса отбеливания: общий расход ClO<sub>2</sub> – 8 %, расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaOH 1 %, температура 60 – 65 °С, время отбеливания 50 – 60 мин для каждой стадии. Затем с использованием пероксида водорода беленую целлюлозу гидролизовали при гидромодуле (исходный материал:раствор) 1:10 (10 г материал на 100 мл раствора), в течение 2 ч при температуре 120 – 150 °С в серной кислоте. Расход 40 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 5 % по отношению к беленой целлюлозе (эквивалентно концентрации 0,5 г/100 мл раствора). Затем МКЦ подвергалась дроблению и сушке. Недостатки данного способа заключаются в многостадийности производства и использовании большого количества химических реагентов.

Существует способ получения МКЦ из соломы овса, предлагаемый А.П. Кармановым [65], в котором предусматривалось, что воздушно-сухую солому овса предварительно подвергают механическому размолу на вибрационной мельнице в течение 9 мин. Затем проводили ситовой анализ с размером частиц ≤ 0,25 мм. Сырье суспендировали в растворе серной и пероксимоносерной кислот (или в растворе, содержащем серную кислоту 10 %-ную и пероксид водорода 1 %-ый) и при атмосферном давлении и температуре кипения смеси суспензию выдерживали в течение 0,5 – 2,0 ч.

Затем массу отделяли от раствора, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивали. При необходимости гомогенизировали. Недостатком данного способа является высокий процент содержания лигнина (по Комарову) в конечном продукте.

Известен способ получения МКЦ из отходов льнопроизводства [66]. Льняную костру после отделения длинных волокон размалывали на дисковой мельнице, рассеивали на фракции необходимого размера и подвергали кислотному гидролизу при следующих условиях: навеску в 10 г короткого льняного волокна в течение 50 – 60 мин обрабатывали азотной кислотой при температуре 95 – 100 °С в ванне с модулем 1:(8 – 10), промывали водой (3:1 по массе) и отжимали на воронке Бюхнера, после чего сушили в вакуумном шкафу при 90 – 100 °С в течение 4 – 6 ч. Выход порошкообразной целлюлозы составлял 85 – 91 %. Недостаток данного способа заключается в получении порошкообразной целлюлозы, а не МКЦ.

А.В. Тихомиров предложил способ получения МКЦ обработкой целлюлозного материала [21], в качестве которого используют волокнистые отходы хлопкоочистительной и текстильной промышленности, смесью соляной кислоты и окислителя при нагревании до 80 °С в течение 1 ч с последующей промывкой и сушкой. В качестве смеси использовали 3,5 %-ную соляную кислоту с окислителем – 0,6 %-ной азотной кислотой, а обработку проводили в присутствии катализатора – 10 %-ной фосфорно-молибденовой кислоты при жидкостном модуле 1:10. Недостатки способа заключаются в том, что процесс сложен и не экологичен вследствие использования опасных минеральных кислот (соляной, азотной, фосфорно-молибденовой), что также требует дополнительных затрат для их утилизации.

Существует способ получения МКЦ из древесной целлюлозы, хлопковой целлюлозы, хлопкового линта, вискозной целлюлозы, отходов текстильного производства, ваты [67]. Гидролиз целлюлозы происходит в реакторе при непрерывном перемешивании при температуре 90 – 98 °С в течение 1,0 – 1,5 ч в водном растворе 5 %-ной азотной кислоты. После гидролиза промывка

гидролизной массы производится в мутильнике методом декантации до получения нейтральной среды с последующим отжимом массы на центрифуге. Для подготовки массы к процессу сушки масса протирается в протирочном барабане для получения крошки. Это облегчает сушку. Затем масса забирается с помощью вакуума рукавом из накопителя и поступает в сушилку, выполненную в виде змеевика с рубашкой. Проходя сушилку во взвешенном состоянии, формируется развитая удельная поверхность соприкосновения материала и сушильного агента, масса высушивается, не нагреваясь. Сушка осуществляется при температуре 35 – 105 °С в течение 5 мин. Недостатком способа является использование одной из самых агрессивных неорганических кислот (азотной).

О способе получения МКЦ из конопли сообщил С.Н. Никольский [68], в котором навеску воздушно-сухой целлюлозного массой 4,0 г (масса абсолютно сухого образца 3,76 г) с начальной  $СП_{ср}$  1800, содержанием лигнина 1,2 % масс. заливали 120 мл дистиллированной воды (жидкостный модуль 30:1) и включали мешалку. Перемешивание и последующее диспергирование сырья проводили в течение 70 – 75 мин до полного удаления сгустков и комочков. Полученную суспензию отфильтровывали на сетке фильтра и проводили дополнительную промывку дистиллированной водой. Суспензию отфильтровывают на сетке нутч-фильтра до максимально полного удаления свободной воды с применением вакуума. Полученную массу переносили в реактор с нагревом и заливали 150 мл свежеприготовленного раствора серной кислоты концентрацией 10 %. Смесь нагревали до температуры 95 – 97 °С и выдерживали в течение 90 мин. По окончании реакции деструкции полученный продукт переносили на нутч-фильтр, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили. Продукт деструкции – тонкодисперсный порошок желтоватого оттенка, без запаха, отличается сыпучестью без дополнительного размола. Содержание остаточного лигнина 1,5 %,  $СП_{ср}$  320. Недостатками данного способа являются получение порошка с высокой степенью полимеризации, длительностью и многоэтапностью процесса.

Существует способ получения МКЦ из длиноволокнистой конопли, в котором с целью снижения содержания минеральных веществ проводили предварительную экстракцию измельченных волокон конопли растворами КОН с концентрацией 3, 5 и 7 %, соотношение жидкость/твердое вещество – 10:1 в течение 30-240 мин [69]. На втором этапе переработки конопляного сырья процесс варки осуществляли в смеси муравьиной кислоты и  $H_2O_2$  в соотношении 40:60, 50:50 и 60:40 об. % в жидком и твердом состоянии, в соотношении 10:1, при температуре 100 °С в течение 60 – 210 мин. Хелатирование полученной целлюлозы проводили раствором трилона Б в концентрации 10 кг/м<sup>3</sup> при расходе 10 % от массы адм. в течение 30 мин. Для снижения остаточного содержания минералов и степени полимеризации МКЦ из конопли проводили гидролиз раствором  $CH_2COOH$  и  $H_2O_2$  в соотношении 50:50 в течение 90, 120 и 150 мин при гидромодуле 10:1 и температуре (95±2) °С. После завершения гидролиза МКЦ промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на открытом воздухе. Достоинством данного метода является получение порошка с зольностью 0,10 % и низкой степенью полимеризации (80). Однако он имеет и свои недостатки такие, как экономически высокие затраты на покупку химических реагентов, сложность и многостадийность процесса.

А.А. Александров выделил МКЦ из тресты технической конопли при использовании предварительной делигнификации растительного сырья щелочным раствором гидроксида натрия с последующим кислотным гидролизом [70]. Делигнификацию проводили при непрерывной термомеханохимической активации путем экструзионной обработки растительной массы, после экструзионной обработки осуществляли гидролиз растительной массы при температуре (95±5) °С раствором, содержащим пероксид водорода, молибдат аммония и серную кислоту, а после кислотного гидролиза проводили отбелку при температуре (65±5) °С водным раствором пероксида водорода с концентрацией 1 – 4 %, при этом водную среду предварительно подвергали неоднократной кавитационной обработке до

получения  $pH=7,6 - 8,2$ . Недостатком способа является неоднократная кавитационная обработка, необходимая для достижения нужного уровня  $pH$ , которая добавляет еще один технологический этап к процессу, что снижает экономическую целесообразность.

M. Sainorudin, N. Abdullah и др. получили МКЦ из листьев кроны ананаса [71]. Образцы высушивали в печи в течение более 48 ч при температуре  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , измельчали в кофемолке и просеивали до получения порошка требуемого размера. После к 15 г образца добавляли 2 мас. % NaOH и выдерживали в течение 5 ч при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Затем сырье трижды промывали дистиллированной водой, фильтровали ватманской бумагой и сушили в печи с горячим воздухом при температуре  $60 - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  по достижении постоянной массы. Высушенный в печи образец отбеливали в соотношении 1:1 NaClO в течение 15 мин при температуре  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  с последующей промывкой дистиллированной водой, затем образец обрабатывали 12 мас. % NaOH при температуре  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Далее, полученные образцы отбеливали раствором NaClO в соотношении 1:3 в течение 1 ч при  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а затем раствором NaClO в соотношении 1:1 в течение 24 ч при комнатной температуре, после чего промывали до нейтрального состояния. Затем образцы фильтровали и сушили в течение 1 ч при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Следом сырье подвергали гидролизу 2,5 н. HCl в течение 15 мин при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Горячую кислотную смесь заливали холодной водопроводной водой при интенсивном перемешивании и оставляли на ночь. Образец был отфильтрован, промыт дистиллированной водой, высушен в печи при температуре  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Недостатки данного способа заключаются в следующем: отсутствие данных о степени полимеризации полученной МКЦ, отсутствии информации о количестве содержания лигнина и альфа-целлюлозы. Также метод является длительным и энергозатратным.

Анализ способов получения МКЦ из различных отходов растительного происхождения показал, что в большинстве работ отсутствуют данные по ключевым показателям качества (зольность, выход, белизна, степень полимеризации и степень кристалличности), регламентированным

потребителями. Кроме того, отмечается высокая себестоимость конечного продукта.

### **1.3 Влияние процесса размол растительных полимеров на процесс получения микрокристаллической целлюлозы**

Одной из важнейших операций технологического цикла производства бумаги и картона является размол волокнистой массы. По-нашему мнению, размол волокнистой массы перед проведением химической обработки целлюлозы также будет играть значительную роль.

По С.Н. Иванову [72], цель процесса размол заключается в том, чтобы придать волокнистому материалу определенную структуру в отношении размеров по длине и толщине, а также по фракционному составу для обеспечения желаемого строения и размеров волокон и сообщить материалу определенную степень гидратации.

Е.В. Новожилов отмечает [73], что размол волокна обуславливает увеличение аморфизации целлюлозных микрофибрилл с изменением соотношения кристаллических и аморфных областей в пользу последних. В результате протекающих явлений волокна становятся более гибкими, отличаются повышенным набуханием, фибриллированием и доступностью гидроксильных групп.

Объединяя мнения, можно сказать, что процесс размол заключается в механическом воздействии с различной степенью интенсивности на растительные волокна в водной среде. Не размолотые волокна содержат меньшее количество альфа-целлюлозы, больше зольности, лигнина, гемицеллюлоз и пр., а также имеют меньшую степень фибриллированности. Следовательно, конечной целью процесса размол для получения МКЦ является:

– увеличение внешней удельной поверхности волокна за счет внешнего и внутреннего фибриллирования волокна, что позволит кислоте лучше проникать в процессе гидролиза;

– снижение общей длины волокна. Это позволит химической обработке протекать и разрушать стенки волокна быстрее;

– снижение содержания различных примесей, влияющих на качество готового продукта;

– разрушение межмолекулярных связей внутри клеточной стенки волокна с образованием микротрещин, что приведет к увеличению скорости протекания реакции волокнистой массы в процессе гидролиза.

Х. Карлсоном [74], Дж. Карлом [75], В.И. Комаровым [76] и др. исследователями было показано, что в процессе размола происходит внешняя и внутренняя фибрилляция волокна. Внешняя фибрилляция заключается в полном или частичном отделении от волокна фибрилл, что способствует увеличению наружной поверхности волокон и числа свободных гидроксильных групп на их поверхности. Вместе с тем внешняя фибрилляция ослабляет прочность самого волокна и позволяет лучше проникать кислоте при химической обработке целлюлозы [77].

При внутренней фибрилляции отделения фибрилл не происходит, повышается лишь гибкость и пластичность волокон в результате усиленного набухания гемицеллюлоз в межфибриллярных пространствах, ослабления и частичного разрушения связей между фибриллами. Степень внешней фибрилляции оценивают обычно по изменению наружной поверхности волокон, внутренней фибрилляции – по их гибкости. Размол позволяет достичь желаемых структурных изменений в клеточной стенке волокна [73, 78].

В настоящее время дисковые мельницы приобрели широкое распространение в качестве размалывающего оборудования различного назначения: для размола целлюлозы и полуцеллюлозы, отходов сортирования целлюлозы и древесной массы, термомеханической массы и массы для древесноволокнистых плит, для рафинирования бумажной и макулатурной

массы и прочее. Размол в дисковых мельницах осуществляется с помощью механического и гидродинамического воздействий.

Основной принцип механического воздействия заключается в обработке волокна в зазоре между поверхностями перемещающихся относительно друг друга ножей. Попадая в зазор между ножами, волокна сдавливаются и прижимаются к поверхности ножей. При этом они находятся под действием фрикционных сил сдвига, величина которых определяется коэффициентами трения между волокном и металлом, а также между волокном и волокном. Передняя сторона ножевой кромки проходит по слою материала. Волокна, расположенные рядом с ножом, стремятся следовать за ним, а волокна, находящиеся в середине слоя, испытывают нагрузку разрыва (среза). Чем острее кромки ножей и меньше зазор между ними, тем больше срезающий эффект, который ведет к разрыву и разрушению волокон. Одновременно происходят внешняя и внутренняя фибрилляция волокон и изменение их состояния (расслоение, набухание). В результате, значительно возрастают основные механические показатели массы и степень помола, но снижается средняя длина волокон [79].

Ю.Д. Алашкевич [80] в своей работе описывает, что гидродинамические воздействия выражаются, прежде всего, в ударах волокнистой суспензии о размалывающие органы и стенки размалывающего аппарата. Эти гидродинамические удары дополняют механические воздействия на волокна. Одновременно при этом имеет место трение волокон друг о друга в зоне размола и пульсации гидродинамического давления в узком зазоре между ножами ротора и статора при их набегании и сходе в процессе вращения ротора.

Совместное механическое и гидродинамическое воздействия будут способствовать разрушению клеточной структуры и появлению микротрещин на поверхности волокна, а также уменьшению длины волокна, повышению внешней удельной поверхности за счет фибриллирования и образованию новых гидроксильных групп. Такие изменения позволят улучшить качество МКЦ в

процессе гидролиза, за счет вымывания примесей и лучшего проникновения кислоты в волокно. Кроме того, на процесс размола оказывает влияние ряд других факторов, среди которых немаловажную роль играет и конструктивные особенности размалывающей гарнитуры.

Гарнитуры ножевых мельниц характеризуются материалом и конфигурацией размалывающих ножей, шагом и углом наклона ножей на роторе и статоре, глубиной и шириной канавок между ножами. Изменение этих параметров может создавать как гидратирующий, так и укорачивающий тип размола. Как правило, гидратирующая гарнитура требует большего расхода удельной электроэнергии (УРЭ). УРЭ уменьшается с увеличением числа ножей и одновременным уменьшением их толщины и ширины межножевых канавок.

Гораздо лучше и надежнее подбирать гарнитуру, руководствуясь не только общеизвестными параметрами, но и технологическими расчетами, такими как:

- секундная режущая длина, которая показывает общую длину пересечений ножей статора ножами ротора за одну секунду и косвенно характеризует количество одновременно обрабатываемых волокон, т.е. производительность мельницы;

- размалывающая поверхность, которая показывает поверхность, на которой будет происходить истирающее действие массы;

- пропускная способность характеризует способность оборудования транспортировать измельчаемый материал вдоль размольной камеры при оптимальном заполнении его измельчающей средой.

В работе В.И. Ковалёва [81] отмечено, что регулирование соотношения фибриллирующего и укорачивающего воздействий на волокна возможно путем подбора угла скрещивания ножей ротора и статора. Кроме того, определенную роль играет угол наклона ножей к радиусу.

Если этот угол равен  $0^\circ$ , происходит преимущественно режущее действие при минимальной удельной энергоёмкости. При угле наклона, равном  $45^\circ$ , происходит расчесывание (фибриляция) волокна при максимальной удельной

энергоёмкости. А при 12...25° происходит размол с оптимальным соотношением фибриллирующего и режущего эффектов при снижении энергоёмкости. Также авторы Ю.Д. Алашкевич и А.А. Набиева [82] отмечают, что наиболее качественный, эффективный и энергосберегающий режим размола волокнистых материалов обеспечивается при значениях среднего угла скрещивания ножей ротора и статора, не превышающих 22,5°.

В процессе размола волокно подвергается укорачиванию. При размоле жесткие целлюлозные волокна преимущественно фибриллируются, а мягкие укорачиваются, что благоприятного в дальнейшем скажется на получении МКЦ.

Авторы Ю.Д. Алашкевич, А.А. Набиева, В.А. Кожухов, В.И. Шуркина, В.И. Ковалев в своих работах пытаются сохранить длину волокна при достижении наибольшей фибрилляции волокон однако на наш взгляд, способность размалывающего оборудования разделять различные растительные волокнистые полуфабрикаты на волокна, измельчать их и развивать у них определенные свойства можно использовать не только с целью получения длинноволокнистых фракций, но и МКЦ [83].

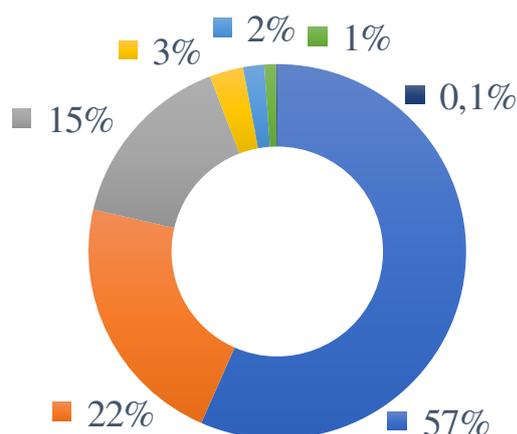
Это можно объяснить тем, что в процессе размола происходит разрушение межмолекулярных связей внутри клеточной стенки и образование зон смещения структурных элементов в волокнах, в результате чего возникают микротрещины, в которые сможет при проведении гидролиза проникать кислота. Расклинивающее действие кислоты будет приводить к более глубокому и быстрому расщеплению волокон при гидролизе. Образование зон смещения в волокнах осуществляется вдоль клеточной стенки и может закончиться расщеплением ее на отдельные фрагменты.

#### **1.4 Области применения микрокристаллической целлюлозы**

МКЦ представляет собой очищенную, частично деполимеризованную целлюлозу, состоящую из мелких кристаллических белых и пористых частиц с

коротким стержнем без запаха, не волокнистую и с большой площадью поверхности. Нерастворима в воде, разбавленной кислоте, органическом растворителе и масле, частично растворяется и набухает в разбавленном растворе щелочи, может поглощать большое количество воды, образуя гели. МКЦ обладает высокой реакционной способностью в процессе карбоксиметилирования, ацетилирования и этерификации, что чрезвычайно полезно для химической модификации и утилизации.

Благодаря своим особым свойствам, таким как низкая степень полимеризации и большая удельная поверхность, МКЦ широко используется в медицине, пищевой, косметической и других отраслях промышленности (рисунок 1.3) [84].



- – фармацевтика; ■ – пищевая промышленность; ■ – косметика; ■ – БАДы;
- – целлюлозно-бумажная промышленность; ■ – лакокрасочная промышленность;
- – сухие строительные смеси

Рисунок 1.3 – Области применения МКЦ

МКЦ используется в качестве загустителя, средства против слеживания, заменителя жира, эмульгатора, наполнителя в производстве пищевых продуктов. Наиболее распространенная форма используется в витаминных добавках или таблетках. В качестве альтернативы карбоксиметилцеллюлозе он

также используется при анализе зубного налета для определения количества вирусов [85].

Благодаря широкому спектру получаемых свойств, потенциал МКЦ в различных областях исследований и применения является многообещающим и привлекает все больше инвестиций.

Возрос интерес к исследованиям и разработке композиционных материалов из полимеров на нефтяной основе, таких как полипропилен и полиэтилен, армированных натуральными волокнами (МКЦ). Эти композитные материалы широко используются в автомобилестроении, строительных материалах и бытовых изделиях. Такой подход к замене материалов на основе нефти устойчивыми возобновляемыми ресурсами направлен на снижение негативного экологического воздействия полимерных материалов на окружающую среду [86].

Другая новая быстроразвивающаяся область применения МКЦ – производство катализаторов. Например, суспензию микрокристаллов смешивают с тонкоизмельченным алюминием, а полученную смесь высушивают. При последующем обжиге целлюлоза выгорает, и в оставшемся алюминии образуются поры заданных размеров [87].

Также МКЦ используют как наполнитель в производстве пластических масс, керамических огнеупоров и фарфора, стабилизатор водных красок и различных эмульсий, для получения фильтрующих материалов, как связующее при получении бумаги сухим способом и нетканых материалов [88]. В аналитической химии используется в колоночной и тонкослойной хроматографии [89].

В целлюлозно-бумажной промышленности МКЦ применяют для повышения физико-механических показателей волокнистых материалов. Введение в бумажную массу 5 % МКЦ путем обработки волокнистого слоя гелем МКЦ с дальнейшим прессованием и сушкой способствует увеличению содержания ОН-групп, способных к образованию дополнительных водородных связей. Это в свою очередь придает повышенную прочность волокнистому

слою, что и позволяет увеличить физико-механические показатели готовой продукции [90].

Высокая химическая чистота и физиологическая инертность МКЦ в сочетании с другими ценными качествами такими как, химическая стойкость, нерастворимость в воде и органических растворителях, отсутствие вкуса, запаха и окраски, позволяют использовать ее в следующих направлениях:

– фармацевтика. В производстве твердых лекарственных форм (таблеток, капсул и гранул) МКЦ участвует в качестве наполнителя, проявляющего связующие и улучшающие скольжение свойства. Использование МКЦ позволяет повысить сыпучесть и прессируемость таблеточных смесей [91], обеспечивает возможность прямого прессования и сухого гранулирования лекарственного порошка [92], увеличивает прочность таблеток [93]. Также может использоваться в качестве диетологической добавки и самостоятельного средства при лечении некоторых желудочно-кишечных заболеваний [94].

– пищевая индустрия. Так как МКЦ безвредна и положительно влияет на вывод токсинов из организма, хорошо совместима с различными пищевыми продуктами, красителями, химическими и вкусовыми добавками, хорошо выводится из организма, практически не усваиваясь. Препараты на основе такой целлюлозы используют в детоксикационной терапии – выводят из организма токсичные соединения, патогенную микрофлору, соли тяжелых металлов [89]. Также используется в качестве стабилизаторов, пищевой добавки E460(i), средств против слеживания, заменителей жира и эмульгаторов и в напитках (в качестве желирующих агентов, стабилизаторов, средств против слеживания и суспензионных агентов);

– в сельском хозяйстве МКЦ используют в качестве носителей химических средств защиты растений, они продлевают действие инсектицидов и гербицидов, удерживают их в почве, способствуют снижению расхода ядохимикатов и улучшению экологической напряженности при их использовании [90].

– косметике (в качестве заменители жира, загустители, связующие вещества);

– других отраслях промышленности (в качестве связующих веществ) [95].

Более высокая термостойкость МКЦ по сравнению с натуральным волокном сделала его пригодным для производства биокompозитов.

Недавно сообщалось об успешном получении композита МКЦ с другими полимерными матрицами. Среди биокompозитов с МКЦ – крахмал [96], хитозан [97], поли (виниловый спирт) [98] и др. Использование МКЦ в полимерных биокompозитных композициях по сравнению с обычными микрокомпозитами на основе синтетических небiorазлагаемых материалов по-прежнему ограничено. Ограничениями в схемах на основе лигноцеллюлозы являются трудности в достижении приемлемых уровней дисперсности наполнителя в полимерной матрице. Например, целлюлозные материалы начинают разлагаться при температуре около 220 °С, что ограничивает тип матрицы, которую можно использовать в сочетании с целлюлозными наполнителями [99, 100].

Другим преимуществом МКЦ перед лигноцеллюлозными наполнителями является то, что при тщательной диспергации МКЦ в воде образуется стабильный коллоидный гель или дисперсия, которые используют в косметической, фармацевтической и пищевой промышленности [101, 102].

Гели МКЦ обладают высокой способностью удерживать воду благодаря наличию большого числа реакционно-способных гидроксильных групп на поверхности волоконца [103].

Коллоидная МКЦ также рекомендована как компонент зубных паст, не содержащих абразивные вещества. При этом отмечено, что использование МКЦ позволяет усилить гигиеническое и профилактическое действие зубных паст [89].

Согласно аналитическому отчету DISCOVERY RESEARCH GROUP [95], Российский рынок МКЦ полностью представлен импортными поставками.

Крупнейшим игроком на рынке МКЦ в России стала компания HUZHOU CITY LINGHU XINWANG CHEMICAL CO.LTD. (доля производителя – 13,1 % в 2022 г.). Стоимостной объем импорта МКЦ в 2022 г. в Россию составил 13251,3 тыс. долларов и по данным статистики будет повышаться.

Анализируя рынок, основным источником для получения МКЦ выступают дорогие по стоимости хлопок и деловая древесины, в то время как отходы растительного происхождения практически не используются. Это связано с качеством получаемого готового продукта и большим процентом содержания зольности. По нашему мнению, включение предгидролизного размола позволит расширить область применения МКЦ, снизить ее себестоимость за счет использования альтернативных источников сырья и улучшить качество готового продукта.

Таким образом, проводимые в настоящее время исследования наряду с тенденциями к созданию экологически безопасных технологий, основанных на использовании альтернативного сырья растительного происхождения, увеличивают интерес к МКЦ и продуктам ее модифицирования.

### **Выводы к первой главе:**

Из обзора литературных источников следует, что:

1. В настоящее время в России отсутствует промышленное производство МКЦ. Это обусловлено недостаточной развитостью соответствующих технологических процессов и ограничениями в области сырьевой базы. Отсутствие отечественного производства ведет к высокой зависимости от импортных поставок, что негативно сказывается на стоимости, доступности и расширении применения данных материалов.

2. В существующих способах получения МКЦ отсутствует информация о применении предгидролизного размола волокнистой массы в качестве предварительной стадии перед гидролизом.

3. Современные технологические режимы получения МКЦ зачастую не принимают во внимание вид используемого исходного сырья, особенности условий его произрастания и морфологические характеристики. Между тем,

учет указанных факторов имеет значение для оптимизации технологического процесса и достижения необходимых характеристик готового продукта.

4. Отходы растительного происхождения представляют собой излишки сельскохозяйственной продукции, которые не используются эффективно. На сегодняшний день значительная часть таких отходов уходит на свалку, что не только приводит к потере потенциальных ресурсов, но и создает экологические проблемы. Однако имеется множество альтернативных способов, позволяющих максимально использовать отходы растительного происхождения. Одним из способов является получение модифицированной МКЦ с использованием таких отходов как: солома пшеницы, листья ананаса, хлопковый линт.

Однако, исходя из различного анатомического строения и химического состава отходов растительного происхождения, можно предположить, что в процессе гидролиза различное сырье поведет себя по-разному, что повлияет на скорость гидролитических реакций и качество конечного продукта.

5. Анализ способов получения микрокристаллических целлюлоз из различных отходов растительного происхождения показал, что:

- наиболее распространенным способом получения МКЦ является кислотный гидролиз целлюлозы с использованием в качестве гидролизующих агентов водных растворов преимущественно минеральных кислот (соляной, серной, азотной);

- в большинстве работ не приводится оценка содержания зольных компонентов, белизны, степени полимеризации и степени кристалличности МКЦ, необходимые в соответствии с требованиями предъявляемых потребителями МКЦ.

Следовательно, для получения качественной МКЦ необходимо учитывать вид исходного сырья, его химический состав и условия гидролиза – вид и концентрацию кислоты, температуру, продолжительность процесса.

6. Для обеспечения требуемого качества МКЦ из отходов растительного происхождения целесообразно включить в технологический процесс стадию предгидролизного размола. В ходе данного этапа происходит деструкция

межмолекулярных связей в клеточной стенке волокон целлюлозы и формируются зоны смещения структурных элементов волокон с образованием микротрещин, что в дальнейшем оптимизирует химическую обработку – за счёт лучшего проникновения кислоты в структуру волокна.

7. МКЦ обладая комплексом универсальных свойств, заняла значимое место в современных технологических процессах. Рост потребительского спроса на данный материал обусловлен его способностью повышать производственную эффективность и улучшать качественные показатели конечной продукции в различных отраслях промышленности.

На основании теоретических экспериментальных исследований в работе предлагается решение следующих задач:

- использовать в качестве сырьевых ресурсов для получения МКЦ отходы растительного происхождения;
- обосновать новый способ получения МКЦ из отходов растительного происхождения с включением предгидролизного размола;
- исследовать качественные характеристики МКЦ (насыпную плотность, фракционный состав, сорбционную способность) и установить зависимости влияния технологических режимов гидролиза (степени помола, концентрации кислоты, времени обработки, температуры) волокнистой массы на степень полимеризации и степень кристалличности МКЦ;
- определить области применения МКЦ в различных отраслях промышленности;
- оценить экономическую эффективность получения МКЦ из отходов растительного происхождения.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Сырье и реактивы

В качестве сырья использовались целлюлозы, полученные из отходов растительного происхождения:

- пшеничной соломы (*Triticum* sp.) (рисунок 2.1а);
- листьев ананаса (Куба) (рисунок 2.1б);
- линта хлопкового (Sell Cotton Lint in bulk) Компания «Gunun Guli Ltd» (рисунок 2.1в).



а – пшеничная солома; б – листья ананаса; в – линт хлопковый;

Рисунок 2.1 – Образцы отходов растительного происхождения

Перед варкой высушенные на воздухе стебли пшеницы и листья ананаса измельчали в лабораторной мельнице марки VLM-2 (Россия) на отрезки длиной до 5 см.

В процессе варки использовался варочный раствор, основными компонентами которого являлись гидроксид натрия NaOH, х.ч. (База №1 Химреактивов, Москва) и сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – натрий сернистый 9-вод. (сульфид натрия), ч.д.а. («ХимТТ», Екатеринбург).

Кислородно-щелочную делигнификацию и стадию отбеливания ЦОП проводили в лабораторном вращающемся автоклаве с электрическим

обогревом. Отбелку целлюлозы проводили диоксидом хлора ( $\text{ClO}_2$ ), который получали в соответствии с методическими указаниями, опубликованными в ИТС 1-2015 и пероксидом водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) по ГОСТ 117-88.

Определение содержания остаточного лигнина осуществляли с использованием 72 %-й серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , х.ч. («Реахим», Москва).

Для контроля процесса размола волокнистой массы использовали следующие лабораторные методы:

- определение массовой доли лигнина в целлюлозе по ГОСТ 11960;
- массовую долю альфа-целлюлозы определяли по ГОСТ 6840-78;
- измерение степени помола в градусах по Шоппер-Риглеру проводили в соответствии с ISO 5267-1 (1999);
- среднюю длину волокна определяли на приборе для измерения показателя средней длины волокон бумажной массы СДВ-Т (Россия);
- определение внешней удельной поверхности целлюлозы по методу Е. Я. Винецкой с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-2УХЛ4.2;
- измерение фракционного состава проводилось по ГОСТ 13425-93;
- получение отливок в соответствии с ISO 5269-1 (2005);
- определение физико-механических характеристик готовых отливок, среди которых разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию в соответствии со стандартами ISO 5270 (2012), ISO 1924-2 (2008), ISO 1974 (2012);

В процессе получения МКЦ использовалась соляная кислота  $\text{HCl}$  72 %-ная х.ч. («Каустик», Волгоград). Растворение МКЦ проводилось в системе ДМАА/ $\text{LiCl}$ , использовались ДМАА - N,N - диметилацетамид, х.ч. («Экос-1», Москва);  $\text{LiCl}$  – литий хлористый безводный, ч.д.а. («Компонент-Реактив», Москва).

Для определения степени полимеризации целлюлозы после гидролиза применяли железовиннонатриевый комплекс. Расчет степени полимеризации образцов проводили согласно ГОСТ 9105-74. Индекс кристалличности МКЦ определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Гидролизованную

целлюлозу подвергали диспергированию на шаровой мельнице до мелкодисперсного состояния.

Размеры полученных образцов МКЦ измеряли на сканирующем микроскопе высокого разрешения Hitachi SU3500 (ускоряющее напряжение – 0,3 – 30 кВ, детектор – вторичных и обратно рассеянных электронов).

## 2.2 Методики проведения эксперимента

### 2.2.1 Проведение варки и отбелки растительных полимеров

Сульфатная варка состоит из двух основных стадий, отличающихся температурой и давлением в варочном котле. На первой стадии проходит пропитка щепы варочным щелоком, т.е. проникновение щелока вглубь растительных клеток. Одновременно с проникновением щелочи и набуханием растительной ткани протекают химические реакции в твердой фазе: разрыв слабых связей в молекулах лигнина и в лигноуглеводном комплексе; разрыв эфирных связей и сульфидирование лигнина; отщепление ацетильных групп и других боковых заместителей от полисахаридов. На второй стадии происходит диффузионное растворение продуктов гидролиза лигнина и полисахаридов [105-107].

*Варка сырья* проводилась в лабораторном автоклаве при жидкостном модуле – 4,5; начальная температура варки – 100 °С, продолжительность 45 мин, максимальная температура 160 °С, продолжительность 75 мин, степень сульфидности варочного раствора – 18 %. Расход варочных реагентов (гидроксид и сульфид натрия в соотношении NaOH : Na<sub>2</sub>S = 5,5 : 1).

Выход технической целлюлозы, В, %, рассчитывали по формуле

$$B = \frac{m_c \cdot 100}{m_{a.c}}, \quad (2.1)$$

где В – выход технической целлюлозы, мас. %;

$m_c$  – масса абсолютно сухой целлюлозы, г;

$m_{a.c.}$  – масса абсолютно сухой щепы, взятой на варку, г.

Выход непровара, Н, %, определяли по формуле

$$H = \frac{m_H \cdot 100}{m_{a.c}}, \quad (2.2)$$

где  $m_H$  – масса сухого непровара, г;

$m_{a.c}$  – масса абсолютно сухой щепы, г.

*Определение влажности целлюлозы* проводили путем сушки навески в сушильном шкафу до постоянной массы при  $(105 \pm 2)$  °С не менее 3 ч в соответствии с ГОСТ 16932-93.

Влажность,  $W$ , %, вычисляли по формуле

$$W = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100\%}{m_1 - m}, \quad (2.3)$$

где  $m$  – постоянная масса бюкса, г;

$m_1$  – масса бюкса с навеской до высушивания, г;

$m_2$  – масса бюкса с навеской после высушивания, г.

*Определение альфа-целлюлозы* проводили путем обработки целлюлозы 17,5 % раствором гидроксида натрия при температуре  $(20 \pm 0,2)$  °С и количественном определении не растворившегося остатка после промывки 9,5 %-ым раствором гидроксида натрия, водой и высушивания по ГОСТ 6840-78 Целлюлоза. Метод определения содержания альфа-целлюлозы.

Массовую долю альфа-целлюлозы,  $\alpha$ , %, рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{(m_1 - m) \cdot 100}{m_2 \cdot (100 - W)} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где  $m_1$  – масса бюкса с высушенной  $\alpha$ -целлюлозой, г;

$m_2$  – масса воздушно-сухой целлюлозы, г;

$W$  – влажность воздушно-сухой целлюлозы, %.

*Определение содержания лигнина целлюлозы* проводили путем обработки воздушно-сухого сырья 72 %-й серной кислотой при температуре 20 – 25 °С в течении 2,5 ч, кипятили в колбе с обратным холодильником продолжительностью 60 мин на электрической плитке согласно методике [108]. По окончании процесса кипячения и отстаивания лигнина, содержимое колбы пропускают через два сложенных вместе уравновешенных бумажных фильтра и промывают горячей водой до нейтральной реакции (pH=7) по метилоранжу. Фильтр высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 100 – 105 °С и взвешивают.

Массовую долю лигнина, Л, %, рассчитывали по формуле

$$Л = \frac{m_2 - m_1}{m} \cdot 100, \quad (2.5)$$

где  $m_2$  – масса фильтра с лигнином;

$m_1$  – масса исходного фильтра;

$m$  – масса воздушно-сухого образца.

*Зольность целлюлозы* определяли как процентное отношение массы остатка после полного сжигания целлюлозы при определенных температурах и условиях (250 °С в течении 30 мин и далее при температуре (575±25) °С до полного обугливания) к массе пробы, высушенной в термостате. Определение содержания золы в целлюлозе проводили согласно ГОСТ Р 56881-2016 в муфельной печи марки СНОЛ 1,6.2,5.1/9-И5.

В результате реакции происходит полное окисление целлюлозы до углекислого газа и воды.

Массовую долю золы, З, %, рассчитывали по формуле

$$З = \frac{(m_1 - 100)}{m(100 - W)} \cdot 100, \quad (2.6)$$

где  $m_1$  – масса золы, г;

$m$  – масса воздушно-сухой целлюлозы, г;

$W$  – влажность воздушно-сухой целлюлозы, %.

*Кислородную делигнификацию* проводили во вращающемся автоклаве в одну ступень в соответствии с технологическими параметрами, указанными в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Технологические параметры кислородно-щелочной делигнификации (КЩД) по схеме О-О

Наименование параметра	Ступень О
Концентрация целлюлозы, %	10
Продолжительность обработки, мин	60
Температура, °С	90
Давление O <sub>2</sub> , МПа	1,0
NaOH, кг/т а.с.ц.	23

*Отбелку целлюлозы* диоксидом хлора проводили в полиэтиленовых банках с крышками емкостью 500 мл, установленными в электрический водный термостат марки УТ-4334, ступень ЩОП осуществляли во вращающемся автоклаве. Параметры технологических режимов стадий отбелки представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Технологические параметры отбелки по схеме Д<sub>0</sub>(ЩОП)Д<sub>1</sub> Д<sub>2</sub>

Наименование параметра	Д <sub>0</sub>	ЩОП	Д <sub>1</sub>	Д <sub>2</sub>
Концентрация целлюлозы, %	10	10	10	10
Продолжительность процесса, мин	45	60	90	90
Температура, °С	70	80	75	75
Расход реагентов, кг/т а.с.ц.				
Диоксид хлора, ед. ClO <sub>2</sub>	6,5	-	1,5	0,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , кг/т а.с.ц.	3	нет	нет	нет
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , кг/т а.с.ц.	нет	5,0	нет	нет
NaOH, кг/т а.с.ц.	нет	9	нет	нет
Давление O <sub>2</sub> , МПа	нет	0,2	нет	нет

Навеска целлюлозы в одной банке составила 20 г а.с.ц. Концентрация волокнистой суспензии во время процесса отбелки – 10 %. После отбелки для увеличения содержания альфа-целлюлозы проводилось холодное облагораживание (ХО) в течении 60 мин. Концентрация волокнистой суспензии во время процесса облагораживания – 12 %, концентрация щелочи в реакционной массе 8 % расход гидроксида натрия – 670 кг/т а.с.ц.

*Кисловку массы* после отбелки проводили 2 % раствором SO<sub>2</sub> для стабилизации белизны полуфабриката. Затем проводили промывку волокнистой массы дистиллированной водой. После окончания процесса отбелки пробу фильтровали через фильтр Шотта №1, фильтрат отбирали для анализа, а остаток на фильтре промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Далее целлюлозу подвергали кислотному гидролизу.

### 2.2.2 Гидролиз целлюлозы

При составлении композиции волокнистой массы и организации всего технологического процесса получения МКЦ необходимо подбирать условия и способ проведения гидролитической деструкции с учетом характеристик исходных волокнистых материалов:

- структуры целлюлозы, которая зависит от вида растительных материалов, так как расстояние между молекулами или звеньями молекул, а также взаимное расположение этих молекул различны. В результате изменяются прочностные связи между молекулами, а также физические и химические свойства различных видов целлюлозы;

- размеров и свойств исходных волокнистых материалов. Свойства зависят от количества звеньев в молекуле целлюлозы (т.е. от степени полимеризации). Чем больше расстояние между молекулами или звеньями молекул и чем меньше прочность связи между ними, тем больше гигроскопичность целлюлозы, ее окрашиваемость, более реакционноспособна в процессах, протекающих в кислой среде;

- химический состав. Наличие гидроксильных групп в составе целлюлозы, позволяет ей хорошо впитывать не только воду, но и кислоту.

Тогда как лигнин, который расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений снижает проницаемость клеточных стенок к воздействию кислоты. Для получения качественной МКЦ и снижения технологических затрат на ее производство необходимо стремиться к максимальному снижению количества лигнина перед химической обработкой целлюлозы, путем термической (варка, отбелка целлюлозы) и механической (размол) деструкцией.

В данной работе образцы целлюлозы 15...85 °ШР после обработки на полупромышленной дисковой мельнице сухостью 93...98 % подвергали кислотному гидролизу (химической обработке).

Навеску целлюлозы массой 10 г обрабатывали в трехгорлой круглодонной колбе из термостойкого стекла вместимостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, различными концентрациями раствора HCl (соотношение твердого и жидкого компонентов 1:15) и постоянном перемешивании при 120 об/мин.

Колбу нагревали до различных температур и продолжительности реакции на глицериновой бане. Из реакционной смеси отбирали пробы при различных параметрах реакции для каждого вида сырья в соответствии с планом эксперимента (Приложение А). Каждый образец из гидролизного раствора промывали дистиллированной водой пока фильтрат не достигал нейтрального значения pH. Интервалы варьирования в зависимости от степени помола: температура  $t = 80...100$  °C, концентрация соляной кислоты 43,75...72,92 кг/м<sup>3</sup>, время 30...80 мин.

### 2.2.3 Определение физико-химических свойств микрокристаллической целлюлозы

*Степень полимеризации* целлюлозы после гидролиза определялась по вязкости раствора комплексного соединения гексанатрия тристартрата железа.

Степень полимеризации, СП, рассчитывали по формуле

$$СП = \frac{[\eta]}{K_m}, \quad (2.7)$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость [109];

$K_m$  – вязко-молекулярная константа, равная для растворов железовиннонатриевого комплекса 0,33.

*Индекс кристалличности* – это относительное содержание присутствующей кристаллической фазы в одном волокне целлюлозы. Он существенно влияет на физические, механические и химические свойства целлюлозных материалов, их обработку и конечное применение. Кристаллиты меньшего размера имеют большую долю поверхностных молекул и более высокую реакционную способность.

Индекс кристалличности, МКЦ определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Излучение Сика, сканирование 1 град/мин, шаг сканирования 0,02 град.

Расчет индекса кристалличности,  $C_{кр}$ , %, образцов определяли по методу Сегала [110] и рассчитывали по формуле

$$C_{кр} = \frac{(I_{200} - I_a)}{I_{200}}, \quad (2.8)$$

где  $I_{200}$  – интенсивность пика (200);

$I_a$  – интенсивность дифракции некристаллического материала, которая определяется как интенсивность во впадине между пиками (10) и (200) ( $2\theta \approx 18$  град).

*Насыпная плотность* – это масса единицы объема материала в рыхлонасыпном состоянии. Насыпную плотность  $Y$ , кг/м<sup>3</sup>, рассчитывали по формуле

$$Y = \frac{m_1 - m}{V}, \quad (2.9)$$

где  $m$  – масса мерного цилиндра, кг;

$m_1$  – масса мерного цилиндра с гидролизованной целлюлозой, кг;

$V$  – объем мерного цилиндра, занимаемый гидролизованной целлюлозой, м<sup>3</sup>.

Белизну МКЦ определяли с помощью лейкометра BGD 584. Метод основан на измерении в синей области спектра при эффективной длине волны 457 нм коэффициента диффузного отражения поверхности светонепроницаемой стопы образцов по отношению к коэффициенту отражения абсолютного рассеивателя, принимаемого за 100 %. Коэффициент диффузного отражения в синей области спектра, или белизна – собственный коэффициент диффузного отражения, определяемый при эффективной длине волны 457 нм на приборе по ГОСТ 30116-94. Измеренное значение белизны умножают на коэффициент  $K$ , равный

$$K = \frac{W_{пл}}{n}, \quad (2.10)$$

где  $W_{пл}$  – действительное значение белизны рабочего эталона, %;

$n$  – значение белизны, установленное на измерительной шкале прибора при настройке, %.

#### 2.2.4 Приготовление раствора из микрокристаллической целлюлозы в системе ДМАА/LiCl

Для оценки возможности получения гидрогелей и их физико-химических свойств проводили растворение МКЦ, полученной из различных отходов растительного происхождения, в системе ДМАА/LiCl.

Целлюлозные гидрогели были получены с помощью образования физических связей между целлюлозными цепями или химических связей путем реакций целлюлозы и/или ее производных. В гидрогелях, синтезированных химическим путем, осуществляются ковалентные взаимодействия между функциональными группами полимерных цепей за счет сшивающих агентов. Физически сформированные гидрогели образуются за счет физических взаимодействий, таких как водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса,

электростатические и гидрофобные взаимодействия, самоорганизация полимерных цепей.

Растворение навески воздушно сухой МКЦ в системе ДМАА/LiCl проводилось в реакционной колбе, снабженной обратным холодильником на магнитной мешалке при двухкратном нагревании до температуры 55 °С, при этом каждый этап нагревания составлял 8 – 12 мин (в зависимости от вида сырья) с последующим охлаждением до температуры 20 °С. Весовое соотношение: ДМАА (мл)/LiCl (г) = 15:1.

Раствор разливали в чашки Петри и выдерживали в течении 3 – 5 сут. при комнатной температуре до окончания реакции. Образовавшиеся гели промывали дистиллированной водой для полного удаления растворителя.

Метод приготовления системы растворителя ДМАА/LiCl включает предварительное растворение соли LiCl в ДМАА при температуре 55 °С при перемешивании в течение 2 мин. Концентрация LiCl, равная 7 масс. %. Растворимость порошковых лигноцеллюлоз в ДМАА/LiCl составляла 99,8 – 99,9 масс. %. Гидрогели получали из растворов методом спонтанного гелирования.

Завершение цикла промывки контролировали по реакции промывных вод на присутствие ионов Cl<sup>-</sup> с помощью раствора AgNO<sub>3</sub>. Готовые гидрогели хранили под слоем дистиллированной воды в закрытых емкостях при атмосферных условиях.

*Пористость гидрогеля* – объем, занимаемый порами,  $P_t$ , %, рассчитывали по формуле [111]

$$P_t = 1 - \frac{W}{P \cdot L \cdot \rho} \cdot 100, \quad (2.11)$$

где  $W$  – вес сухого гидрогеля, определенный гравиметрически;

$P$  – площадь поверхности гидрогеля, см<sup>2</sup>;

$L$  – толщина гидрогеля, см;

$\rho$  – плотность целлюлозы ( $\rho = 1,561$  кг/м<sup>3</sup>).

Величины равновесного содержания воды в гелях (РСВ) в набухшем состоянии и процент гелирования, который выражается как отношение массы набухшего геля или гидрогеля к массе высушенного геля, определяли гравиметрически. Навеску гелеобразного образца взвешивали и сушили лиофильно до постоянной массы [90].

Величины РСВ, %, рассчитывали по формуле

$$\text{РСВ} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100, \quad (2.12)$$

где  $m_2$  – масса набухшего геля (гидрогеля), г;

$m_1$  – масса МКЦ в исходном растворе, использованном для гелирования, г.

Процент гелирования, G, %, рассчитывали по формуле

$$G = \frac{m_2}{m_3} \cdot 100, \quad (2.13)$$

где  $m_2$  – масса набухшего геля или гидрогеля, г;

$m_3$  – масса высушенного лиофильно образца.

МКЦ и гели обладают хорошей водоудерживающей способностью. При этом характер изменения водоудержания и предельные значения водоудержания (от 250 до 320 %) близки для разных видов МКЦ и существенно не зависят от их происхождения. С увеличением концентрации МКЦ в растворе уменьшается количество прочно связанной воды, достигая предела при концентрации МКЦ в 20 % [112].

Величины набухания МКЦ и гидрогелей, S, %, рассчитывали по формуле [113]

$$S = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \cdot 100, \quad (2.14)$$

где  $W_1$  – масса образцов гидрогеля<sub>лиоф</sub> или МКЦ, набухших в средах с различными значениями pH, г;

$W_2$  – вес высушенных после набухания образцов, г.

Для исследования влияния гидрогелей, сформированных из микрокристаллических целлюлоз, изготавливали суспензии различной концентрации (от 3 до 5 %) и вводили их в волокнистую массу в качестве армирующей добавки в образцах отливок.

Изготовление лабораторных образцов проводили на листоотливном аппарате системы «PL6-C». Аппарат предназначен для формования отливок из волокнистых полуфабрикатов в соответствии со стандартом ГОСТ 14363.4-89.

Масса отливок соответствовала массе волокна в готовой бумаге с массой  $1 \text{ м}^2$  соответственно 60 г. Прессование отливок осуществлялось с помощью прессового валика аппарата. Сушка велась при температуре  $(93 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  в вакуум-сушилках листоотливного аппарата.

Механические испытания лабораторных образцов проводили массой  $75 \text{ г/м}^2$ . Перед определением механических характеристик отливки подвергали кондиционированию, при температуре  $(23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха  $(50 \pm 2) \%$  по ГОСТ 13523-78. Каждая характеристика составляла среднее арифметическое 5 измерений с относительной погрешностью  $(2,5 \pm 2) \%$ .

Прочность готовых бумажных изделий оценивали по физико-механическим характеристикам: разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию.

*Разрывная длина* – это условный показатель, который выражает длину полоски бумаги (в метрах), при которой она подвергается разрыву под влиянием силы собственной тяжести, будучи подвешена за один конец.

Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 13525.1-79. Образцы для испытаний (полоски) вырезали в продольном и поперечном направлениях (длина полоски – 180 мм, ширина –  $(15 \pm 0,1) \text{ мм}$ ) и устанавливали в зажимы машины марки РМБ-30-2М.

Результаты испытания образцов, разорвавшихся на расстоянии менее 10 мм от зажимов, не учитывают, испытывают новые полоски, вырезанные из тех же листов.

Разрывная длина бумаги,  $L$ , м, рассчитывалась по формуле

$$L = \frac{l}{g} \cdot G, \quad (2.15)$$

где  $l$  – длина полоски, м;

$g$  – масса испытываемой полоски, г;

$G$  – масса разрывного груза, г.

*Метод сопротивление раздиранию* основан на определении усилия, необходимого для раздирания определенной длины предварительно надрезанного образца бумаги.

Определение величины показателя сопротивления бумаги раздиранию проводилось согласно ГОСТ 13525.3-97 на аппарате РБ. Для каждого листа пробы подготавливали по четыре образца размером  $(63 \pm 0,5) \times (75 \pm 1)$  мм (вырезанных из одного листа пробы), до упора их закрепляли в зажимах, производили надрез длиной 20 мм и освобождали маятник. Если направление линии раздира отклоняется от направления линии надреза более чем на 10 мм, то полученный результат не учитывают и испытание повторяют.

Величина сопротивления раздиранию,  $E$ , гс, рассчитывалась по формуле

$$E = \frac{a \cdot 16}{n}, \quad (2.16)$$

где  $a$  – среднее арифметическое значение 5-ти отсчетов по шкале прибора;

$n$  – количество образцов одновременно подвергнутых испытанию.

*Сопротивление продавливанию* является сложной функцией сопротивления разрыву и удлинению бумаги до разрыва. Величина сопротивления продавливанию зависит от длины волокон, из которых изготовлена бумага, а также от силы связи между ними. Сущность метода заключается в определении давления, необходимого для разрушения зажатого по кольцу образца бумаги.

Показатель сопротивления бумаги продавливанию определяли в соответствии с ГОСТ 13525.8-86 на приборе фирмы ТМІ – ПГБ, работающем автоматически. За окончательный результат испытания принимали среднее арифметическое результатов всех испытаний.

#### 2.2.5 Получение композитов на основе микрокристаллической целлюлозы

Получение композитов на основе МКЦ является актуальной задачей не только для химической или фармацевтической, но и для пищевой промышленности, стремящейся к улучшению качества продуктов.

##### *Способ приготовления кекса.*

В состав теста мучного кондитерского изделия вида кексов, включающего муку пшеничную, сахар, разрыхлитель, соль пищевую, яйца куриные, изюм, масло сливочное, ванилин, сахарную пудру, причем в качестве источниками пищевых волокон используется МКЦ, полученная из отходов растительного происхождения (соломы пшеницы) при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

- мука пшеничная высшего сорта – 60;
- мука пшеничная первого сорта – 140;
- МКЦ – 34;
- сахар – 160;
- разрыхлитель для теста – 3;
- соль поваренная пищевая – 2;
- яйца куриные – 150 (3 шт.);
- изюм – 170;
- масло сливочное – 170;
- ванилин – 0,5;
- сахарная пудра (на обсыпку) – 10.

Пример конкретного выполнения способа приготовления теста для кексов.

Размягченное сливочное масло взбивают в течении 6-9 мин в количестве 170 мас. ч. Далее последовательно вводят 160 мас. ч. сахара, 2 мас. ч.

поваренной пищевой соли, 0,5 мас. ч. ванилина, продолжая перемешивание массы в течении 5 – 8 мин. Затем добавляют в смесь по одному куриные яйца, продолжая взбивать до увеличения объема ее в 5 – 6 раз, добавляя частями, предварительно смешанные 3 мас. ч. разрыхлителя, 140 мас. ч. просеянной пшеничной муки первого сорта, 60 мас. ч. муки пшеничной высшего сорта и 34 мас. ч. МКЦ, полученной из сельскохозяйственных отходов растительного происхождения щелочной варкой с последующей отбелкой, размолот в дисковой мельнице до 80 °ШР, подвергнутая кислотному гидролизу и механическому размолу до порошкообразного состояния.

В полученное тесто вводят заранее подготовленный изюм (изюм выдерживают в течении 5 мин в воде при температуре 80 – 90 °С, затем промывают и просушивают на салфетке) и еще раз перемешивают. Тесто выпекается в течение 60 мин, в формах при температуре 170 °С. Полученный и полностью остывший кекс посыпают сахарной пудрой.

*Органолептический анализ* позволяет быстро оценить качество готовой продукции, обнаружить нарушения рецептуры и технологических режимов производственного процесса.

В работе была проведена органолептическая оценка на основе ГОСТ 31986-2012 [114] по следующим показателям: цвет и внешний вид, запах, вкус и консистенция.

Каждый показатель качества продукции оценивался по пятибалльной системе: 5 – отличное качество; 4 – хорошее; 3 – удовлетворительное; 2 – неудовлетворительное; 1 – очень плохое.

Средняя оценка выводится как среднее арифметическое с точностью до одного знака после запятой. Если один из показателей оценивается в 2 балла, то такое изделие реализации не подлежит, независимо от величины среднего балла.

Члены комиссии перед дегустацией должны ознакомиться с рецептурой изделий, технологией приготовления блюд, подлежащих оценке, показателями их качества и требованиями нормативно-технической документации.

Показатели качества контролируемых изделий оценивались в такой последовательности: внешний вид, цвет, запах, консистенция, вкус. Результаты дегустации заносились в таблицу.

#### *Процедура оценки блюда.*

**Внешний вид изделий.** Обращают внимание на его конкретные свойства, такие как цвет (основной тон и его оттенки, интенсивность и однородность), форма и ее сохранность в готовом блюде (изделии), состояние поверхности, вид на разрезе (изломе), правильность оформления блюда и др.

**Запах.** Проводят следующим образом: делают глубокий вдох, задерживают дыхание на 2 – 3 с и выдыхают. В ходе анализа устанавливают типичность запаха для блюда (изделия, полуфабриката) данного вида, оценивают качество отдельных характеристик запаха, если это предусмотрено, а также определяют наличие посторонних запахов.

#### **Консистенция.** Проводится:

– визуально (например, вязкость жидкости при переливании, густота соуса при размешивании ложкой);

– визуально и тактильно - прикосновением к продукту (изделию) столовым прибором (ножом, вилкой) и/или поварской иглой, а также приложением усилий - нажатием, надавливанием, прокалыванием, разрезанием (рыбные, мясные изделия, желе), размазыванием (паштет, икра, фарш, крем);

– тактильно в полости рта и в процессе пережевывания. Определяется визуально или с помощью осязания; степень упругости, твердости, пластичности: мягкая, сочная, рыхлая, однородная и т.д.

**Вкус.** Тестируемую порцию продукции помещают в ротовую полость, тщательно пережевывают и устанавливают типичность вкуса для блюда (изделия) данного вида, анализируют качество отдельных характеристик вкуса, если это предусмотрено, а также определяют наличие посторонних привкусов.

#### **Установление критериев качества:**

Оценка 5 баллов соответствует блюдам (изделиям, полуфабрикатам) без недостатков. Органолептические показатели должны строго соответствовать требованиям нормативных и технических документов.

Оценка 4 балла соответствует блюдам (изделиям, полуфабрикатам) с незначительными или легкоустраняемыми недостатками. К таким недостаткам относят типичные для данного вида продукции, но слабовыраженные запах и вкус, неравномерную форму нарезки, недостаточно соленый вкус блюда (изделия) и т.д.

Оценка 3 балла соответствует блюдам (изделиям, полуфабрикатам) с более значительными недостатками, но пригодным для реализации без переработки. К таким недостаткам относят подсыхание поверхности изделий, нарушение формы, неправильная форма нарезки овощей, слабый или чрезмерный запах специй, наличие жидкости в салатах, жесткая текстура (консистенция) мяса и т.д. Если вкусу и запаху блюда (изделия) присваивают оценку 3 балла, то независимо от значений других характеристик, общий уровень качества оценивают не выше, чем 3 балла.

Оценка 2 балла соответствует блюдам (изделиям, полуфабрикатам) со значительными дефектами: наличием посторонних привкусов или запахов, пересоленные изделия, недоваренные или недожаренные, подгорелые, утратившие форму и т.д.

#### 2.2.6 Определение структурно-морфологических свойств растительных полимеров

Структурно-морфологические свойства – это совокупность характеристик волокнистого полуфабриката, определяющие поведение волокнистого материала в технологических процессах и требуемое качество готовой продукции. К ним относят:

– *длину волокна*, которая является одним из морфологических показателей волокнистого материала, определяющих качественные характеристики продукции.

В работе суммарная длина волокон определялась при помощи прибора СДВ-Т, среднеарифметическая длина волокна,  $L_a$ , мм, рассчитывалась по формуле

$$L_a = \frac{\sum l}{n}, \quad (2.17)$$

где  $l$  – длина отдельного волокна, мм;

$n$  – число волокон.

Выборка на один эксперимент составляла 100 волокон. Точность измерения при 20-кратном увеличении в пересчете на истинную длину  $\pm 0,01$  мм.

– *фракционный состав*. Метод основан на мокром сортировании навески целлюлозной массы с последующим количественным определением содержания сухого вещества полученных фракций. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 13425-93 в аппарате ФДМ №102. При фракционировании использовали различными размера сита: сито № 1 – число ячеек в  $1 \text{ см}^2$  – 81 (отверстие 0,610 мм); сито № 2 – число ячеек в  $1 \text{ см}^2$  – 300 (0,250 мм); сито № 3 – число ячеек в  $1 \text{ см}^2$  – 1020 (0,130 мм).

Для определения содержания длинного, среднего и мелкого волокна отбирали  $(325 \pm 25) \text{ см}^3$  волокнистой суспензии из расчета содержания в ней 5 г абсолютно сухого волокна и доводили объем до  $1000 \text{ см}^3$ . За окончательный результат измерений длинного, среднего и мелкого волокна принималось среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 1 %.

Содержание длинного волокна,  $X_d$ , %, рассчитывалось по формуле

$$X_d = \frac{m_c}{m_n} \cdot 100, \quad (2.18)$$

где  $m_c$  – масса абсолютно сухого волокна длинной фракции;

$m_n$  – масса абсолютно сухой навески целлюлозной массы, взятой для испытания, г.

Содержание среднего волокна,  $X_c$ , %, рассчитывалось по формуле

$$X_c = \frac{m_c}{m_n} \cdot 100, \quad (2.19)$$

где  $m_c$  – масса абсолютно сухого волокна средней фракции;

$m_n$  – масса абсолютно сухой навески целлюлозной массы, взятой для испытания, г.

Содержание мелкого волокна,  $X_m$ , %, рассчитывалось по формуле

$$X_m = \frac{m_c}{m_n} \cdot 100, \quad (2.20)$$

где  $m_c$  – масса абсолютно сухого волокна мелкой фракции;

$m_n$  – масса абсолютно сухой навески целлюлозной массы, взятой для испытания, г.

Относительная погрешность результата испытаний для длинного, среднего и мелкого волокна не превышала 10 %.

– *водоудерживающую способность*, которая характеризует степень набухания волокон, определяли по методу, предложенному Джайме. Метод заключается в определении оставшейся в ней влаги после центрифугирования при определенных условиях. Методика определения включает в себя следующее: навеска целлюлозы весом 0,1 – 0,2 г подвергается набуханию в воде, а затем центрифугируется при 3000 об/мин в течение 10 мин. Пробу взвешивают до и после сушки.

Показатель водоудерживающей способности,  $W$ , %, рассчитывался по формуле

$$W = \frac{m_B - m_c}{m_c} \cdot 100\%, \quad (2.21)$$

где  $m_B$  – масса влажного волокна после центрифугирования, г;

$m_c$  – масса сухого волокна, г.

Измерение  $m_B$  и  $m_C$  осуществлялось с использованием лабораторных аналитических весов ВЛА-200 г-М. Точность измерения  $\pm 0,1$  мг.

### 2.2.7 Предгидролизный размол волокнистых материалов в полупромышленной дисковой мельнице

Основными особенностями порошковых целлюлозных материалов, характеризующими их применение, являются физическая инертность, морфология, микропористость частиц и высокоразвитая активная поверхность, которые определяются степенью полимеризации. Однако получение МКЦ имеет свои недостатки: различие морфологического строения и компонентного состава исходного сырья; использование в качестве сырья дорогостоящую деловую древесину и хлопок; сложность получения готового продукта заданного качества.

Размол волокнистой массы способствует увеличению внешней фибрилляции, что выражается в полном или частичном отделении от волокна фибрилл (образование мелких частиц) и ослабление его прочности и внутренней фибрилляции, которая является результатом разрыва водородных связей между структурными элементами целлюлозных волокон (микро- и макроволокнами) и молекулами воды, что приводит к увеличению набухающей способности волокон и как следствие в дальнейшем лучшему проникновению кислоты во время химической обработки целлюлозы и снижению степени полимеризации ее макромолекул.

Перед проведением размола волокнистой массы в размольной установке, целлюлозу подвергали роспуску без разрушения ее морфологической структуры в гидроразбивателе [115]. Роспуску подвергались беленная сульфатная целлюлоза, полученная из отходов растительного происхождения с начальным градусом помола  $15$  °ШР по шкале Шоппер-Риглера при концентрации от  $1$  %. Для наиболее эффективного разделения волокнистого полуфабриката на волокна в гидроразбивателе установлены два мешальных устройства, одно из которых вертикальное, второе наклонное. Подготовленная волокнистая масса через систему трубопроводов подавалась в размалывающее

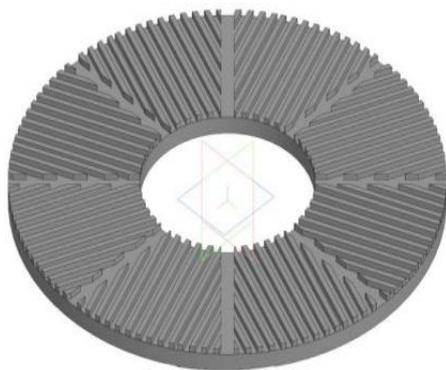
оборудование – дисковую мельницу [116]. Техническая характеристика установки ножевого размола представлена в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Технические характеристики установки ножевого размола

Дисковая мельница	
Габаритные размеры, м	0,95 × 0,6 × 0,8
Межножевой зазор, мм	0 ÷ 6
Число оборотов, об/мин	0 ÷ 2000
Привод мельницы	
Номинальная мощность, кВт	22
Число оборотов, об/мин	2000
Гидроразбиватель	
Ёмкость, л	320
Расход жидкости из гидроразбивателя, л/с	0 ÷ 3
Мешалка гидроразбивателя вертикальная	
Тип мешалки	рамная
Число оборотов, об/мин	60
Мощность привода, кВт	1,7
Мешалка гидроразбивателя наклонная	
Тип мешалки	дисковая
Число оборотов, об/мин	900
Мощность привода, кВт	3

Механизм присадки представляет собой соединение винт гайка, с шагом 2 мм. Установка межножевого зазора осуществлялась винтовым приспособлением с использованием универсального координатного устройства. Точность установки зазора – 0,05 мм.

Размол волокнистой массы проводили с использованием традиционной восьмисекторной гарнитуры прямолинейной формы ножей и углом наклона к радиусу 22,5° (рисунок 2.2), которая обеспечивает оптимальное соотношение фибриллирующего и режущего эффектов при снижении энергоёмкости [117, 118].



- количество ножей ротора/статора: 104/104
- наружный и внутренний диаметры:  
 $D = 290$  мм,  $d = 130$  мм;
- толщина и высота ножа:  $\delta = 4$  мм;  $h = 4$  мм;
- ширина канавки,  $b = 4$  мм;
- секундная режущая длина,  $L_s = 23074$  м/с;
- площадь контакта ножей ротора и статора,  
 $F = 0,0076$  м<sup>2</sup>;
- отношение площади поверхности ножей к общей площади  
 поверхности гарнитуры,  $F_{\text{разм.}}/F_{\text{общ.}} = 22,5$  %

Рисунок 2.2 – Схема и характеристики ножевой размалывающей гарнитуры

Размол волокнистой суспензии осуществляли от 15 °ШР до 85 °ШР при параметрах, выбранных, на основании ранее проведенных на кафедре МАПТ исследований Ю.Д. Алашкевичем, А.А. Набиевой для дисковой мельницы:

- частота вращения ротора – 1500 об/мин;
- межножевой зазор – 0,05 мм.

В результате размола волокнистой массы разработка волокна осуществлялась, как в продольном (фибриллирование), так и в поперечном (рубка) направлениях, при этом повышались степень помола и водоудерживающая способность волокнистой массы, снижались среднеарифметическое значение длины волокна. Более интенсивно процесс размола проходил при преимущественном рубящем воздействии ножевой гарнитуры дисковой мельницы.

Процесс размола волокнистой массы контролировали по количеству воды, стекающей с массы на приборе СР-2 и определения изменения степени помола по шкале Шоппер-Риглера. Принцип действия аппарата заключается в обезвоживании на сетке волокнистой суспензии определённой концентрации с последующим распределением воды на быстрый и медленный потоки посредством специальной воронки. Анализ проводили согласно ГОСТ 14363.4-89. Показания затрачиваемой мощности на размол

контролировали с использованием переносного измерительного комплекта К-540.

Для определения основных бумагообразующих свойств волокнистой массы осуществлялся забор массы при 15...85 °ШР с интервалом 35 °ШР. По окончании проведения размола производился контрольный замер концентрации волокнистой суспензии.

### **2.3 Планирование эксперимента**

В данной работе для построения математической модели процесса гидролитической деструкции целлюлозы, проверки её адекватности и для оценки влияния каждого учитываемого технологического фактора на процесс получения МКЦ, было изучено влияние степени помола волокнистой массы, концентрации кислоты, температуры и продолжительности гидролиза на степень полимеризации и индекс кристалличности готового продукта.

Для получения уравнений математического описания процесса был применен метод многофакторного планирования эксперимента (design of experiments) из пакета программ STATGRAPHICS® Centurion [119] для четырех переменных факторов (при  $m = 4$ ) в соответствии с планом Бокса, который дает достаточно достоверные результаты. Математические зависимости, полученные этим методом с нормализованными обозначениями факторов, устанавливают количественные соотношения между входными и выходными факторами объекта исследования. Изменение независимых переменных в нормализованных значениях осуществлялось для унификации планов.

Для построения математической модели процесса гидролитической деструкции целлюлозы использовался регрессионный анализ – метод, который позволяет устанавливать значения факторов и диапазоны их варьирования по своему усмотрению, не нарушая хода технологического процесса, согласно

техническим характеристикам применяемого оборудования, требованиям стандартов к готовому продукту.

На основании анализа литературных источников и теоретических расчетов, были выявлены основные технологические параметры процесса получения МКЦ, оказывающие наибольшее влияние на степень полимеризации и индекс кристалличности готового продукта. При помощи пакета программы STATGRAPHICS® Centurion построена матрица планирования эксперимента (приложение А). Согласно реализуемому плану эксперимента в таблице 2.4 представлены входные и выходные параметры.

Таблица 2.4 – Параметры многофакторного эксперимента

Параметр	Обозначение	
	натуральное	нормализованное
Входные параметры (управляемые факторы)		
Длительность гидролиза, мин	$\tau$	$X_1$
Степень помола, °ШР	°ШР	$X_2$
Температура, °С	$t$	$X_3$
Концентрация кислоты, кг/м <sup>3</sup>	$c$	$X_4$
Выходные параметры (контролируемые факторы)		
Степень полимеризации	СП	$Y_1$
Степень кристалличности	СК	$Y_2$

В таблице 2.5 – 2.6 показаны интервалы и уровни варьирования входных (управляемых) факторов для целлюлозы из растительных отходов растительного происхождения: хлопкового линта, листьев ананаса и пшеницы соломы.

Таблица 2.5 – Уровни и интервалы варьирования исследуемых факторов хлопкового линта

Фактор	Интервал варьирования фактора	Уровень варьирования фактора		
		-1	0	+1
1	2	3	4	5
Длительность гидролиза, мин	20	30	50	70

1	2	3	4	5
Степень помола, °ШР	35	15	50	85
Температура, °С	10	80	90	100
Концентрация кислоты, кг/м <sup>3</sup>	14,58	43,75	58,33	72,92

Таблица 2.6 – Уровни и интервалы варьирования исследуемых факторов листьев ананаса и соломы пшеницы

Фактор	Интервал варьирования фактора	Уровень варьирования фактора		
		-1	0	+1
Длительность гидролиза, мин	15	50	65	80
Степень помола, °ШР	35	15	50	85
Температура, °С	10	80	90	100
Концентрация кислоты, кг/м <sup>3</sup>	14,58	43,75	58,33	72,92

Перевод натуральных значений факторов в нормализованные производился по формуле

$$X_i = \frac{x_i + X_i^0}{\lambda}, \quad (2.21)$$

где  $X_i$  –  $i$ -тая переменная в натуральном масштабе;

$X_i^0$  – центр эксперимента для  $i$ -того фактора, его основной уровень (0);

$\lambda$  – интервал варьирования  $i$ -той переменной.

$$X_i^0 = \frac{X_{i \max} + X_{i \min}}{2}, \quad (2.22)$$

$$\lambda = \frac{X_{i \max} - X_{i \min}}{2}. \quad (2.23)$$

Зависимость каждого выходного параметра от переменных факторов аппроксимировали полиномами второй степени общего вида

$$\begin{aligned}
Y = & b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 + \\
& + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4
\end{aligned}
\quad (2.24)$$

Значимость коэффициентов регрессии была проведена по методике с помощью t-критерия Стьюдента, адекватность полученных математических моделей была определена с помощью критерия Фишера [120, 121].

В уравнениях регрессии были определены значимые коэффициенты и исключены статистически незначимые. Оставшиеся коэффициенты пересчитаны с учетом исключенных коэффициентов. Разработанные математические модели с нормализованными обозначениями факторов приведены в главе 3.

### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сельское хозяйство представляет собой отходоёмкую отрасль и создает неблагоприятное воздействие на природную среду, в отличие от любой другой отрасли народного хозяйства [122]. При производстве основного продукта, образуется большое количество отходов в виде растительных (солома, ботва, стебли растений и прочее) или животноводческих отходов. Эти отходы могут оказывать негативное воздействие на окружающую среду, так как чаще всего они закапываются или сжигаются.

Однако, большинство таких побочных продуктов и отходов содержат ценный химический состав, который можно использовать для дальнейшей переработки и получения химикатов, целлюлозы, модификаций, кормовых и пищевых добавок, антибиотиков, витаминов и пр.

С целью снижения себестоимости МКЦ и утилизации отходов растительного происхождения, в данной диссертационной работе были выбраны отходы растительного происхождения, заготовленные в конце вегетационного периода 2021, 2022 г. (п. 2.1). Целлюлозу из данного сырья получали в процессе варки, по методике, представленной в пункте 2.1.1. Главное преимущество варки по сульфатному методу заключается в простой технологии регенерации отработанных химикатов, обеспечивающей высокую экономичность получения полуфабриката и минимальное загрязнение сточных вод [123, 123], а также эффективное удаление нецеллюлозных материалов в виде лигнина, смол и жиров, гемицеллюлоз, экстрактивных веществ. Выход целлюлозы после варки из соломы пшеницы составил 41 %, из листьев ананаса 37 %.

С целью увеличения содержания альфа-целлюлозы, уменьшения зольности и лигнина после варки проводилась отбелка целлюлозы по

технологии без использования молекулярного хлора и холодное облагораживание по методикам, приведенным во второй главе.

Отбелка представляет собой процесс химической очистки и модификации целлюлозы, основными задачами которой являются повышение белизны целлюлозы, а в некоторых случаях и придание определенных физико-химических свойств. Остающиеся в целлюлозе после варки зольные компоненты, лигнин, смолы и жиры, гемицеллюлозы, могут вызывать затруднения при дальнейшей переработке целлюлозы и должны быть удалены при отбелке. Кроме того, данный процесс позволит регулировать степень полимеризации МКЦ и увеличить содержания альфа-целлюлозы [125]. Основным показателем целлюлозы, предназначенной для отбелки, является количество в ней лигнина, или жесткость целлюлозы. По этому показателю определяют расход отбеливающих реагентов, параметры процесса. Наиболее распространенными реагентами, применяемыми в процессе отбелки на большинстве отечественных предприятий, являются хлор, соли хлорноватистой кислоты – гипохлориты, а также диоксид хлора [126].

Компонентный состав полученной беленой целлюлозы в сравнении с лиственницей представлен в таблице 3.1. Так, содержание лигнина у листьев ананаса ниже на 9 %, соломы пшеницы – на 25 %, хлопкового линта – на 50 %, костры технической конопли – на 19 %, чем у лиственницы, однако зольности практически в 2 раза больше.

Таблица 3.1 – Компонентный состав беленой целлюлозы

Вид сырья	Зольность, %	Альфа-целлюлоза, %	Лигнин, %
Листья ананаса	0,045	93,60	0,48
Солома пшеницы	0,052	96,61	0,40
Хлопковый линт	0,036	97,52	0,26
Костра технической конопли*	0,048	94,53	0,43
Лиственница	0,021	96,20	0,53

\*- Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения

Для дальнейшего получения МКЦ согласно ГОСТ 32770-2014 необходимо, чтобы количественное содержание альфа-целлюлозы перед химической обработкой составляло не менее 92 %, зольности менее 0,1 %. Согласно данным таблицы 3.1, полученные показатели соответствуют требованиям, предъявляемые к сырью.

Далее полученную целлюлозу подвергали гидролизу с использованием соляной кислоты при различных технологических параметрах. Свойства полученной МКЦ представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Свойства МКЦ из отходов растительного происхождения

Технологические параметры химической обработки (концентрация кислоты, температура, продолжительность гидролиза)	Белизна, %	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Степень полимеризации	Степень кристалличности, %
Листья ананаса				
43,75 кг/м <sup>3</sup> , 80 °С, 50 мин	83,6	0,241	310	61,8
72,92 кг/м <sup>3</sup> , 100 °С, 80 мин	78,2	0,264	234	70,1
Солома пшеницы				
43,75 кг/м <sup>3</sup> , 80 °С, 50 мин	84,3	0,338	400	61,9
72,92 кг/м <sup>3</sup> , 100 °С, 80 мин	78,6	0,356	213	70,3
Хлопковый линт				
43,75 кг/м <sup>3</sup> , 80 °С, 30 мин	91,1	0,383	285	68,0
72,92 кг/м <sup>3</sup> , 100 °С, 70 мин	87,8	0,405	142	74,5
Костра технической конопли*				
54,69 кг/м <sup>3</sup> , 80 °С, 60 мин	81,3	0,294	337	63,0
91,15 кг/м <sup>3</sup> , 100 °С, 120 мин	77,4	0,315	109	72,0
Лиственница				
91,15 кг/м <sup>3</sup> , 100 °С, 120 мин	81,4	0,320	111	77,5
Avicel стандарт FAO UN MCC 460 i				
-	Белый или почти белый	0,280 – 0,360	265	63,0 – 82,0
*-Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения				

Проведенный гидролиз целлюлозы при более «щадящих» параметрах химической обработки показал:

– высокие значения степени полимеризации у МКЦ: из костры технической конопли – 337, соломы пшеницы – 400, листьев ананаса – 310. Наименьшее значение степени полимеризации и близкое к стандарту наблюдалось у МКЦ из хлопкового линта и составило 285;

– низкие показатели степени кристалличности у МКЦ из костры технической конопли, соломы пшеницы и листьев ананаса, которые составили  $(61,9 \pm 2)$  %, у хлопкового линта степень кристалличности наиболее высокая – 68 %.

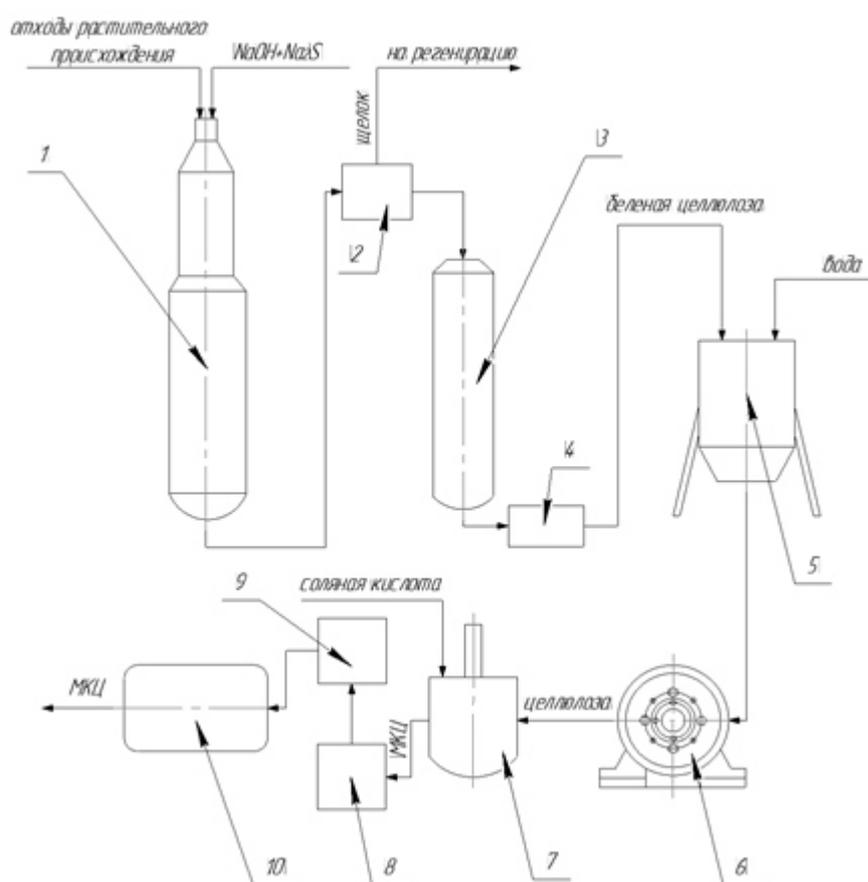
При условиях гидролиза, подразумевающих большую концентрацию кислоты, продолжительность и температуру, свойства МКЦ соответствуют стандарту, однако при таких условиях увеличиваются энергетические затраты и количество используемой кислоты, что ведет к увеличению себестоимости продукта и снижению экологичности процесса, а также возможен риск деградации волокон, приводящий к ухудшению качественных показателей готового продукта.

С целью улучшения качественных характеристик МКЦ и снижения удельного расхода на химические реагенты в работе перед гидролизом проводили размол волокнистой массы в полупромышленной дисковой мельнице. Основное назначение размолки для производства бумаги (разрушение межмолекулярных связей внутри клеточной стенки, придание определенных размеров волокнам по длине и ширине) можно использовать и для получения МКЦ [127].

Размол – одна из важнейших операций бумажного производства, от которой в значительной степени зависит большинство свойств готовой продукции. Размол приводит к изменению состояния поверхности и целостности растительных волокон, главным результатом которого является укорочение волокон и их внешнее и внутреннее фибриллирование. Таким образом, чем больше степень фибриллированности, тем выше показатель

внешней удельной поверхности волокна, что напрямую влияет на свойства и качество МКЦ [128, 129]. Как утверждают Х.М. Кхоа, А.Ю. Вититнев и др. [130, 131] продолжительность размола влияет на морфологические характеристики волокнистых полуфабрикатов, такие как средняя длина, степень помола и фракционный состав.

В связи с этим в работе была разработана принципиальная схема получения МКЦ из отходов растительного происхождения с включением предгидролизного размола волокнистой массы, представленная на рисунке 3.1.



1 – варочный котел, 2,4 – резервуар для промывки, 3 – отбелка, 5 – гидроразбиватель,  
 6 – полупромышленная дисковая мельница, 7 – химический реактор, 8 – промывной аппарат,  
 9 – распылительная сушилка, 10 – шаровая мельница

Рисунок 3.1 – Принципиальная схема получения МКЦ

В котел (1) загружают подготовленное сырье и заливают варочный раствор, основными компонентами которого являются гидроксид и сульфит натрия (сульфидность варочного раствора – 18 %). Содержимое котла

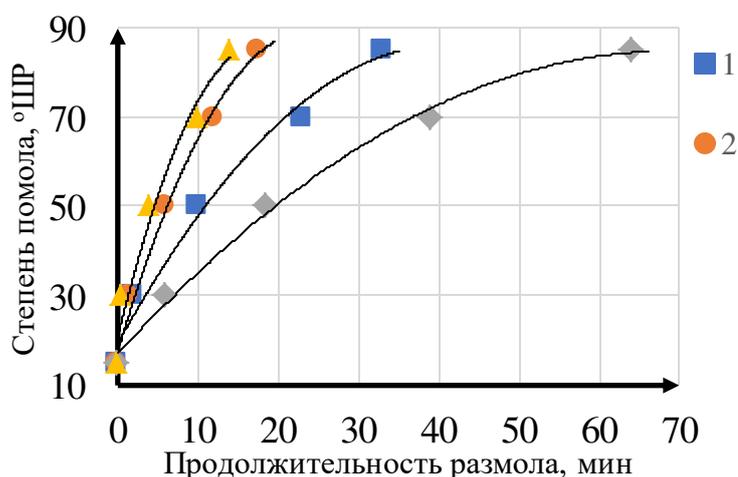
нагревают, прокачивая щелок через подогреватель, обогреваемый паром. Начальная температура варки – 100 °С, продолжительность 45 мин, максимальная температура 160 °С, продолжительность 75 мин. Расход варочных реагентов в соотношении NaOH : Na<sub>2</sub>S = 5,5 : 1. После завершения варки целлюлозная масса вместе со щелоком поступает на промывку (2) (для отделения черного щелока от сваренной целлюлозы).

Черный щелок после промывки целлюлозы направляется на регенерацию химикатов, которая состоит из операций выпарки, сжигания и каустизации щелоков. Полученный в результате каустизации белый щелок вновь используют для варки растительного. После варки проводится отбеливание целлюлозы по технологии без использования молекулярного хлора (ECF) в отбельной башке (3). Далее беленая целлюлоза поступает на промывку (4). Полученная техническая целлюлоза влажностью 50 % поступает в гидроразбиватель (5), смешивается с водой до концентрации 1 – 2 %, для предварительного роспуска волокнистой массы. После предварительной подготовки волокнистая масса подается в полупромышленную дисковую мельницу (6). При размоле волокна подвергаются воздействию механических и гидродинамических сил, что ведет к увеличению внешней удельной поверхности волокон, улучшению водопроницаемости и структурно-морфологических свойств. Контроль процесса размола осуществляется отбором проб по степеням помола: от 15 до 85 °ШР.

После размола волокнистая масса поступает в химический реактор (7), в котором смешивается с концентрированной соляной кислотой для достижения концентрации 43,75 – 72,92 кг/м<sup>3</sup> и нагревается до температуры 80 – 100 °С. Гидролиз протекает при нормальном атмосферном давлении в течение фиксированного временного интервала, составляющего от 30 до 80 мин, что обеспечивает полное взаимодействие целлюлозных цепей с молекулами кислоты и постепенную деполимеризацию длинных молекулярных цепей до коротких участков, формирующих структуру микрокристаллических частиц. По завершении процесса гидролиза МКЦ тщательно промывается (8)

дистиллированной водой до значения рН равного  $(7,0\pm 0,1)$ , что гарантирует полную нейтрализацию остаточной кислоты. Обработанная кислота нейтрализуется добавлением карбоната кальция, едкого натра или соды. Завершающим этапом обработки является сушка готового продукта в распылительной сушилке (9) и последующее его диспергирование в шаровой мельнице (10), способствующее равномерному распределению размеров частиц и формированию стабильной порошковой композиции, пригодной для дальнейшего промышленного использования.

На рисунке 3.2 представлена графическая зависимость степени помола волокнистой массы различного вида сырья от продолжительности размола на дисковой мельнице. Из графика видно, что с увеличением степени помола по шкале Шоппер-Риглера волокнистой массы независимо от вида сырья продолжительность размола увеличивается. Вид кривых носит одинаковый качественный характер, количественные же значения различаются. Величина коэффициента детерминации составила  $(0,98\pm 0,01)$ , что указывает на достоверность полученных зависимостей.



1 – целлюлоза из листьев ананаса; 2 – целлюлоза из соломы пшеницы;

3 – целлюлоза из хлопкового линта; 4 – целлюлоза из костры технической конопли\*

\*Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения

Рисунок 3.2 – Изменение степени помола от продолжительности размола волокнистой массы

Наибольшее время размола наблюдается у целлюлозы из хлопкового линта и составляет при 85 °ШР – 64 мин. Как утверждают Б.Р. Рухсора, О.М. Одинцова [132, 133], микрофибриллы и фибриллы у хлопкового линта располагаются в отдельных слоях целлюлозы спиралеобразно, под углом 20 – 40° к оси волокна, поэтому волокно закручивается как спираль относительно своей оси. При созревании волокна протоплазма в канале постепенно засыхает, и оно сплющивается. Вследствие таких структурных особенностей волокна хлопкового линта трудно поддаются размолу, плохо расщепляются на продольные волокна, фибриллируются и с трудом гидратируются, что и увеличивает продолжительность размола.

В то же время, значения продолжительности размола костры технической конопли и соломы пшеницы очень близки и составляют при 85 °ШР 15 и 17,5 мин соответственно, однако целлюлоза из соломы пшеницы уступает костре технической конопли на 2,5 мин. Это объясняется различным анатомическим строением. В отличие от конопли пшеничные стебли обладают меньшей прочностью и стержневой устойчивостью, но имеют более грубые (за счет большей ширины) отдельные ячейки, что и приводит к незначительному увеличению продолжительности размола.

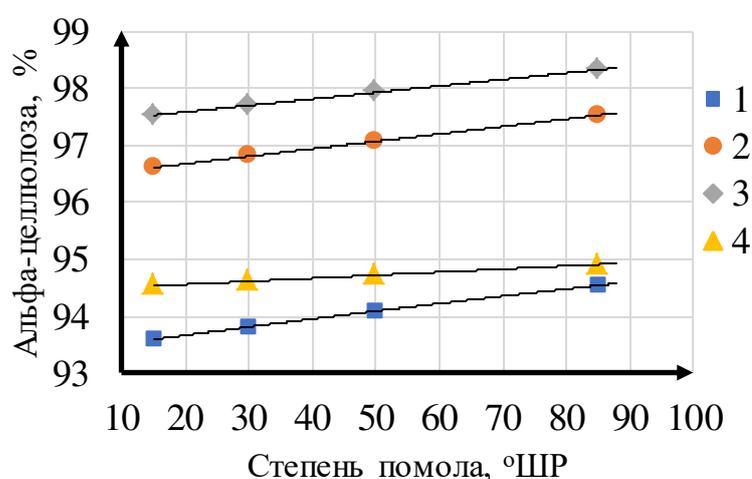
### **3.1 Физико-химические показатели волокнистой массы**

Определение физико-химических показателей волокнистой массы необходимо для контроля качества различных модификаций из целлюлозы. Согласно ГОСТ 32770-2014 такими показателями для МКЦ являются: содержание альфа-целлюлозы, лигнина и зольности. Однако значения физико-химических показателей целлюлозы из отходов растительного происхождения в первую очередь зависят от места и условий произрастания этих растений и могут носить непостоянный характер.

Альфа-целлюлоза представляет собой чистую и кристаллическую форму целлюлозы, которая получается путем удаления зольных компонентов

облагороженной целлюлозы и других нецеллюлозных материалов из растительных волокон. Она имеет самую высокую степень полимеризации и является наиболее стабильной. Считается, что повышение содержания альфа-целлюлозы и химической чистоты придаст целлюлозе для химической переработки необходимую реакционную способность [134].

На рисунке 3.3 представлена зависимость содержания альфа-целлюлозы от степени помола волокнистой массы. Величина достоверности аппроксимации составила  $(0,97 \pm 0,01)$ .



1 – целлюлоза из листьев ананаса; 2 – целлюлоза из соломы пшеницы;

3 – целлюлоза из хлопкового линта; 4 – целлюлоза из костры технической конопли\*

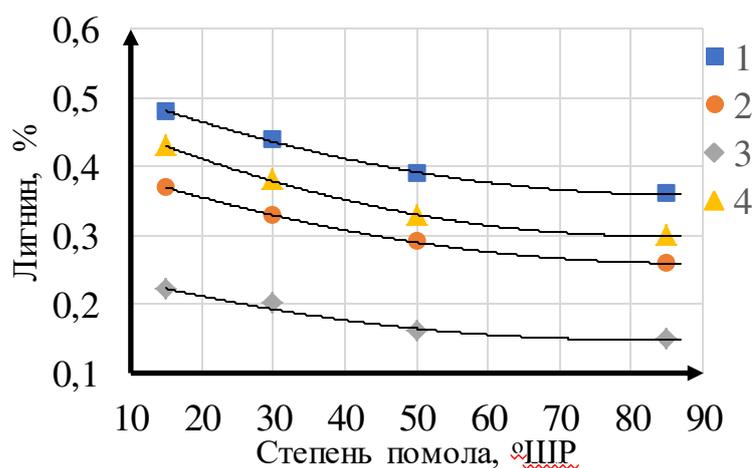
\*Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения

Рисунок 3.3 – Зависимость альфа-целлюлозы от степени помола волокнистой массы

Как видно из графика, наибольшее содержания альфа-целлюлозы содержится в целлюлозе из хлопкового линта как при 15 °ШР – 97,53 %, так и при 85 °ШР – 98,21 %, что согласуется с данными А.О. Новикова [135], поскольку волокна хлопка преимущественно состоят из чистой целлюлозы. Наименьшее значение альфа-целлюлозы наблюдается у целлюлозы из листьев ананаса и составляет при 15 °ШР – 93,6 %, 85 °ШР – 94,5 %. Кроме того, при степени помола 15 °ШР содержание альфа-целлюлозы у целлюлозы из соломы

пшеницы по сравнению с кострой технической конопли больше и отличается на 4 %, при 85 °ШР на 3 %.

Лигнин представляет собой вещество, характеризующее одревесневшие стенки растительных клеток. Он расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна. Вместе с гемицеллюлозами он определяет механическую прочность стволов и стеблей. Кроме того, лигнин обладает мембранными свойствами, снижает проницаемость клеточных стенок для воды и питательных веществ. По мнению И.В. Лебедева, Я.В. Казакова, удаление лигнина из целлюлозы способствует более интенсивному развитию поверхности волокна при размоле [128]. А.М. Кряжев [136] отмечает, что для получения качественной МКЦ необходимо, чтобы значения остаточного лигнина в сырье было минимальным, поскольку лигнин затрудняет растворение целлюлозы и доступ химических реагентов к реакционным центрам волокна. Согласно графику на рисунке 3.4 (коэффициент детерминации –  $(0,98 \pm 0,01)$ ), качественные показатели демонстрируют схожую зависимость, тогда как количественные значения различаются.



1 – целлюлоза из листьев ананаса; 2 – целлюлоза из соломы пшеницы;

3 – целлюлоза из хлопкового линта; 4 – целлюлоза из костры технической конопли\*

\*Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения

Рисунок 3.4 – Зависимость содержания лигнина от степени помола волокнистой массы

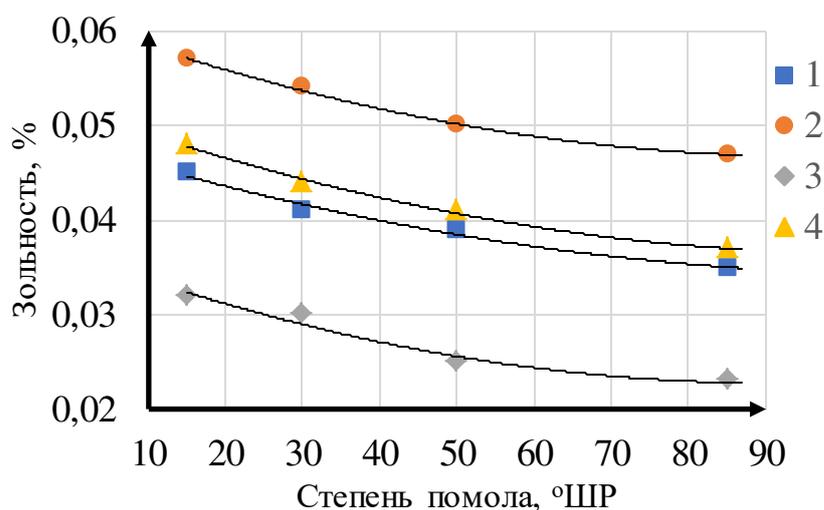
Видно, что с увеличением степени помола волокнистой массы по шкале Шоппер-Риглера от 15 до 85 °ШР содержание лигнина снижается у целлюлозы из листьев ананаса, хлопкового линта, костры технической конопли и соломы пшеницы в среднем в 1,3 раза. Снижение данного показателя объясняется тем, что с повышением степени помола увеличивается количество «мелочи», которая уходит в сток, что и приводит к общему уменьшению содержания лигнина.

Определение содержания зольности влияет на качество и свойства получаемой МКЦ. Высокая зольность может привести к ухудшению качества целлюлозы, плохой фильтруемости и повышению её гигроскопичности. Определение оптимального содержания зольности позволяет улучшить характеристики МКЦ и повысить её эффективность в различных областях применения.

Такой показатель как зольность целлюлозы обусловлена присутствием минеральных веществ в исходном сырье и в химикатах, которые применяются для варки. Содержание золы в древесных целлюлозах составляет 0,3 – 1 %, в отходах растительного происхождения значения могут достигать до 10 % в зависимости от вида сырья и условий его произрастания [137].

На рисунке 3.5 представлена зависимость содержания зольности в целлюлозе от степени помола волокнистой массы по шкале Шоппер-Риглера. График наглядно иллюстрирует схожий характер качественной зависимости исследуемых параметров, в то время как количественные показатели характеризуются существенными отличиями (коэффициент детерминации равен  $(0,98 \pm 0,01)$ ).

Из рисунка видно, что наиболее высокие показатели зольности наблюдаются у целлюлозы из соломы пшеницы и составляют при 15 и 85 °ШР 0,057 и 0,047 % соответственно. У целлюлозы, полученной из костры технической конопли и листьев ананаса, значения зольности при максимальной степени помола по шкале Шоппер-Риглера схожи и достигают в среднем 0,036 %.



1 – целлюлоза из листьев ананаса; 2 – целлюлоза из соломы пшеницы;  
 3 – целлюлоза из хлопкового линта; 4 – целлюлоза из костры технической конопли\*

\*Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения

Рисунок 3.5 – Зависимость содержания зольности от степени помола волокнистой массы

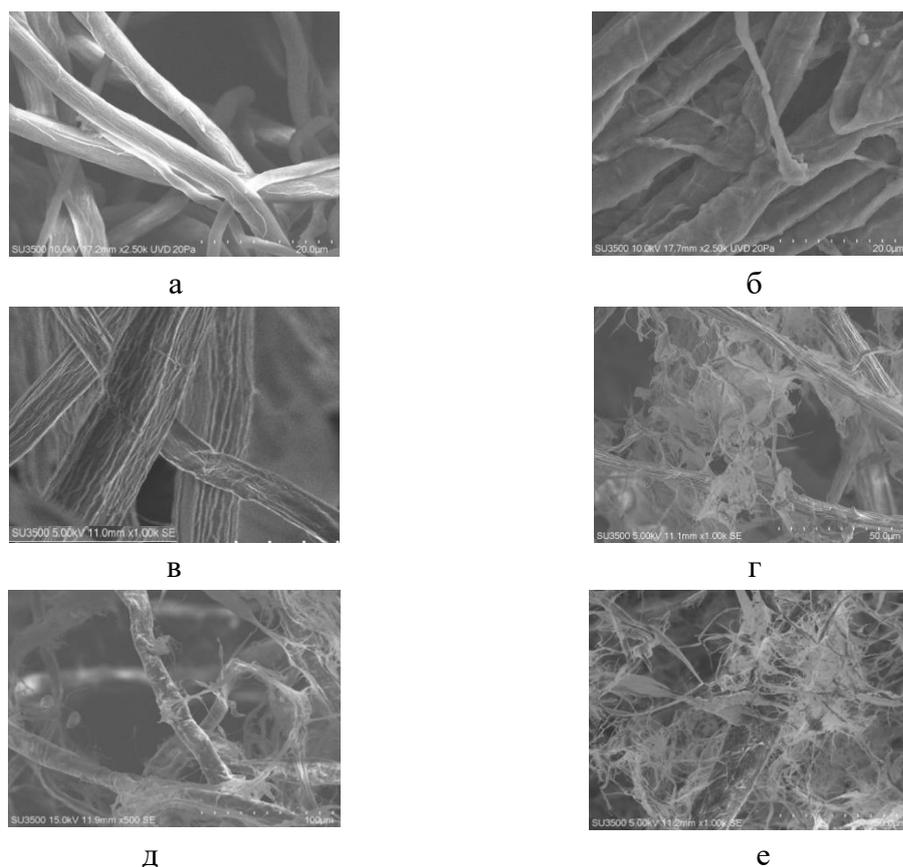
Анализ физико-химических свойств отходов растительного происхождения показал, что с увеличением степени помола от 15 до 85 °ШР в процессе размола происходит снижение количества лигнина в среднем в 1,3 раза, зольности –  $(1,2 \pm 0,1)$ , и увеличение содержания альфа-целлюлозы в  $(1,2 \pm 0,2)$  независимо от вида сырья.

### 3.2 Структурно-морфологические свойства волокнистой массы

Структурно-морфологические свойства волокнистой массы – это комплекс характеристик, которые определяют особенности строения волокна. Такие свойства влияют на морфологические свойства исходных волокнистых материалов [138]. В данной диссертационной работе рассматриваются следующие структурно-морфологических свойств: длина волокна водоудерживающая способность, внешняя удельная поверхность, фракционный состав.

Исследования структурно-морфологических свойств позволяют сделать предварительное предположение о протекании процесса химической обработки при получении МКЦ, поскольку в процессе размола волокно достигает определённой степени гидратации, гибкости и пластичности, а также происходит увеличение удельной поверхности волокна за счет фибрилляции, удаление примесей, что в дальнейшем, по нашему мнению, приведет к лучшему проникновению кислоты в процессе гидролиза.

Сравнительный анализ снимков электронной микроскопии, представленный на рисунке 3.6 показывает, что с увеличением степени помола с 15 °ШР до 85 °ШР увеличивается степень фибриллирования волокон. Снимки были выполнены с помощью микроскопа SEM Hitachi SU3500 при различной степени увеличения.



образцы целлюлозы из листьев ананаса: а)15 °ШР; б) 85 °ШР  
образцы целлюлозы из соломы пшеницы: в)15 °ШР; г) 85 °ШР  
образцы целлюлозы из хлопкового линта: д)15 °ШР; е) 85 °ШР

Рисунок 3.6 – Снимки электронной микроскопии целлюлозных волокон

Снимки электронной микроскопии иллюстрируют, что все образцы целлюлозных волокон до размола имеют относительно ровную и гладкую поверхность, что указывает на жесткую и высокоупорядоченную структуру их поверхности.

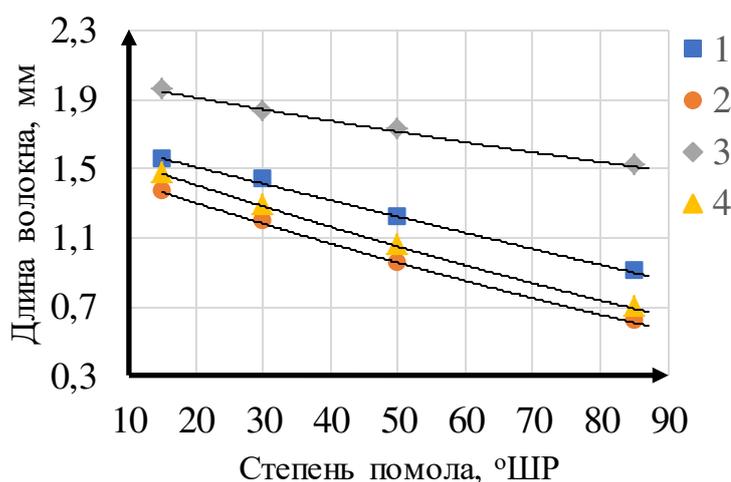
В результате гидромеханических сил в процессе размола волокна приобретают сплюснутую форму, расщепляются и расчесываются в продольном направлении с образованием лент из волосообразных нитей. Как утверждают И.В. Лебедев, Я.В. Казаков, В.В. Гораздова на поверхности микрофибрилл образуется «начес» тонкого пухообразного материала, состоящего из целлюлозных фибрилл [128, 139].

Наибольшая фибрилляция наблюдается у хлопковой целлюлозы (см. рисунок 3.6е), что может быть связано с высоким содержанием альфа-целлюлозы. Наименьший «начес» и «распушеность» фибрилл прослеживается у целлюлоз из листьев ананаса (см. рисунок 3.6б) и соломы пшеницы (см. рисунок 3.6г). Разная степень фибрилляции целлюлозных волокон после размола объясняется отличительным морфологическим строением и химическим составом, а также наличием более тонких клеточных стенок, чем у хлопкового линта.

Как отмечают И. Корда, З. Либнар, И. М. Прокоп длина волокна относится к числу основных параметров, характеризующих структурно-морфологические свойства целлюлозы [140].

Длинноволокнистая фракция характеризуется большой длиной и толщиной волокон, низкой степенью помола и потенциально высокими прочностными показателями, коротковолокнистая – имеет меньшую механическую прочность и большую внешнюю удельную поверхность, поэтому, по нашему мнению, коротковолокнистая фракция будет лучше растворяться в кислотах, что в свою очередь, позволит получить более однородные микрокристаллы с низкой степенью полимеризации и высокой степенью кристалличности.

Для наглядного представления изменения средней длины волокна в процессе размола на рисунке 3.7 представлены график зависимости изменения средней длины волокна от роста степени помола по шкале Шоппер-Риглера из различных видов сырья. Величина коэффициента детерминации составила  $(0,97 \pm 0,01)$ , что указывает на достоверность полученных зависимостей.



1 – целлюлоза из листьев ананаса; 2 – целлюлоза из соломы пшеницы;

3 – целлюлоза из хлопкового линта; 4 – целлюлоза из костры технической конопли\*

\*Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения

Рисунок 3.7 – Зависимость длины волокна от степени помола волокнистой массы

Анализ рисунка 3.7, показал, что:

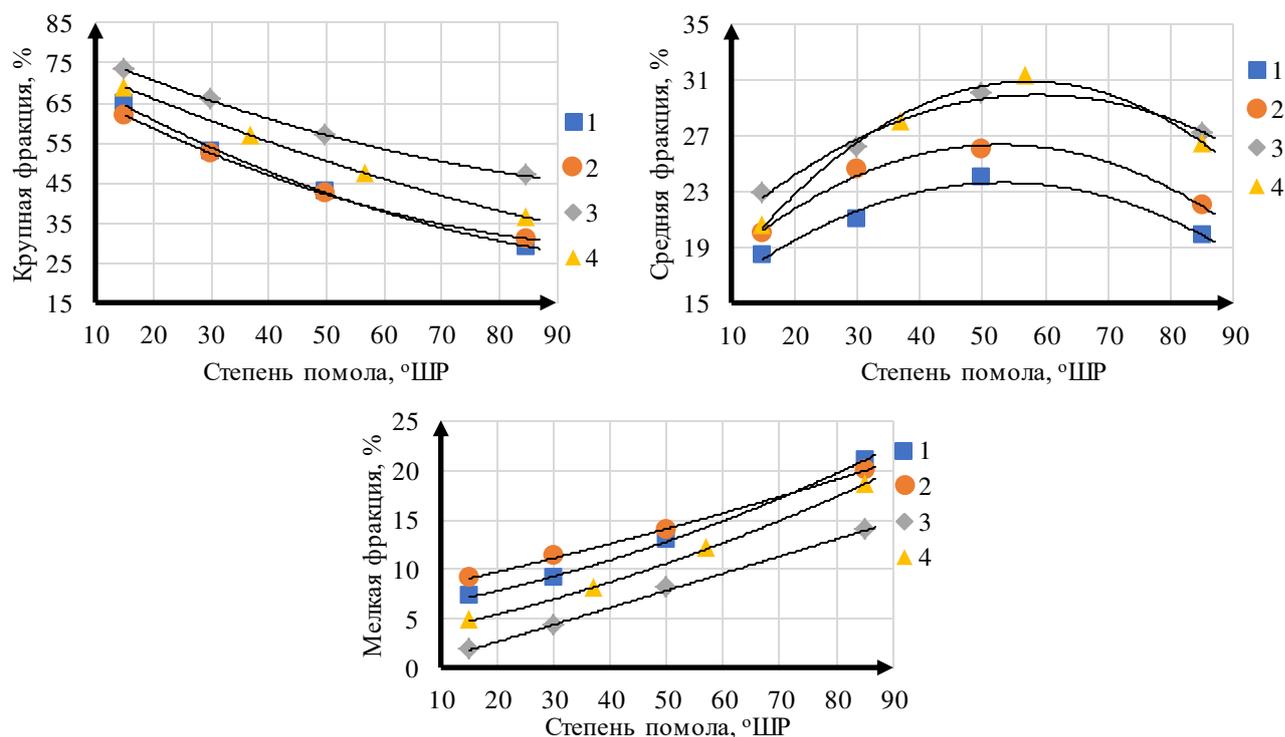
- независимо от вида используемого сырья с увеличением степени помола с 15 до 85 °ШР наблюдается тенденция укорачивания волокна у целлюлозы из листьев ананаса на – 42 %, соломы пшеницы – 55 %, хлопкового линта – 23 %;

- при размоле волокнистой массы из хлопкового линта происходит менее интенсивное укорочение волокон по сравнению с целлюлозой из листьев ананаса на 19 %;

- длина волокна образцов из соломы пшеницы ниже, чем из костры технической конопли на  $(10 \pm 1)$  %.

Снижению длины волокна обусловлена тем, что в процессе размола волокно подвергается не только фибриллированию, но и рубящему воздействию, что приводит к увеличению количества обломанных волокон. В результате чего повышается содержание мелкой фракции и уменьшается содержание крупной.

Количественную оценку изменения длины волокна по фракциям в процессе размола позволяет сделать фракционный состав волокнистой массы [41]. Высокий процент содержания мелкой фракции в составе волокнистого полуфабриката будет способствовать более быстрому протеканию процесса кислотного гидролиза, поскольку мелкие волокна обладают повышенной доступностью реагентов и меньшей устойчивостью к разрушению химических связей. На рисунке 3.8 представлены графики зависимости фракционного состава волокнистой массы от степени помола.



1 – целлюлоза из листьев ананаса; 2 – целлюлоза из соломы пшеницы;

3 – целлюлоза из хлопкового линта; 4 – целлюлоза из костры технической конопли\*

\* Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения  
Рисунок 3.8 – Зависимость фракционного состава волокнистой массы от степени помола

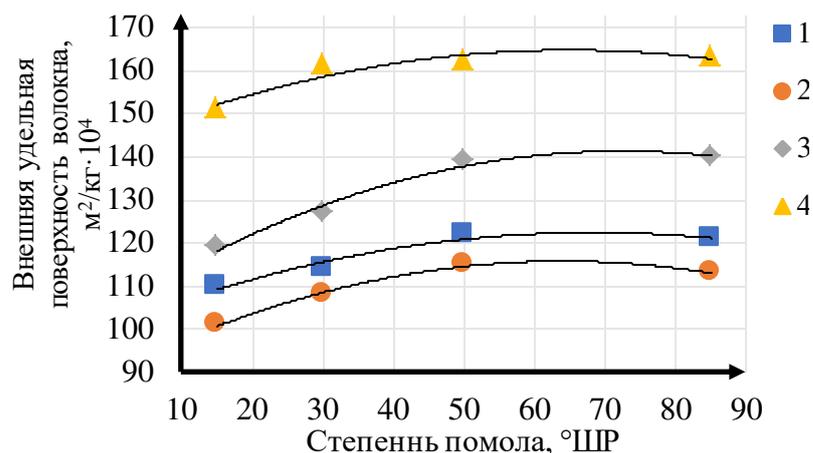
Из графика видно, что с ростом степени помола волокнистой массы от 15 до 85 °ШР содержание крупной фракции снижается в среднем в 1,5 – 2 раза. Содержание мелкой фракции целлюлозы увеличивается: из листьев ананаса с 7,3 до 21 %, из соломы пшеницы с 9 до 20 %, из хлопкового линта с 1,9 до 13,4 %.

Независимо от вида сырья от 15 до 50÷60 °ШР содержание средней фракции увеличивается на 23 % за счет снижения крупной фракции [142], однако после 50÷60 °ШР процентное содержание средней фракции в среднем падает на 13 %. Величина коэффициента детерминации составила  $(0,97 \pm 0,01)$ .

Х. Карлсоном, С.С. Пузыревым и др. [143, 144] показано, что в процессе размола происходит внешняя и внутренняя фибрилляция волокна. Внешняя фибрилляция заключается в полном или частичном отделении от волокна фибрилл, что способствует увеличению наружной поверхности волокон и числа свободных гидроксильных групп на их поверхности. Вместе с тем внутренняя фибрилляция ослабляет прочность самого волокна с образованием микротрещин. В дальнейшем это позволит облегчить проникновение кислоты в процессе химической обработки и снизить содержание примесей в целлюлозном волокне во время размола.

Увеличение внешней удельной поверхности в процессе размола достигается за счет механического воздействия на волокнистый материал в результате одновременно прикладываемых к нему напряжений сжатия, кручения, сдвига, за счёт чего волокна раздавливаются, расщепляются в продольном направлении и фибриллируются [118, 145].

Как утверждают И.В. Лебедев, Я.В. Казаков [128], для количественной характеристики поверхности волокон, которая увеличивается в большей степени при размоле, может использоваться величина внешней удельной поверхности, которая представлена на рисунке 3.9.



1 – целлюлоза из листьев ананаса; 2 – целлюлоза из соломы пшеницы;

3 – целлюлоза из хлопкового линта; 4 – целлюлоза из костры технической конопли\*

\* Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения

Рисунок 3.9 – Зависимость внешней удельной поверхности волокнистой массы от степени помола

Анализ рисунка показал, что:

– с ростом степени помола от 15 до 85 °ШР значение внешней удельной поверхности увеличивается у целлюлозы из хлопкового линта на 18 %, листьев ананаса – 10 %, соломы пшеницы – 12 %, а у костры технической конопли на 8 %, что меньше, чем у остальных видов сырья;

– значения показателя внешней удельной поверхности у целлюлозы из соломы пшеницы являются наименьшими и составляют при 15 °ШР –  $101 \cdot 10^4$  м²/кг, при 85 °ШР –  $113 \cdot 10^4$  м²/кг;

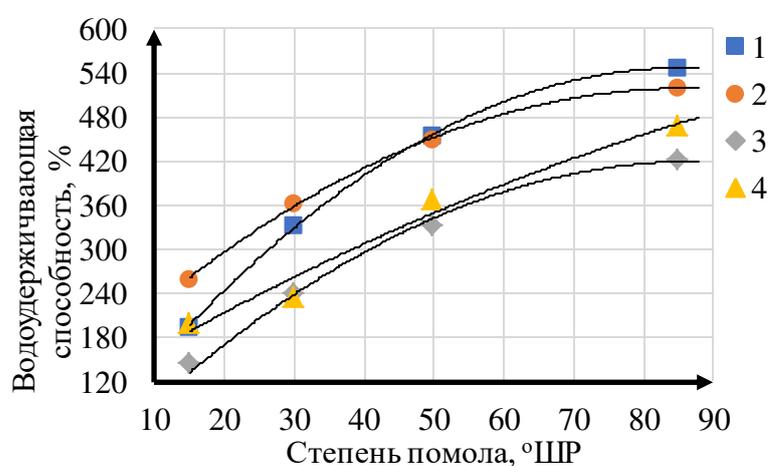
– значения внешней удельной поверхности соломы пшеницы, независимо от степени помола волокнистой массы меньше, чем у костры технической конопли в 1,5 раза.

Величина коэффициента достоверности аппроксимации составила  $(0,98 \pm 0,01)$ , что указывает на достоверность полученных зависимостей.

Как следствие с развитием внешней удельной поверхности волокон происходит повышение степени набухаемости, которая характеризуется

показателем водоудерживающей способности. Как утверждает С.Н. Иванов [52], с увеличением водоудерживающей способности повышается способность волокон к образованию новых гидроксильных групп, что положительно скажется в дальнейшем во время химической обработки волокнистой массы.

Для наглядного представления изменения показателя водоудерживающей способности на рисунке 3.10 представлен график зависимости водоудерживающей способности от роста степени помола волокнистой массы по шкале Шоппер-Риглера из различного вида сырья.



1 – целлюлоза из листьев ананаса; 2 – целлюлоза из соломы пшеницы;

3 – целлюлоза из хлопкового линта; 4 – целлюлоза из костры технической конопли\*

\*Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения

Рисунок 3.10 – Зависимость водоудерживающей способности от степени помола волокнистой массы

Как видно из графика, качественные значения водоудерживающей способности носят одинаковый характер независимо от вида сырья, тогда как количественные значения отличаются друг от друга. Так, с увеличением степени помола с 15 до 85 °ШР значения водоудерживающей способности целлюлозы из листьев ананаса и хлопкового линта увеличиваются на  $(64 \pm 1) \%$ , в то время как у соломы пшеницы на 50 %.

Наибольшие значения водоудерживающей способности объясняется большим процентом содержанием доли мелкой фракции, способствующей удержанию воды, поскольку удельная поверхность волокнистой мелочи примерно в 4 – 7 раз выше, чем у волокон из крупной фракции.

С целью изучения влияния структурно-морфологических свойств целлюлозы на получение МКЦ далее в работе проводился гидролиз волокнистой массы и изучение качественных характеристик готового продукта.

### **3.3 Качественные показатели микрокристаллической целлюлозы**

Целлюлоза является природным полимером, который имеет аморфно-кристаллическое строение и образует клеточные стенки высших растений [146].

При этом поверхность раздела между аморфной и кристаллической фазами отсутствует. Кристаллические участки постепенно переходят в аморфные, а последние – снова в кристаллические. Поскольку длина макромолекул целлюлозы (2,5 мкм и более) намного превышает длину кристаллических участков, каждая целлюлозная цепь проходит последовательно ряд кристаллических и аморфных участков [147].

Энергия межмолекулярного взаимодействия в аморфных участках меньше, чем в кристаллических. Они оказываются более доступными для растворителей и химических реагентов и отвечают за реакционную способность целлюлозы, а кристаллические участки – за ее прочность. Следовательно, в процессе гидролиза, когда кислота проникает в аморфные участки целлюлозы и разрушает гликозидные связи, происходит снижение степени полимеризации, аморфная фракция исчезает, а микрофобриллы целлюлозы теряют прочность и распадаются на небольшие частицы в виде порошка с высокой степенью кристалличности. Содержание кристаллической части в природной целлюлозе составляет 65 ÷ 75 %, а аморфной – 25 ÷ 35 %.

### 3.3.1 Степень полимеризации и степень кристалличности

Целлюлоза, как и другие полимеры, представляет собой смесь макромолекул с различной степенью полимеризации (СП), то есть она неоднородна по молекулярной массе. СП природной целлюлозы зависит от вида сырья. Например, хлопковая целлюлоза имеет степень полимеризации 10000 – 15000, а древесная – 5000 – 10000. В процессе выделения из различных видов сырья целлюлоза подвергается деструкции (разрушению), поэтому её степень полимеризации снижается [148].

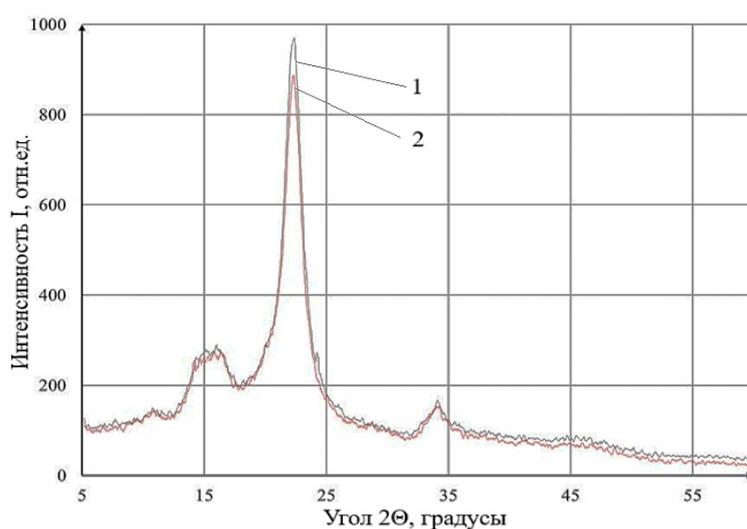
Численное значение показателя предельной степени полимеризации (ПСП) зависит от природы целлюлозного материала. При гидролизе до ПСП аморфная часть целлюлозы разрушается и целлюлозные микрофибриллы распадаются на отдельные кристаллиты. С целью достижения более качественного конечного продукта необходимо ориентироваться на получение минимальных значений СП, поскольку именно низкий показатель СП предопределяет реакционную способность МКЦ. В то же время, уменьшение длины цепей способствует росту доли упорядоченных областей в структуре полимера, что выражается в повышении степени кристалличности.

Из различных способов получения МКЦ (механический, химический, термомеханический и прочее) наиболее распространенным является кислотный гидролиз целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов с использованием в качестве гидролизующих агентов преимущественно минеральных кислот (главным образом соляной, серной, азотной и др.). При условиях кислотного гидролиза, необходимых для получения МКЦ, происходит деструкция химических связей преимущественно в аморфных участках волокон целлюлозы [57].

Качество и выход МКЦ зависят от вида исходного сырья и условий его гидролиза. При выборе наиболее эффективных режимов гидролиза руководствовались следующими параметрами по ГОСТ 32770-2014: выход  $\geq 92,0 \%$ , степень полимеризации  $\leq 350$  г.е. и белизна  $\geq 80 \%$ .

С целью определения степени кристалличности МКЦ, которая характеризует долю регулярно упакованных молекул по отношению к полностью неупорядоченным молекулам, т.е. соотношение кристаллической и аморфной фаз в полимере, в работе проведены исследования с использованием рентгеновского дифрактометра. Рентгеновская дифрактография позволяет изучать структуру материалов путём определения параметров кристаллической решётки, симметрии и расположения атомов в элементарной ячейке [149].

В результате экспериментальных исследований выяснилось, что качественные характеристики исследуемых образцов МКЦ носят примерно одинаковый характер, поэтому на рисунке 3.11 представлены образцы МКЦ из соломы пшеницы и листьев ананаса.



1 – МКЦ из соломы пшеницы, 2 – МКЦ из листьев ананаса

Рисунок 3.11 – Дифрактограмма

На характерную структуру модифицированной целлюлозы указывают максимумы в области углов  $2\theta$ : 14 – 16; 22,6; 34 – 35 у образцов МКЦ из соломы пшеницы (1) и МКЦ из листьев ананаса (2) [150]. После химической обработки целлюлозы, независимо от вида сырья, показатель степени кристалличности увеличились в среднем на 17 %. Это подтверждает, что после кислотного гидролиза аморфные участки в целлюлозе растворяются, а

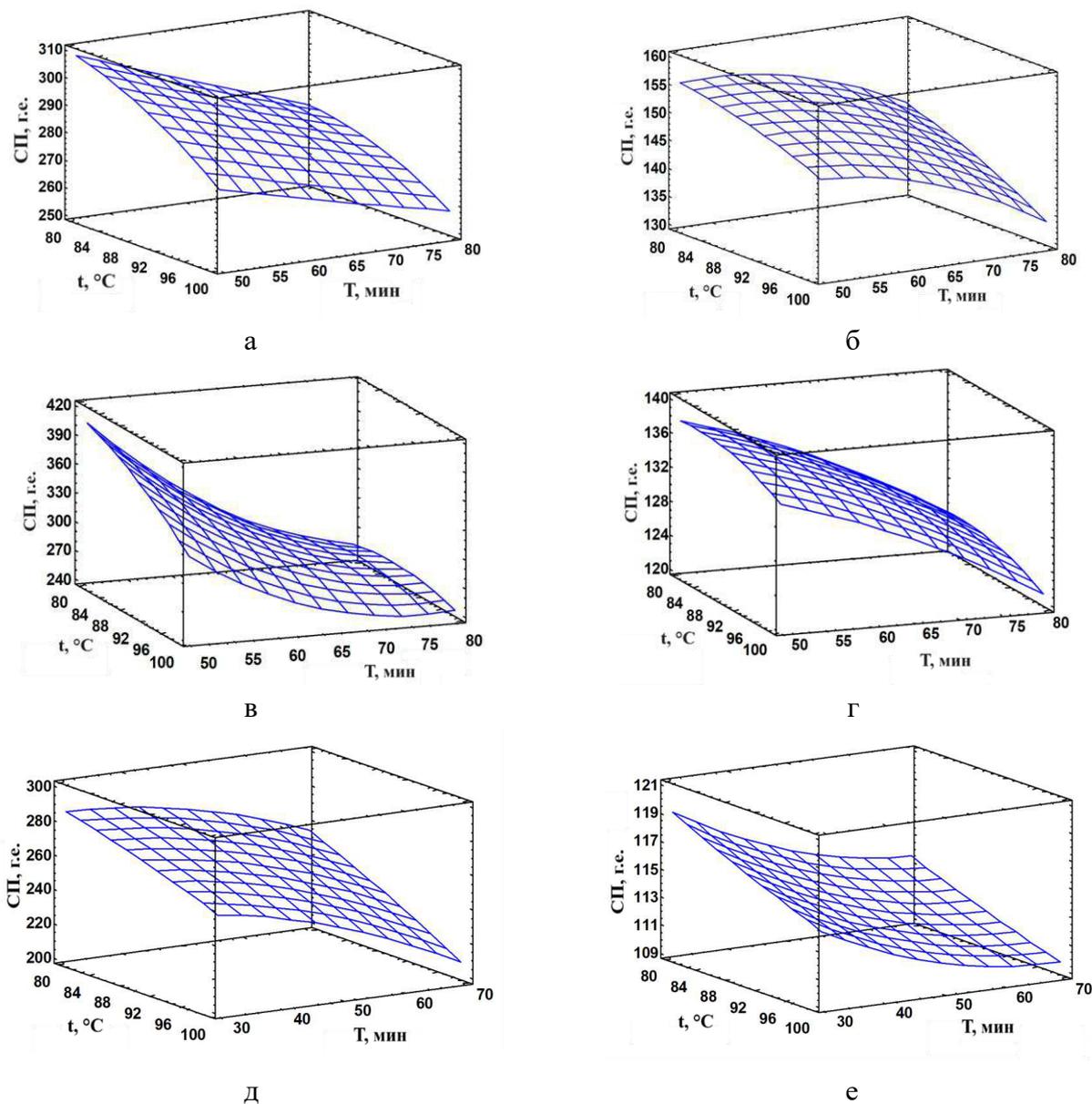
кристаллические участки остаются, поэтому полученная МКЦ после обработки имеет более высокую степень кристалличности. В таблице 3.3 представлена степень кристалличности для остальных образцов МКЦ.

Оценку влияния режимов гидролиза:  $X_1$  – концентрации кислоты ( $43,75 - 72,92 \text{ кг/м}^3$ ),  $X_2$  – температуры ( $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $X_3$  – продолжительности процесса ( $30 - 80 \text{ мин}$ ),  $X_4$  – степени помола ( $15 - 85 \text{ }^\circ\text{ШР}$ ) на величину выходных параметров: степени полимеризации и степени кристалличности МКЦ проводили с помощью пакета программы STATGRAPHICS® Centurion [119].

Для построения математической модели процесса гидролиза использовался регрессионный анализ – метод, который позволяет устанавливать значения факторов и диапазоны их варьирования по своему усмотрению, не нарушая хода технологического процесса, согласно техническим характеристикам применяемого оборудования, требованиям стандартов к готовой продукции и тому подобное. При расчете уравнений регрессий были определены значимые коэффициенты и исключены статистически незначимые, а оставшиеся коэффициенты были пересчитаны с учетом исключенных коэффициентов. Зависимость выходного параметра  $Y$  от независимой переменной  $X$  аппроксимированы уравнениями регрессии [151]. Статистически значимые коэффициенты приведены в приложении Б. На основе полученных уравнений регрессии были построены трехмерные графики поверхностей отклика.

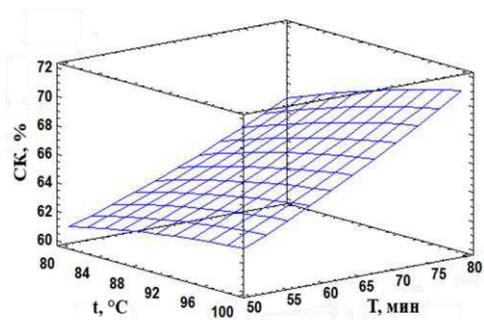
Характер изменения поверхностей откликов степени полимеризации и степени кристалличности независимо от вида сырья и режимов гидролиза имеют приблизительно одинаковый характер (значения СП снижаются, а СК – увеличиваются), поэтому далее в работе рассмотрены случаи изменения этих параметров на рисунках 3.12 – 3.13 в зависимости от температуры  $T$  и продолжительности гидролиза  $t$  при минимальном значении концентрации кислоты. Остальные случаи представлены в приложении В.

Как видно из графиков, независимо от вида целлюлозы с повышением степени помола волокнистой массы по шкале Шоппер-Риглера степень полимеризации МКЦ снижается, а степень кристалличности повышается.

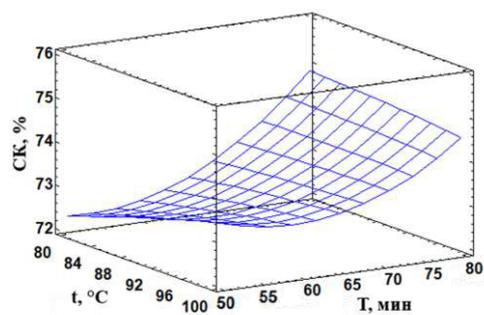


листья ананаса: а – 15 °ШР, б – 85 °ШР;  
 солома пшеницы: в – 15 °ШР, г – 85 °ШР;  
 хлопковый линт: д – 15 °ШР, е – 85 °ШР;

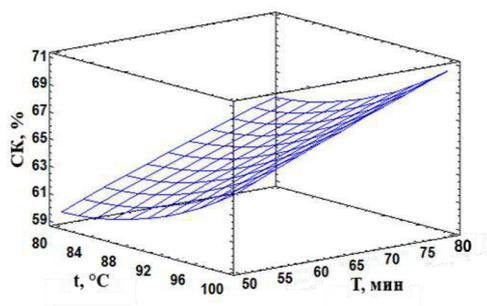
Рисунок 3.12 – Зависимость степени полимеризации МКЦ от температуры T, продолжительности размола t, при концентрации кислоты 43,75 кг/м<sup>3</sup>



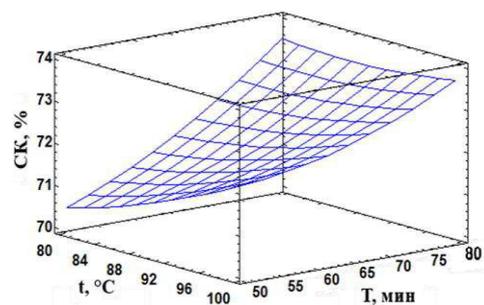
а



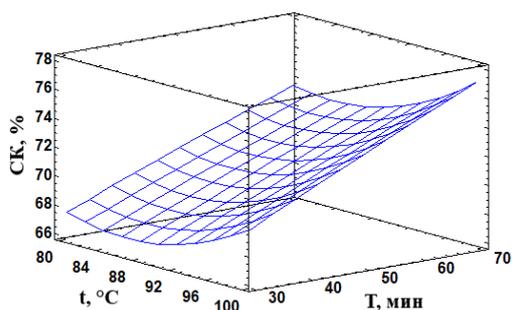
б



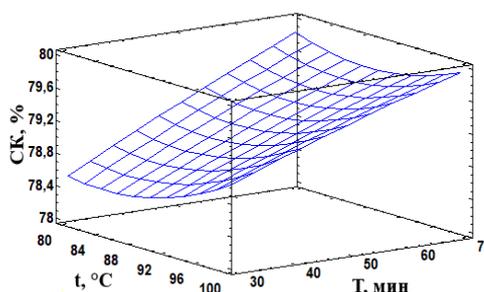
в



г



д



е

листья ананаса: а – 15 °ШР, б – 85 °ШР;  
 солома пшеницы: в – 15 °ШР, г – 85 °ШР;  
 хлопковый линт: д – 15 °ШР, е – 85 °ШР;

Рисунок 3.13 – Зависимость степени кристалличности МКЦ от температуры  $T$ , продолжительности размола  $t$ , при концентрации кислоты  $43,75 \text{ кг/м}^3$

Так, степень кристалличности из хлопкового линта выше, чем у остальных видов сырья и составляет при наиболее «жестких» технологических параметрах химической обработки и степени помола 85 °ШР – 80 %, при наиболее «щадящих» условиях и степени помола 15 °ШР – 68 %. Наибольшее снижение степени полимеризации наблюдается у МКЦ из соломы пшеницы (в

3,7 раз) и хлопкового линта (в 3 раза). Разница между полученными значениями связана с различным морфологическим строением исходного сырья.

Однако повышение степени кристалличности происходит не пропорционально уменьшению степени полимеризации и зависит также от вида сырья, химического состава, строения волокна и направления процесса размола.

Полученные математические модели с нормализованными обозначениями факторов для определения влияния технологических факторов гидролиза на степень полимеризации и степень кристалличности МКЦ имеют следующий вид:

Степень полимеризации МКЦ из:

– листьев ананаса

$$Y_1 = 459,075 - 2,67 \cdot X_1 - 3,61 \cdot X_2 - 1,05 \cdot X_3 + 2,91 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,02 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_2^2 + 0,02 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,05 \cdot X_4^2; \quad (3.1)$$

– соломы пшеницы

$$Y_1 = 1328,85 - 4,67 \cdot X_1 - 4,99 \cdot X_2 - 8,93 \cdot X_3 - 7,92 \cdot X_4 + 0,04 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,02 \cdot X_2^2 + 0,04 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,04 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,05 \cdot X_3 \cdot X_4; \quad (3.2)$$

– хлопкового линта

$$Y_1 = 768,647 - 0,77 \cdot X_1 - 2,5 \cdot X_2 - 2,77 \cdot X_3 - 8,14 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,01 \cdot X_2^2 + 0,01 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,02 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,02 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,03 \cdot X_4^2. \quad (3.3)$$

Степень кристалличности МКЦ из:

– листьев ананаса

$$Y_2 = 24,869 + 0,354 \cdot X_1 + 0,203 \cdot X_2 + 0,086 \cdot X_3 + 0,274 \cdot X_4 - 0,002 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,002 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,001 \cdot X_2^2 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_4; \quad (3.4)$$

– соломы пшеницы

$$Y_2 = 12,679 + 0,311 \cdot X_1 + 0,244815 \cdot X_2 + 0,299 \cdot X_3 + 0,462 \cdot X_4 - 0,002 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,0012 \cdot X_2^2 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,003 \cdot X_3 \cdot X_4; \quad (3.5)$$

– хлопкового линта

$$Y_2 = 55,359 + 0,172 \cdot X_1 + 0,194 \cdot X_2 + 0,107 \cdot X_3 - 0,15 \cdot X_4 - 0,002 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,002 \cdot X_2^2 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,002 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,003 \cdot X_4^2. \quad (3.6)$$

На высокие прогностические свойства и эффективность моделей указывают близкие к 100 % величины R-squared (коэффициент детерминации). Так, у степени полимеризации R-squared варьируется от 92,2 до 96,13, а у степени кристалличности от 95,54 до 96,48. При оценке регрессионных моделей это интерпретируется как соответствие модели данным.

Для приемлемых моделей предполагается, что коэффициент детерминации должен быть хотя бы не меньше 50 %. Модели с коэффициентом детерминации выше 80 % можно признать достаточно хорошими, так как коэффициент корреляции превышает 90 % [151].

Из полученных математических моделей и графиков поверхностей отклика следует, что при химической обработке целлюлозы наибольшее влияние на изменение величины степени полимеризации и степени кристалличности оказывает степень помола по шкале Шоппер-Риглера (независимо от вида сырья), наименьшее влияния на степень кристалличности МКЦ из листьев ананаса, соломы пшеницы, хлопкового линта и костры технической конопли оказывает температура, на степень полимеризации МКЦ из соломы пшеницы и хлопкового линта – продолжительность гидролиза, из костры технической конопли и листьев ананаса – температура.

Определение оптимального режима процесса гидролиза целлюлозы производилось при помощи метода обобщенного параметра оптимизации

выходных показателей МКЦ (степени полимеризации и степени кристалличности) на примере хлопкового линта и соломы пшеницы. В результате получены уравнения регрессии оптимизации для:

– соломы пшеницы

$$W = 5,62 + 0,01 \cdot X_1 + 0,01 \cdot X_2 - 0,18 \cdot X_3 + 0,04 \cdot X_4 + 1,69 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 - 6,69 \cdot 10^{-5} \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,58 \cdot 10^{-4} \cdot X_1 \cdot X_3 - 1,20 \cdot 10^{-4} \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,29 \cdot 10^{-5} \cdot X_2^2 - 6,14 \cdot 10^{-5} \cdot X_2 \cdot X_3 + 1,48 \cdot 10^{-5} \cdot X_2 \cdot X_4 + 9,36 \cdot 10^{-4} \cdot X_3^2 + 3,94 \cdot 10^{-5} \cdot X_3 \cdot X_4 - 3,29 \cdot 10^{-4} \cdot X_4^2; \quad (3.7)$$

– хлопкового линта

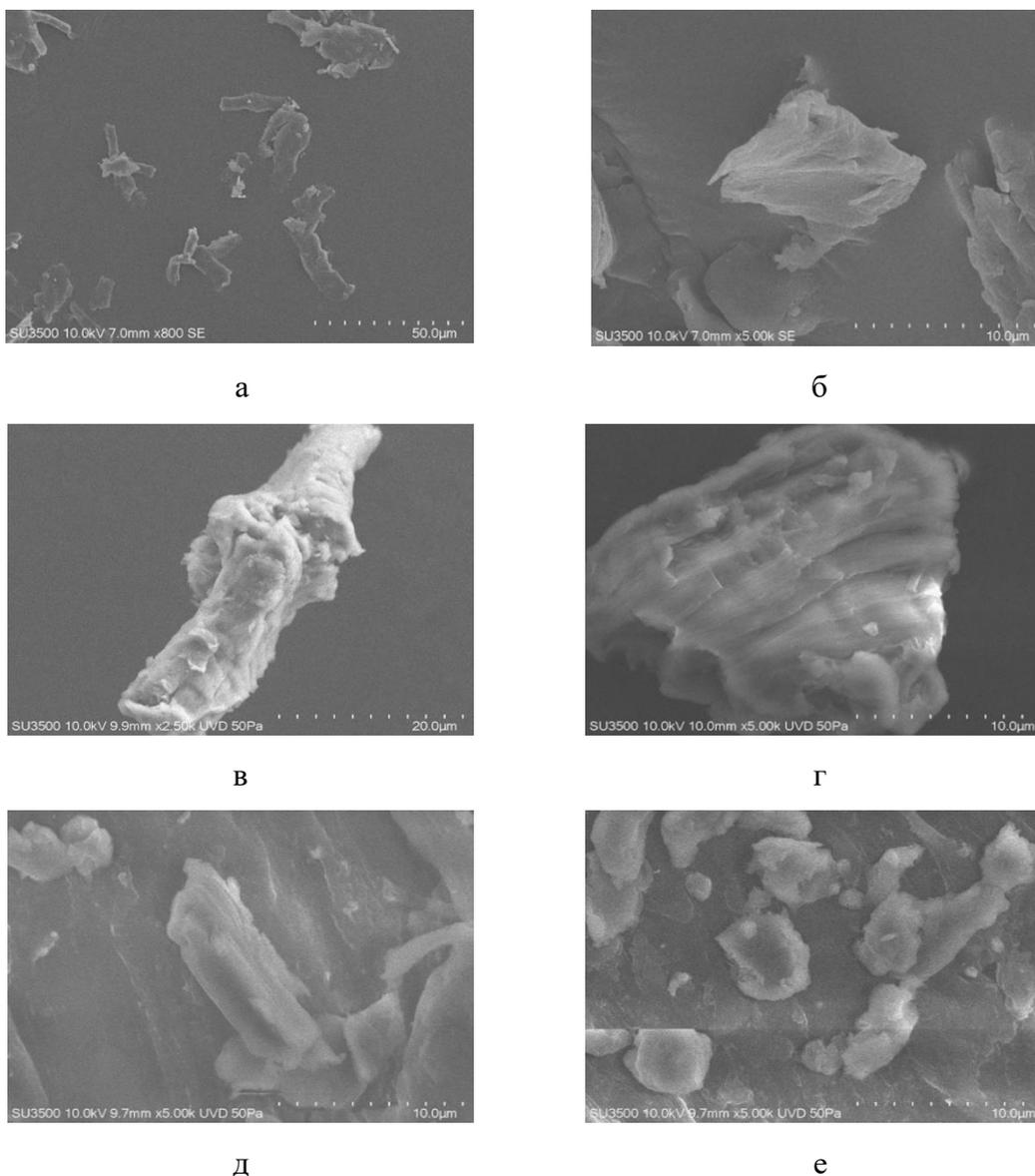
$$W = -4,97 + 0,02 \cdot X_1 - 0,01 \cdot X_2 + 0,07 \cdot X_3 + 0,04 \cdot X_4 + 7,80 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 - 2,58 \cdot 10^{-5} \cdot X_1 \cdot X_2 - 4,78 \cdot 10^{-5} \cdot X_1 \cdot X_3 - 5,21 \cdot 10^{-5} \cdot X_1 \cdot X_4 + 4,24 \cdot 10^{-5} \cdot X_2^2 + 2,71 \cdot 10^{-5} \cdot X_2 \cdot X_3 + 2,66 \cdot 10^{-5} \cdot X_2 \cdot X_4 - 3,03 \cdot 10^{-4} \cdot X_3^2 - 2,84 \cdot 10^{-4} \cdot X_3 \cdot X_4 - 1,41 \cdot 10^{-4} \cdot X_4^2. \quad (3.8)$$

Графики зависимости обобщенного параметра от температуры и продолжительности гидролиза представлены в приложении Г.

Используя уравнение регрессии, определены области экстремума целевой функции, что позволило установить оптимальные условия процесса гидролиза для получения МКЦ из целлюлозы соломы пшеницы: длительность гидролиза – 50 мин, степень помола – 50 °ШР, температура – 80 °С, концентрация соляной кислоты – 43,75 кг/м<sup>3</sup>; из целлюлозы хлопкового линта: длительность гидролиза – 30 мин, степень помола – 50 °ШР, температура – 80 °С, концентрация соляной кислоты – 43,75 кг/м<sup>3</sup>.

Изменение количественных показателей выходных параметров, а именно большим снижением степени полимеризации, увеличением насыпной плотности и повышением белизны МКЦ с включением предгидролизного размола связано с тем, что после размола волокнистой суспензии, происходит не только увеличение наружной поверхности волокон, но и разрушение межмолекулярных связей внутри клеточной стенки волокна с образованием микротрещин, что приводит к увеличению скорости протекания реакции

волокнистой массы в процессе гидролиза за счет лучшего проникновения кислоты в структуру волокна [45, 152]. На рисунке 3.14 представлены снимки электронной микроскопии, полученные с помощью микроскопа SEM Hitachi SU3500, до и после размола волокнистой массы перед гидролизом.



образцы из листьев ананаса: а)15 °ШР; б) 85 °ШР  
образцы из соломы пшеницы: в)15 °ШР; г) 85 °ШР  
образцы из хлопкового линта: д)15 °ШР; е) 85 °ШР

Рисунок 3.14 – Снимки электронной микроскопии частиц МКЦ

Как видно из снимков, МКЦ, полученная из волокнистой массы без размола (см. рисунок 3.14а,в,д) в среднем имеет размеры частиц в диапазоне 10

– 20 мкм, после размола (рис. 3.14б,г,е) – 2 – 8 мкм. Частицы МКЦ при 15 °ШР у костры технической конопли и соломы пшеницы имеют форму «трубочки», у МКЦ из хлопкового линта и листьев ананаса – «палочки».

При 85 °ШР независимо от вида сырья частицы МКЦ имеют форму глобул. Это еще раз подтверждает, что размеры и форма МКЦ зависят от происхождения целлюлозных волокон и способа их обработки во время процесса гидролиза., что согласуются с исследованиями авторов [153, 154].

### 3.3.2 Белизна

Белизна – это показатель оптического свойства материала, отражающего количество света, рассеянного поверхностью объекта. Белизна МКЦ определяется для оценки чистоты продукта и контроля эффективности технологических операций. Высокий показатель белизны указывает на эффективность удаления примесей и лигнина из исходного сырья, что важно для дальнейшего использования МКЦ в фармацевтической промышленности, пищевой индустрии и косметологии. Она также служит показателем соответствия стандартам качества конечного продукта.

Носителем цветности в небелёных целлюлозах является в основном остаточный лигнин, при удалении которого возможно получить готовую продукцию более белого цвета [155].

В ходе проведения кислотного гидролиза целлюлозы с увеличением степени помола по шкале Шюппер-Риглера у каждого из видов сырья наблюдалось снижение белизны после гидролиза по сравнению с исходной целлюлозой (таблица 3.3). Показатели снижения составили у МКЦ из соломы пшеницы и листьев ананаса – на 8 %, а у хлопкового линта и костры технической конопли совпадают и составляют по 6 %. Наиболее высокий процент белизны прослеживается у МКЦ их хлопкового линта, более желтый оттенок имеет МКЦ из листьев ананаса, поскольку исходная целлюлоза содержит больше лигнина по сравнению с хлопковым линтом.

По мнению С.Д. Пименева [61], потемнение обусловлено деструкцией образующихся при гидролизе сахаров с последующим образованием

окрашенных продуктов. Состав и свойства этих продуктов зависят от способа гидролиза, температуры, концентрации кислоты и времени проведения процесса. Как утверждают А.И. Сизов, С.Д. Пименев, А.Д. Строителява, в среднем белизна целлюлозы после гидролиза уменьшается на 20 – 50 % по сравнению с исходной [156, 157].

### 3.3.3 Насыпная плотность

Насыпная плотность – это показатель отношения массы к занимаемому объему свободно насыпанного материала, отражающий степень его измельчения.

Высокие значения насыпной плотности свидетельствуют о более тонком, однородном помоле частиц МКЦ и высоких показателях внешней удельной поверхности, что позволяет создавать однородные композиции и усиливать способность связывать жидкости и улучшать физико-химические свойства готовых изделий. Продукт с оптимальной насыпной плотностью демонстрирует хорошую сыпучесть и смешиваемость, минимизируя вероятность образования комков и расслоения смесей.

Ю.В. Мартакова утверждает, что насыпная плотность зависит от формы и размеров отдельных частиц (фракционного состава), плотности, влажности, шероховатости [90, 106] и варьируется в зависимости от исходного материала и методов обработки [158].

Проанализировав полученные результаты (см. таблицу 3.3), можно сказать, что:

- с изменением технологических параметров химической обработки на более «жесткие», количественные значения насыпной плотности увеличиваются независимо от вида сырья;

- наиболее высокие значения насыпной плотности прослеживаются у хлопкового линта и варьируются при степени помола 15 °ШР в диапазоне 0,383 – 0,405 кг/м<sup>3</sup>, при 85 °ШР – 0,610 – 0,622 кг/м<sup>3</sup>;

- наименьшее значение насыпной плотности наблюдается у МКЦ из

Таблица 3.3 – Параметры МКЦ из облагороженной целлюлозы

Технологические параметры химической обработки (концентрация кислоты, температура, продолжительность гидролиза)	Показатель											
	15 °ШР				50 °ШР				85 °ШР			
	Б	НП	СП	СК	Б	НП	СП	СК	Б	НП	СП	СК
	Листья ананаса											
43,75 кг/м <sup>3</sup> , 80 °С, 50 мин	83,6	0,241	310	61,4	82,9	0,286	230	64,4	80,6	0,308	155	72,9
72,92 кг/м <sup>3</sup> , 100 °С, 80 мин	78,2	0,264	234	70,1	77,6	0,293	136	72,7	77,0	0,318	119	76,1
	Солома пшеницы											
43,75 кг/м <sup>3</sup> , 80 °С, 50 мин	84,3	0,338	400	61,9	83,8	0,380	212	65,0	81,1	0,408	138	73,7
72,92 кг/м <sup>3</sup> , 100 °С, 80 мин	78,6	0,356	213	70,3	78,1	0,391	127	73,2	77,4	0,425	107	77,0
	Хлопковый линт											
43,75 кг/м <sup>3</sup> , 80 °С, 30 мин	91,1	0,383	285	68,0	88,9	0,514	144	74,1	88,1	0,610	119	78,8
72,92 кг/м <sup>3</sup> , 100 °С, 70 мин	87,8	0,405	132	74,5	86,7	0,588	108	78,5	85,5	0,622	98	80,0
	Костра технической конопли*											
54,69 кг/м <sup>3</sup> , 80 °С, 60 мин	81,3	0,294	337	63,0	80,8	0,344	179	65,0	80,3	0,364	115	72,0
91,15 кг/м <sup>3</sup> , 100 °С, 120 мин	77,4	0,315	109	72,0	77,0	0,358	95	75,0	76,6	0,371	84	78,0
Примечание: Б – белизна, %; НП – насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> ; СП – степень полимеризации.; СК – степень кристалличности, %.												
*-Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения												

листьев ананаса и составляет при 15 °ШР – 0,241 – 0,264 кг/м<sup>3</sup>, при 85 °ШР – 0,308 – 0,318 кг/м<sup>3</sup>.

– с ростом степени помола с 15 до 85 °ШР значения насыпной плотности увеличивается у МКЦ из листьев ананаса на 24 %, из соломы пшеницы – 20 %, что близко к значениям костры технической конопли (21 %), в то время как у хлопкового линта значения НП повышаются на 37 %.

Тенденция увеличения значений насыпной плотности для каждого из видов сырья с повышением степени помола по шкале Шоппер-Риглера объясняется за счет содержания большего количества доли мелкой фракции и согласуется с экспериментальными данными по фракционному составу, представленными в следующем пункте.

#### 3.3.4 Фракционный состав МКЦ

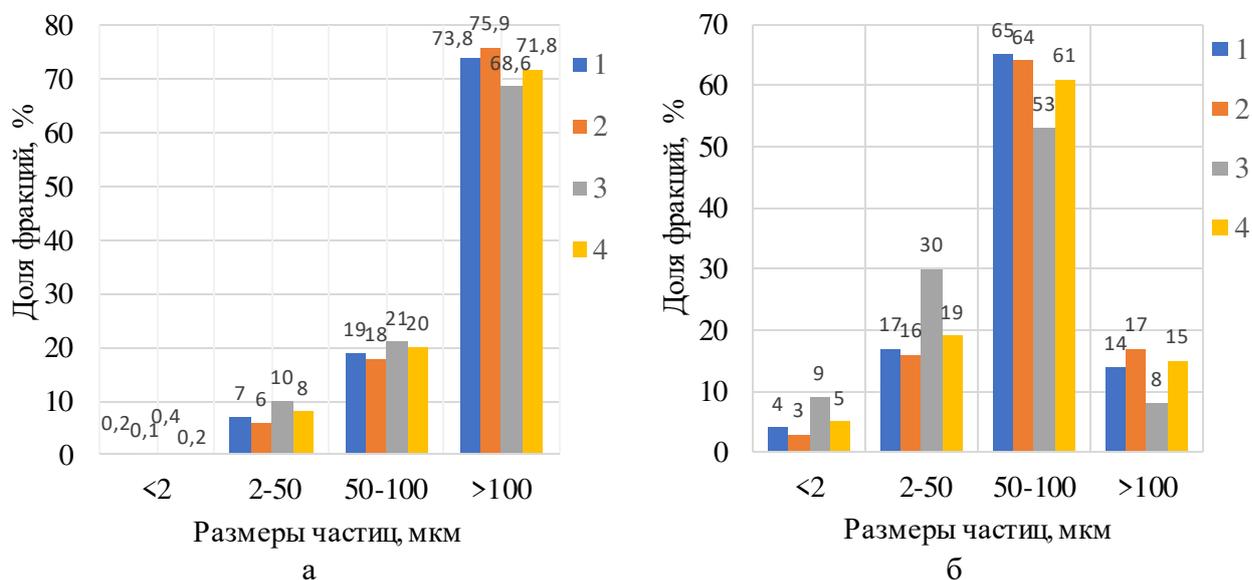
Фракционный (гранулометрический) состав МКЦ характеризуется распределением частиц по размерам. Это оказывает влияние на физические свойства и область применения МКЦ. Гранулометрический состав существенно зависит от удельной поверхности частиц и возможностью вступать в реакцию с различными композитами. Также, А.А. Сарымсаков, И.В. Тышкунова утверждают [159, 160], что снижение размеров частиц МКЦ повышает их показатели степени набухания и водоудержания.

Сравнительный анализ гранулометрического состава частиц МКЦ представлен в таблице 3.3 и на рисунке 3.15.

Из полученных результатов видно, что фракция с размерами частиц 50 – 100 мкм является преобладающей при 85 °ШР в сравнении с 15 °ШР в (3,4±0,1) раза у МКЦ из листьев ананаса и соломы пшеницы, также как и у костры технической конопли, а у хлопкового линта – в 2,5, в то время как до размола (при 15 °ШР), преобладающей фракцией является более 100 мкм и составляет от общего количества частиц 68 – 76 %.

Наименьшее количество фракции с размером менее 2 мкм содержится у МКЦ из соломы пшеницы и составляет 0,1 и 3 % при 15 и 85 °ШР соответственно, наибольшее количество фракции <2 содержится в образце

МКЦ из хлопкового линта при степени помола 15 °ШР – 0,4 % и при степени помола 85 °ШР – 9 %.



а – 15 °ШР, б – 85 °ШР; 1 – МКЦ из листьев ананаса, 2 – МКЦ из соломы пшеницы, 3 – МКЦ из хлопкового линта, 4 – МКЦ из костры технической конопли\*

\*Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения

Рисунок 3.15 – Фракционный состав по размерам МКЦ

Следовательно, размол волокнистой массы перед проведением процесса гидролиза обеспечивает снижение размеров частиц МКЦ примерно в 3 раза.

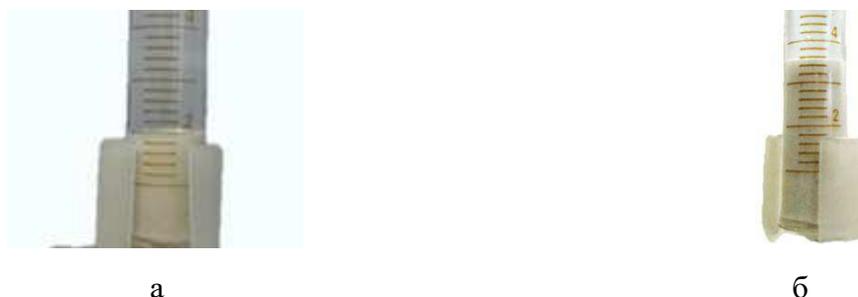
### 3.3.5 Степень набухания

Сорбционная способность МКЦ – это свойство поглощать и удерживать различные вещества, такие как газы, жидкости или пары. Она определяется количеством вещества, которое может поглотить МКЦ на единицу своей массы или объёма [161].

Г.А. Петропавловский, Н.Е. Котельникова, С.А. Аутлов считают [89, 162], что высокоразвитая активная поверхность МКЦ оказывает значительное влияние на количественные значения сорбционной способности и определяется дисперсностью ее частиц, микропористостью и непосредственно не связана со степенью кристалличности и степенью полимеризации. По мнению автора

[113], при контакте с водой удельная поверхность МКЦ увеличивается в десятки раз за счет гомогенности МКЦ.

В работе степень набухания определяли визуально по изменению объема 1 г МКЦ в 15 см<sup>3</sup> воды в градуированном стеклянном цилиндре. Исследования по взаимодействию МКЦ с водой показал, что предгидролизный размол оказывает значительное влияние на степень набухания МКЦ. Так, у МКЦ из листьев ананаса и соломы пшеницы (рисунок 3.16) набухаемость после размола (85 °ШР) увеличилась в 2 и 1,8 раз соответственно, в то время как у хлопкового линта в 3 раза.



а – 15 °ШР; б – 85 °ШР

Рисунок 3.16 – Степень набухания МКЦ из соломы пшеницы

Согласно ТУ 9199-005-12043303-95 «Целлюлоза микрокристаллическая порошковая» МКЦ должна иметь вид порошка со степенью полимеризации не более 300 и сорбционной емкостью не менее 10 мг I<sub>2</sub>/г.

В исследованиях Ф.Х. Хакимовой показано [106], что сорбционная способность МКЦ зависит от способа получения, концентрации деструктирующего агента и среды (водной, спиртовой, органических растворителей), а также от степени полимеризации, которая определяется по сорбции различных красителей и йода.

В работе была определена сорбционная способность по йоду у МКЦ из отходов растительного происхождения. В результате выявлено, что с увеличением степени помола по шкале Шоппер-Риглера и более «жестких» технологических параметрах сорбционная способность снижается, так у МКЦ

из листьев ананаса сорбционная способность уменьшается с 37 до 25 I<sub>2</sub>/г, соломы пшеницы с 38 до 29 I<sub>2</sub>/г, хлопкового линта с 31 до 19 I<sub>2</sub>/г. Снижение сорбционной способности по йоду у МКЦ объясняется повышением ее степени кристалличности и удельной поверхности частиц. В процессе гидролиза в начальный период одновременно с резким снижением степени полимеризации сорбционная способность целлюлозы значительно возрастает вследствие перехода в раствор аморфной части, что приводит к увеличению размера пор и доступной поверхности для йода. При более полном растворении аморфной части ухудшаются условия проникновения йода внутрь волокна, что приводит к снижению сорбционной способности.

МКЦ способна существовать как в виде порошка, так и в форме гелеобразных дисперсий, что свидетельствует о её способности находиться в различных состояниях и определяет широкий спектр сфер применения. Далее в работе будет рассмотрено растворение МКЦ, полученной из отходов растительного происхождения, с целью получения гидрогелей.

### **3.4 Получение гидрогелей из МКЦ**

Гидрогели представляют собой трехмерную полимерную сетку, сшитую физическим или химическим способом. Сетка способна набухать при поглощении большого количества воды и удерживать ее. В качестве материала, образующего гидрогель, используются синтетические или природные полимеры, обладающие биосовместимостью. Высокая способность удерживать воду и взаимосвязанная трехмерная сеть имитируют внеклеточный матрикс [163].

В настоящее время гидрогели широко используются в биомедицине, различных фармацевтических продуктах, в качестве загустителей и стабилизаторов в пищевых продуктах и косметических препаратах. Другие существующие и потенциальные области применения целлюлозных гелевых материалов включают барьерные пленки, антимикробные и прозрачные пленки,

гибкие дисплеи, армирующие наполнители для полимеров, волокна и текстиль, шаблоны для электронных компонентов, разделительные мембраны, аккумуляторы, суперконденсаторы и прочее [164, 165].

Многочисленные исследования по синтезу гидрогелей на основе целлюлозы развиваются в трех основных направлениях [89]:

- получение гидрогелей из растворов производных целлюлозы (карбоксиметилцеллюлозы, оксиэтил- и оксипропилцеллюлозы, метилцеллюлозы или композитов этих эфиров с другими природными или синтетическими полимерами).

- синтез гидрогелей на основе микрокристаллической, нано- или микрофибриллярной целлюлозы, которую подвергают гомогенизации с помощью механических или ультразвуковых воздействий в различных растворяющих и нерастворяющих средах.

- прямое растворение немодифицированной целлюлозы в различных растворяющих системах и формовании из растворов гидрогелей методами осаждения, отливки и другими способами.

Наиболее часто целлюлозные гидрогели получают добавлением воды к растворам целлюлозы, растворитель вымывается из целлюлозного материала и остается гидрогель, состоящий из целлюлозы и воды. Таким способом авторами были получены гидрогели из целлюлозы, растворенной в системах: NaOH/вода, [166], NaOH/мочевина/вода [167], и ДМАА/LiCl [168].

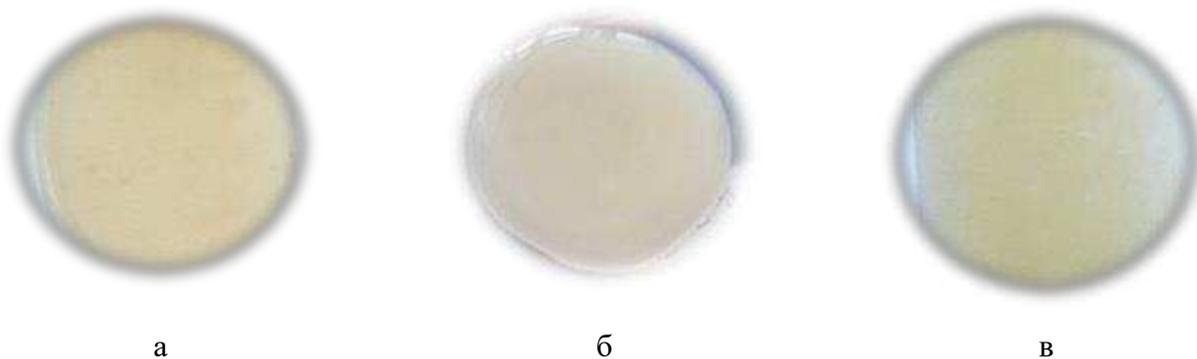
В работе растворение МКЦ проводили в системе ДМАА/LiCl [169]. При получении гидрогелей использовалась МКЦ из соломы пшеницы, хлопкового линта и листьев ананаса.

Растворение в данной системе может быть проведено при атмосферном давлении и невысокой температуре и является одним из наиболее популярных способов формирования гидрогелей. Получение гидрогелей проводилось без предварительной активации образцов МКЦ в растворе ДМАА по методике, представленной в разделе 2.2.4 и осуществлялось в следующие весовом

соотношении МКЦ:ДМАА: 15 °ШР – 1:15; 30 °ШР – 1:12; 50 °ШР – 1:10; 85 °ШР – 1:8.

Результаты показали, что количественные значения продолжительности растворения МКЦ практически не отличаются: МКЦ из листьев ананаса при степени помола 15 °ШР потребовалось (12±0,5) мин, при 85 °ШР – (10±0,5) мин, из соломы пшеницы 11 и 9 мин, хлопкового линта 8 и 6 мин соответственно. Как видно из данных, с увеличением степени помола по шкале Шоппер-Риглера продолжительность растворения образцов МКЦ снижается, это связано со снижением степени полимеризации и увеличением удельной поверхности частиц, что и повышает способность МКЦ к растворению.

Визуализация полученных гидрогелей в набухшем состоянии представлена на рисунке 3.17.

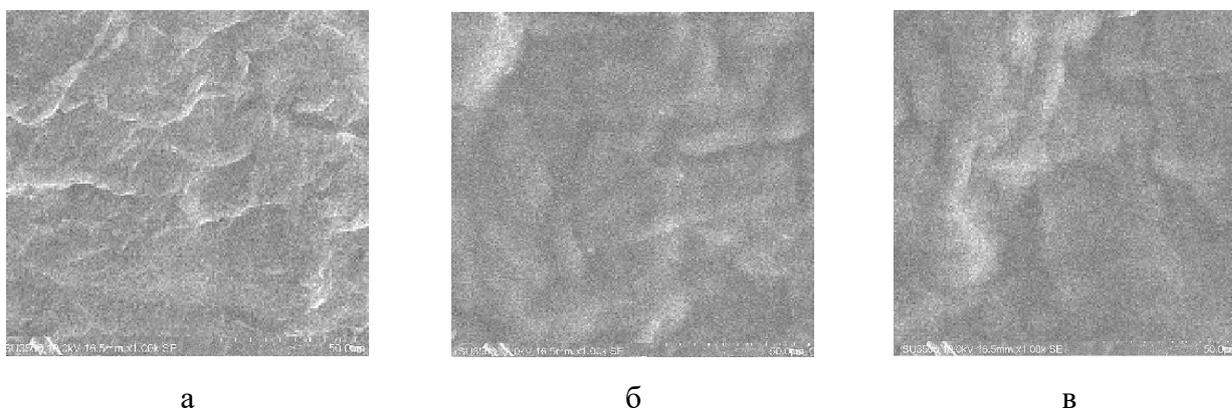


а – солома пшеницы; б – хлопковый линт; в – листья ананаса

Рисунок 3.17 – Гидрогели в набухшем состоянии

Полученный гель из МКЦ хлопкового линта (см. рисунок 3.17б) является полупрозрачным и почти белым, гель из МКЦ соломы пшеницы заметно мутнее хлопкового линта и окрашен в светло-коричневый цвет (см. рисунок 3.17а), гель из МКЦ листьев ананаса также имеют мутноватый характер и окрашены в желто-коричневый цвет (см. рисунок 3.17в). Это связано с остаточным содержанием примесей в МКЦ, которые могут участвовать в процессе полимеризации, придавая гидрогелям более тёмный оттенок.

Морфологию гидрогеля визуализировали с помощью микроскопа SU3500 и представлена на рисунке 3.18.



1 – гидрогель из МКЦ листьев ананаса; 2 – гидрогель из МКЦ соломы пшеницы;  
3 – гидрогель из МКЦ хлопкового линта

Рисунок 3.18 – Снимки электронной микроскопии гидрогелей

На изображениях, полученных с помощью микроскопа видно, что все гидрогели имеют однородный характер, неровную поверхность и структуру. Неровная поверхность создает многослойную морфологию гидрогеля, и, таким образом, между слоями видны поры. Эти поры улучшают водопоглощение гидрогелей, позволяя воде проникать внутрь геля [170].

Наибольшее количество пор имеет гидрогель из МКЦ листьев ананаса (см. рисунок 3.18а), следовательно у данных гелей будет большее водопоглощение, при этом меньшее содержание пор прослеживается у гелей из МКЦ соломы пшеницы и хлопкового линта (см. рисунок 3.18б,в). Это связано с различными условиями, продолжительностью гелеобразования и морфологическим строением образцов.

В таблице 3.4 представлены физико-химические показатели гидрогеля.

Анализ результатов таблицы 3.4 показал:

– значения разрывной длины у гидрогеля из костры технической конопли являются наибольшими и составляют при степени помола 15 °ШР – 3,93 км, при 85 °ШР – 17,39 км. Наименьшие значения наблюдается у гидрогеля из хлопкового линта: 2,17 и 9,86 км соответственно;

– с увеличением степени помола по шкале Шоппер-Риглера увеличивается водоудерживающая способность гидрогелей из костры технической конопли, листьев ананаса и соломы пшеницы в 1,7 раз, из хлопкового линта в 1,5 раза;

– растворимость образцов МКЦ составляет не менее 99,60 % независимо от вида сырья.

Таблица 3.4 – Физико-химические показатели гидрогелей

Степень помола, °ШР	Разрывная длина, км	Пористость, %	Процент гелирования, %	Растворимость образцов, %	Водоудерживающая способность, %
Гидрогель из раствора МКЦ целлюлозы (солома пшеницы)					
15	3,81	88,13	52,6	99,61	385
85	11,76	90,22	89,4	99,90	669
Гидрогель из раствора МКЦ целлюлозы (листья ананаса)					
15	3,89	87,54	53,0	99,60	397
85	13,53	91,41	90,1	99,89	700
Гидрогель из раствора МКЦ целлюлозы (хлопковый линт)					
15	2,17	86,54	54,2	99,66	360
80	9,86	89,12	90,6	99,89	584
Гидрогель из раствора МКЦ целлюлозы (костра технической конопли)*					
15	3,93	87,84	59,21	99,64	404
85	17,39	92,56	93,5	99,92	710
*-Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими отходами растительного происхождения					

Количественные значения физико-химических свойств гидрогелей, полученных из различных МКЦ отличаются, но не значительно. По мнению авторов [170] это свидетельствует о том, что именно надмолекулярная структура и морфология волокон оказывают наибольшее влияние на способность к образованию гидрогелей.

Влияние добавки гидрогеля на качество готово продукта в работе показано на примере образцов бумажных отливок в пункте 3.4.1.

3.4.1 Физико-механические характеристики бумажных композиций с гидрогелями из микрокристаллической целлюлозы

Физико-механические показатели бумажных отливок позволяют оценить прочностные свойства бумаги, а также помогают прогнозировать свойства бумажно-картонных материалов. Механическую прочность бумажных отливок при добавлении гидрогеля в композицию волокнистой массы с разным процентным соотношением оценивали по следующим показателям: разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию.

Разрывная длина – это условный показатель, который выражает длину полоски бумаги, при которой она подвергается разрыву под влиянием силы собственной тяжести, будучи подвешена за один конец (согласно ГОСТ ИСО 1924-1-96 Бумага и картон. Определение прочности при растяжении).

Определение сопротивления продавливанию заключается в создании плавно нарастающего гидравлического давления, действующего через эластичную диафрагму в форме круга на образец, помещённый поверх диафрагмы, до полного разрыва образца. Величина сопротивления продавливанию зависит от длины волокон и силы межволоконных связей.

Среди показателей, характеризующих механическую прочность бумаги, сопротивление раздиранию также имеет немаловажное значение. В практических условиях применения разных видов бумаги обрывы бумажного полотна в значительной степени определяются величиной показателей сопротивления раздиранию, характеризующегося силой, вызывающей у полученного надрыва кромки дальнейший разрыв до определенной его длины [171]. Сопротивление бумаги разрыву в большей степени зависит от прочности волокон, межволоконных сил связей и увеличивается пропорционально плотности бумаги.

Для анализа влияния гидрогелей на физико-механические характеристики формировались бумажные отливки на листоотливном аппарате с добавлением

гидрогеля из МКЦ соломы пшеницы от 3 до 5 масс. % от массы композита. Полученные результаты представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Физико-механические характеристики бумажных отливок с добавлением гидрогеля

Степень помола, ШР	Разрывная длина, км	Сопротивление	
		продавливанию, кПа	раздиранию, гс
солома пшеницы, 5%			
15	1,2	80	7
40	5,7	255	40
40 ГГ	6,6	303	66
солома пшеницы, 3%			
40 ГГ	6,1	279	59
показатели ГОСТ			
А	5,3	-	-
Б	-	270	-
ДГ	-	200	-
Примечание: ГГ – добавление гидрогеля в бумажную отливку; А, Б – показатели ГОСТ 8273-75 Бумага оберточная; ДГ – ГОСТ 8828-89 Бумага-основа и бумага двухслойная водонепроницаемая упаковочная.			

Анализ экспериментальных данных показал, что с увеличением степени помола по шкале Шоппер-Риглера и процентного содержания гидрогеля, количественные показатели степени продавливания, раздирания и разрывной длины с добавлением и без добавления гидрогеля схожи и в среднем отличаются на 15 %. Введение добавки в виде гидрогеля позволяет повысить физико-механические характеристики бумажных отливок до уровня, соответствующего требованиям для марок А, Б и ДГ.

Высокие количественные значения физико-механических показателей бумажных отливок были получены из волокнистой массы при добавлении 5 % гидрогеля. Это можно объяснить тем, что введение в бумажную массу 5 % геля из МКЦ с дальнейшим прессованием и сушкой способствует увеличению

содержания ОН-групп, способных к образованию дополнительных водородных связей. Это в свою очередь, придает повышенную прочность волокнистому слою [169].

Полученные бумажные изделия могут использоваться для получения бумаги-основы и двухслойных водонепроницаемых упаковочных бумаг, предназначенных для упаковывания промышленной продукции, защиты ее от воздействия влаги и в качестве оберточной бумаги. При добавлении свыше 5 % геля прочностные показатели не увеличивались.

### **3.5 Добавление микрокристаллической целлюлозы в пищевую продукцию**

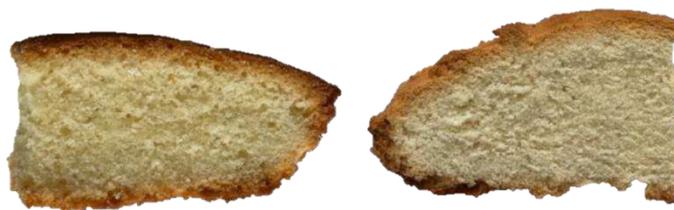
МКЦ широко используется в пищевой промышленности благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Она производится путем частичного гидролиза растительного сырья и обладает рядом преимуществ перед традиционными наполнителями и стабилизаторами.

Введение МКЦ в пищевые продукты позволяет значительно улучшить структуру продукта, насытить его пищевыми волокнами и увеличить срок хранения. МКЦ активно используется в производстве кондитерских изделий, хлебобулочных продуктов, молочных десертов, мясных полуфабрикатов и других категорий товаров массового потребления.

Для оценки влияния МКЦ на органолептические и качественные свойства мучных кондитерских изделий, был разработан рецепт теста для кексов [172] с частичной заменой пшеничной муки МКЦ из соломы пшеницы. Полученные кексы по традиционному способу и с добавлением в состав теста МКЦ представлены на рисунке 3.19.

Изделия, приготовленные по предложенному способу (см. рисунок 3.19б), имеют приятный вкус и запах, равномерный цвет в изломе за счет применения в рецептуре клетчатки. Поскольку МКЦ (содержит до 96 % клетчатки) служит универсальным источником пищевых волокон, включение ее в состав теста

дает возможность получить изделия более мягкой структуры, снизить их калорийность, способствует гидратированию значительной части свободной влаги, присутствующей в тесте, без снижения органолептических и других качеств мучных кондитерских изделий.



а

б

а – кекс по традиционному способу; б – кекс с добавлением в состав теста МКЦ

Рисунок 3.19 – Образцы кексов

В таблице 3.6 приведены качественные показатели мучных кондитерских изделий в рецептуре теста кексов, полученных по традиционному способу и с добавлением в состав теста МКЦ.

Таблица 3.6 – Характеристика качественных показателей мучных кондитерских изделий вида кексов

Наименование показателей	По традиционному способу [173]	По предлагаемому способу (с добавлением в состав теста МКЦ)
1	2	3
Внешний вид	Неподгорелая. Поверхность кексов с наличием небольших трещин и разрывов. Сверху посыпана сахарной пудрой. Хорошо пропеченный, без закала и следов непромеса. С не совсем развитой пористостью.	Неподгорелая. Поверхность кексов без трещин. Сверху посыпана сахарной пудрой. В изломе хорошо пропеченный, без закала и следов непромеса. С равномерной пористостью. Более объемный в размерах
Оценка, балл	4	5
Цвет	Коричневый	Светло коричневый

1	2	3
Оценка, балл	5	5
Запах	Сладковатый приятный запах	Сладковатый приятный запах
Оценка, балл	5	5
Консистенция	Тугая консистенция	Мягкая, немного рыхлая (песочная) консистенция
Оценка, балл	3,8	5
Вкус	Без посторонних привкусов	Без посторонних привкусов
Оценка, балл	4	5
Итого, баллов	21,8	25,0

Анализ полученных результатов показал, что при введении МКЦ в состав теста улучшился товарный вид и консистенция готового продукта, вкусовые достоинства и аромат, свойственные продукции, стали более выражены счет применения в рецептуре клетчатки.

Частичная замена пшеничной муки на новый компонент, позволяет снизить калорийность мучного кондитерского изделия вида кексов, способствует гидратированию значительной части свободной влаги, присутствующей в готовом продукте, увеличивая срок их хранения, повышает пищевую ценность продукта за счет обогащения состава теста пищевыми волокнами. В таблице 3.7 представлена пищевая и энергетическая ценность продукта.

Таблица 3.7 – Пищевая и энергетическая ценность продукта

Наименование показателя	Содержание основных пищевых веществ в 100 г кекса	
	Контрольный образец (кекс столичный)	Пример с добавлением МКЦ
1	2	3
Белки, г	5,8	5,59
Жиры, г	19,9	14,53
Углеводы, г	56,2	48,37

1	2	3
Пищевые волокна, г	-	1,1
Энергетическая ценность, ккал	427	341,21

Анализ таблицы 3.7 показал, что энергетическая ценность снижается на 85,79 ккал, и продукт обогащается пищевыми волокнами. Это обусловлено введением МКЦ, которая является пищевыми волокнами и не обладает энергетической ценностью.

### **Выводы к третьей главе**

По результатам экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Определены условия варки отходов растительного происхождения: жидкостный модуль – 4,5; начальная температура варки – 100 °С, продолжительность – 45 мин, максимальная температура – 160 °С, продолжительность – 75 мин, степень сульфидности варочного раствора – 18 %. Солома пшеницы при варке даёт более высокий выход целлюлозы (41 %), чем листья ананаса и костра технической конопли, для которых показатель составляет  $(37 \pm 3)$  %.

2. В процессе размола от 15 до 85 °ШР установлено различие в поведении целлюлозы из костры технической конопли по сравнению с иными видами растительного сырья. Так, снижение количественных значений длины волокна у костры (на 53 %) близки к показателю соломы пшеницы (55 %), но заметно превышают значения для листьев ананаса (42 %) и хлопкового линта (23 %).

Значения водоудерживающей способности целлюлозы из листьев ананаса и хлопкового линта увеличиваются сильнее – на  $(64 \pm 1)$  %, чем у костры технической конопли (57,2 %), тогда как у соломы пшеницы показатель меньше – 50 %.

3. В ходе регрессионного анализа экспериментальных данных было установлено:

– в процессе гидролиза целлюлозы наибольшее влияние на изменение величины СП и СК оказывает степень помола ( $X_4$ ) по шкале Шоппер-Риглера (независимо от вида сырья), наименьшее влияния на степень кристалличности МКЦ из листьев ананаса, соломы пшеницы, хлопкового линта оказывает температура ( $X_2$ ), на степень полимеризации МКЦ из соломы пшеницы и хлопкового линта – продолжительность гидролиза ( $X_3$ ), из листьев ананаса – температура ( $X_2$ ).

4. При получении МКЦ с предгидролизным размолотом волокнистой массы происходит:

– снижение степени полимеризации у МКЦ из соломы пшеницы в 3,7 раза, листьев ананас – 2,6 раза, хлопкового линта – 3 раза;

– повышение степени кристалличности независимо от вида сырья в 1,2 раза;

– повышение значений насыпной плотности материала, что объясняется фибрилляцией волокон и образованием мелких фракций. Наибольшие значения насыпной плотности наблюдаются у хлопкового линта при степени помола 85 °ШР – 0,622 кг/м<sup>3</sup>, наименьшая у МКЦ из листьев ананаса – 0,318 кг/м<sup>3</sup> при 85 °ШР.

– снижение размеров гранулометрического состава частиц МКЦ примерно в 3 раза;

– повышение количественных значений набухаемости: у МКЦ из листьев ананаса и соломы пшеницы набухаемость после размолота (85 °ШР) увеличилась в 2 и 1,8 раз соответственно, у хлопкового линта в 3 раза;

– снижение белизны по сравнению с исходной целлюлозой у МКЦ из соломы пшеницы и листьев ананаса на 8 %, у хлопкового линта на 6 %.

5. Из используемых видов сырья при получении МКЦ наилучшие результаты получены у хлопкового линта: белизна – 85,5 %; насыпная плотность – 0,622 кг/м<sup>3</sup>; СП – 98; СК – 80 %.

В результате гидролиза целлюлозы при заданных технологических параметрах: продолжительность (30 – 80 мин), степень помола (15 – 85 °ШР),

температура (80 – 100 °С), концентрация кислоты (43,75 – 72,92 кг/м<sup>3</sup>), получены образцы МКЦ из хлопкового линта для фармацевтической, пищевой и косметической отрасли, из соломы пшеницы и листьев ананаса для применения в химической и пищевой промышленности.

6. Показана возможность получения гидрогелей в системе ДМАА/LiCl из МКЦ отходов растительного происхождения. Установлено, что увеличение степени помола по шкале Шоппер-Риглера приводит к снижению гидромодуля раствора ДМАА/LiCl в 1,9 раз. Введение гидрогеля в композиционный материал обеспечивает прирост физико-механических характеристик на 5 %. При сравнительном анализе используемых видов сырья, гидрогель на основе МКЦ соломы пшеницы показал наилучшие физико-химические показатели.

7. Добавление МКЦ в тесто для мучных кондитерских изделий улучшает его качественные показатели за счет увеличения содержания пищевых волокон, снижения энергетической ценности продукта и гидратирования свободной влаги в готовом продукте.

## **ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Современное сельское хозяйство ежегодно производит огромное количество органических остатков, среди которых солома зерновых культур, ботва овощей, кукурузные стебли и прочие остатки урожая. Эти отходы зачастую остаются неиспользованными и, либо отправляются на свалки большим количеством, либо сжигаются, выбрасывая вредные вещества в атмосферу. Такой подход негативно сказывается на экологии.

Однако накопленные отходы представляют собой ценный ресурс, который можно эффективно применять в качестве возобновляемого материала для производства экологически чистых продуктов. Одним из перспективных направлений является использование растительных отходов для получения целлюлозы, которая широко применяется в бумажной промышленности, производстве строительных материалов, создании композитов и получении различных модификаций, таких как МКЦ.

Использование отходов растительного происхождения позволит не только снизить зависимость от древесины и уменьшить вырубку лесов, но и снизить себестоимость готовой продукции. На сегодняшний день это особо актуально, поскольку древесина - относятся к многолетним растениям, срок роста которых составляет десятки лет, поэтому создание новых лесных массивов требует значительных временных затрат и инвестиций. В результате многие регионы сталкиваются с серьёзной проблемой обезлесивания и деградации почвенного покрова. Кроме того, производство различной продукции из древесины включает сложный процесс заготовки (вырубки), транспортировки, очистки, сушки, распила и химической переработки, что влечет значительные финансовые потери.

Агропромышленный сектор же обладает рядом преимуществ перед использованием деловой древесины:

- сельскохозяйственные культуры быстро растут и каждый сезон обеспечивают новый урожай;
- большинство отходов сельского хозяйства легко собираются механизированным способом;
- широкая распространенность. Практически любые регионы обладают собственными источниками растительного сырья;
- производство целлюлозы из растительной биомассы сокращает выбросы углекислого газа и предотвращает деградацию почвы.

Исходя из средней цены на весь заготовительный процесс древесины (вырубка, обрезка сучьев, транспортировка, окаривание, рубка на щепу), для получения 1 т целлюлозы необходимо около 30...60 тыс. руб. [174], в то время как для сборки, упаковки и транспортировки, например, соломы пшеницы необходимо всего 5...7 тыс. руб. [175] (эти цифры достаточно условны и зависят от множества факторов, таких как регион, специфика сырья и используемые технологии). Следовательно, общая экономия готовой продукции формируется из основных заготовительных и материальных затрат.

В таблице 4.1 приведен расчет материальных затрат на производство 1 т МКЦ из соломы пшеницы с включение предгидролизного размола (85 °ШР) и без размола (15 °ШР). В таблице 4.2 приведен расчет материальных затрат на производство 1 т МКЦ из деловой лиственничной древесины при концентрации 91,15 кг/м<sup>3</sup> (традиционный способ).

Таблица 4.1 – Расчет материальных затрат при получении МКЦ из соломы пшеницы

Наименование сырья	Параметры гидролиза		Цена, руб.	Стоимость, руб. при параметрах гидролиза	
	15 °ШР, 100 С, 120 мин, 2,5N	85 °ШР, 80 С, 60 мин, 1,5N		15 °ШР, 100 С, 120 мин, 2,5N	85 °ШР, 80 С, 60 мин, 1,5N
1	2	3	4	5	6
Солома пшеницы, т	2,55	2,70	1000	2550	2700

Окончание таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6
Сульфатная варка					
Белый шелок, акт. ед. Na <sub>2</sub> O, кг/т в.с.ц.	290	290	4 530,00	1 313,7	1 313,7
Тепловая энергия на варочный отдел, Гкал/т	0,38	0,38	935,00	355,30	355,30
Электрическая энергия на варочный отдел, кВт.ч/т	90,00	40,00	6,50	585,00	260,00
Кислородно-щелочная делигнификация					
Сульфат магния, кг/т а.с.ц.	1,70	1,70	21 000,00	35,70	35,70
Кислород, кг/т а.с.ц.	19,00	19,00	12 000,00	228,00	228,00
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	23,00	23,00	36 464,00	838,67	838,67
Тепловая энергия на КЩД, Гкал/т	0,81	0,81	935,00	757,35	757,35
Электрическая энергия на КЩД, кВт.ч/т	12,00	12,00	6,50	66,00	66,00
Отбелка и облагораживание					
Диоксид хлора, кг/т а.с.ц.	8,50	8,50	120280,00	1 022,38	1 022,38
Пероксид водорода (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), кг/т а.с.ц.	5,00	5,00	55 660,00	278,30	278,30
Гидроксид натрия (NaOH), кг/т а.с.ц.	9,00	9,00	36 464,00	328,18	328,18
Кислород на ЩОП, кг/т а.с.ц.	5,00	5,00	12 000,00	60,00	60,00
Серная кислота, кг/т а.с.ц.	3,00	3,00	30 000,00	90,00	90,00
Тепловая энергия на отбелку, Гкал/т	0,20	0,20	935,00	187,00	187,00
Электрическая энергия на отбелку, кВт.ч/т	62,00	62,00	6,5	403,00	403,00
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	670	670	36 464,00	24 428,2	24 428,20
Свежая вода (варка + отбелка), м <sup>3</sup> /т	40	40	19	760,00	760,00
Размол целлюлозы					
Свежая вода, м <sup>3</sup> /т	-	50	19,00	-	950,00
Электроэнергия, кВт.ч/т	-	5	6,5	-	32,50
Гидролиз целлюлозы					
Соляная кислота, кг/т а.с.ц.	630	425	22 000	13 860	9 350,00
Свежая вода, м <sup>3</sup> /т	25,00	15,00	19,00	475,00	285,00
Электроэнергия, кВт.ч/т	30	15	6,50	195,00	97,50
Итого				48 876,78	44 886,78

Таблица 4.2 – Расчет материальных затрат при получении МКЦ из деловой лиственничной древесины

Наименование сырья	Объем	Цена, руб.	Стоимость, руб.
1	2	3	4
Деловая древесина, пл. м <sup>3</sup> /т в.с.ц.	4,57	2 000,00	9 140,00
Сульфатная варка			
Белый щелок, акт. ед. Na <sub>2</sub> O, кг/т в.с.ц.	332,00	4 530,00	1 503,96
Пар 1 пл. м <sup>3</sup> балансов, Гкал/пл. м <sup>3</sup>	0,002	935,00	8,55
Электроэнергия на 1 пл. м <sup>3</sup> баланса, кВт·ч/пл. м <sup>3</sup>	7,30	6,50	1 084,23
Тепловая энергия на варочный отдел, Гкал/т	0,49	935,00	458,15
Электрическая энергия на варочный отдел, кВт·ч/т	100,00	6,50	3 250,00
Свежая вода, м <sup>3</sup> /т	25,00	19,00	475,00
Кислородно-щелочная делигнификация			
Сульфат магния, кг/т а.с.ц.	1,70	21 000,00	35,70
Кислород, кг/т а.с.ц.	19,00	12 000,00	228,00
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	30,00	36 464,00	1 093,92
Тепловая энергия на КЩД, Гкал/т	0,81	935,00	757,35
Электрическая энергия на КЩД, кВт·ч/т	12,00	6,50	66,00
Отбелка и облагораживание			
Диоксид хлора, кг/т а.с.ц.	14,00	120 280,00	1 683,92
Пероксида водорода, кг/т а.с.ц.	3,00	55 660,00	166,98
Гидроксид натрия на ЩОП, кг/т а.с.ц.	9,00	36 464,00	328,18
Кислород на ЩОП, кг/т а.с.ц.	5,00	12 000,00	60,00
Серная кислота на регулирование pH на Д <sub>0</sub> , кг/т а.с.ц.	3,00	30 000,00	90,00
Тепловая энергия на отбелку, Гкал/т	0,20	935,00	187,00
Электрическая энергия на отбелку, кВт·ч/т	62,00	6,50	403,00
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	670,00	36 464,00	24 430,88
Свежая вода, м <sup>3</sup> /т	25,00	19,00	475,00
Гидролиз целлюлозы			
Соляная кислота, кг/т а.с.ц.	825,00	22 000,	18 150,00
Свежая вода, м <sup>3</sup> /т	25,00	19,00	475,00
Электрическая энергия на гидролиз, кВт·ч/т	30,00	6,50	390,00
Итого			64 940,82

Определим величину экономии электроэнергии,  $\Delta \mathcal{E}$ , руб, при получении МКЦ из соломы пшеницы с включение предгидролизного размола

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_д - \mathcal{E}_б, \quad (4.1)$$

где  $\mathcal{E}_d$  – стоимость электроэнергии, затрачиваемой на получение МКЦ из деловой лиственничной древесины, руб.;

$\mathcal{E}_6$  – стоимость электроэнергии, затрачиваемой на получение МКЦ из соломы пшеницы, руб.

$$\Delta\mathcal{E} = 5193,23 - 859 = 4334,23 \text{ руб.}$$

Определим величину экономии тепловой энергии,  $\Delta T$ , руб., при получении МКЦ из соломы пшеницы с включение предгидролизного размола

$$\Delta T = T_d - T_6, \quad (4.2)$$

где  $T_d$  – стоимость тепловой энергии, затрачиваемой на получение МКЦ из деловой лиственничной древесины, руб.;

$T_6$  – стоимость тепловой энергии, затрачиваемой на получение МКЦ из соломы пшеницы, руб.

$$\Delta T = 1\,411,05 - 1\,299,65 = 111,4 \text{ руб.}$$

Определим величину экономии материальных затрат,  $\Delta M$ , руб., при получении МКЦ из соломы пшеницы с включение предгидролизного размола

$$\Delta M = M_d - M_6, \quad (4.3)$$

где  $M_d$  – материальные затраты на получение МКЦ из деловой лиственничной древесины, руб.;

$M_6$  – материальные затраты на получение МКЦ из соломы пшеницы, руб.

$$\Delta M = 56\,911,54 - 40\,733,13 = 16\,178,41 \text{ руб.}$$

Определим величину экономии заготовительных затрат,  $\Delta Z$ , руб., при получении МКЦ из соломы пшеницы с включение предгидролизного размола

$$\Delta Z = M_d - M_6, \quad (4.4)$$

где  $M_d$  – материальные затраты на получение МКЦ из деловой лиственничной древесины, руб.;

$M_6$  – материальные затраты на получение МКЦ из соломы пшеницы, руб.

$$\Delta Z = 40\,000 - 5\,000 = 35\,000 \text{ руб.}$$

Определим величину экономии затрат на воду,  $\Delta B$ , руб., при получении МКЦ из соломы пшеницы с включение предгидролизного размола

$$\Delta B = B_d - B_6, \quad (4.5)$$

где  $B_d$  – затраты на воду при получении МКЦ из деловой лиственничной древесины, руб.;

$B_6$  – затраты на воду при получении МКЦ из соломы пшеницы, руб.

$$\Delta B = 1\,425 - 1\,995 = -570 \text{ руб.}$$

Общая экономия,  $\Delta \mathcal{E}$ , руб., при получении МКЦ из соломы пшеницы составит

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E} + \Delta T + \Delta M + \Delta Z + \Delta B \quad (4.6)$$

$$\Delta \mathcal{E} = 4\,334,23 + 111,4 + 16\,178,41 + 35\,000 + (-570) = 55\,054,04 \text{ руб.}$$

Таким образом, материальные затраты на получение МКЦ из соломы пшеницы без включения предгидролизного размола на 1 т составила 48 876,78 руб., с включением – 44 886,78 руб. Общая экономия при получении МКЦ из соломы пшеницы в сравнении с деловой лиственничной древесиной на 1 т готовой продукции составила – 55 тыс. руб.

#### **Выводы к четвертой главе:**

Исходя из приведенных расчетов, использование отходов растительного происхождения позволит не только существенно снизить себестоимость продукта, но и повысить эффективность сельского хозяйства, сократить негативное воздействие на окружающую среду.

Снижение расходов ожидается за счет:

- использования отходов растительного происхождения в качестве сырья для производства МКЦ;
- включения предгидролизного размола в технологию получения МКЦ;
- снижения технологических параметров в процессе гидролиза.

Общая экономия при получении МКЦ из соломы пшеницы в сравнении с деловой лиственничной древесиной составляет 55 тыс. руб. на 1 т. Данные результаты подчеркивают экономическую целесообразность переработки отходов растительного происхождения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Отходы растительного происхождения, в числе которых солома пшеницы, хлопковый линт и листья ананаса могут выступать полноценным сырьем для получения МКЦ. Низкое содержание лигнина при высоком проценте целлюлозы способствует формированию требуемых свойств сырья для последующего выпуска качественного продукта.

2. Обоснован новый способ получения МКЦ из отходов растительного происхождения (соломы пшеницы, хлопкового линта, листьев ананаса) с включение предгидролизного размола, который позволяет сократить удельные расходы на химические реагенты в 1,5 раза и повысить качественные характеристики МКЦ.

Выявлено, что при выборе технологических режимов (концентрации кислоты, времени обработки, температуры) получения МКЦ исследователи зачастую не принимают во внимание вид используемого исходного сырья, особенности условий его произрастания и морфологические характеристики. Между тем, учет указанных факторов имеет значение для эффективности проведения технологического процесса и достижения необходимых характеристик готового продукта.

3. Исследовано влияние вида целлюлозы, полученной из отходов растительного происхождения на качественные характеристики МКЦ (степень полимеризации, степень кристалличности, насыпная плотность, фракционный состав). Установлено, что изменение степени помола волокнистой массы с 15 до 85 °ШР приводит к снижению степени полимеризации МКЦ из соломы пшеницы в 3,7 раза, листьев ананас – 2,6 раза, хлопкового линта – 3 раза, размеров гранулометрического состава частиц примерно в 3 раза, показателей белизны на 6 – 8 %, при этом повышаются степень кристалличности в 1,2 раза, значения набухаемости МКЦ в среднем в 2 раза, показатели насыпной

плотности у МКЦ из соломы пшеницы и листьев ананаса в среднем в 1,3 раза, у хлопкового линта – в 1,6 раза.

4. Установлено, что с увеличением степени помола по шкале Шоппер-Риглера повышаются функциональные свойства получаемых из неё гидрогелей в системе ДМАА/LiCl: механическая прочность в 3 раза, пористость на 5 %, способность к гелеобразованию, удержанию воды в 1,7 раза и открывает перспективы их применения в целлюлозно-бумажной и химической отраслях промышленности. Апробировано внедрение МКЦ в пищевую промышленность в качестве рецептурного компонента. Замена части муки на МКЦ обогащает кондитерские изделия клетчаткой и снижает их энергетическую ценность на 20 %.

5. Определена экономическая эффективность получения МКЦ из соломы пшеницы в сравнении с деловой листовичной древесиной, которая составила 55 тыс. руб. на 1 т готовой продукции. Снижение производственных затрат при производстве МКЦ достигается за счёт замены традиционного сырья на отходы растительного происхождения, включением стадии предгидролизного размола в технологию получения МКЦ и оптимизацией технологических параметров процесса гидролиза.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- а.с.с. – абсолютно сухое состояние;
- а.с.ц. - абсолютно сухая целлюлоза;
- ГГ – гидрогели;
- ДМАА – диметилацетамид;
- КЩД – кислородно-щелочная делигнификация;
- ЛМЦ – лигноцеллюлозный материал;
- МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза;
- НП – насыпная плотность;
- ПСП – предельная степень полимеризации;
- ПЦМ – порошковые целлюлозные материалы;
- РСВ – равновесное содержания воды;
- СК – степень кристалличности;
- СП – степень полимеризации;
- УРЭ – удельная электроэнергия;
- х.ч. – химически чистый;
- ЦБП – целлюлозно-бумажная промышленность;
- ч.д.а. – чистый для анализа (реактив);
- ЩОП – окислительное щелочение в присутствии пероксида водорода и кислорода.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Депутат, В.Г. Переработка сельскохозяйственных отходов и их вторичное использование / В.Г. Депутат // Материалы VIII Междунар. студенческой науч. конф. «Студенческий научный форум». – Москва: Российская академия естествознания, 2016. – Текст электронный. – URL: <https://scienceforum.ru/2016/article/2016028473?ysclid=mlovgbwe3n129993669>
2. Разработка биотехнологического комплекса переработки растительного сырья и отходов сельскохозяйственного производства / Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №2. – С.143-147.
3. Солома как перспективное сырье для биотехнологических производств : монография / Р. Т. Валеева, А. С. Понкратов, С. Г. Мухачев [и др.]. – Казань : КНИТУ, 2016. – 144 с.
4. Banerjee, R. Laccase mediated delignification of pineapple leaf waste: an ecofriendly sustainable attempt towards valorization / R. Banerjee, A.D. Chintagunta, S. Ray // BMC Chemistry. – 2019. – Т. 13(58). – 11 с.
5. Русакова, И.В. Изучение эффективности инокуляции соломы ячменя микробиологическими препаратами / И.В. Русакова, В.В. Московкин // Междунар. науч.-исследовательский журнал сельскохозяйственные науки. – 2015. – С.58-61.
6. Кабунина, И.В. Современная структура мирового рынка производства конопли / И.В. Кабунина // Международный сельскохозяйственный журнал. – 2021. – Т.64, №4 (382). – С.40-44.
7. Белопухова, Ю. Б. Российское коноплеводство / Ю.Б. Белопухова // Итоги трехлетки : третье Всерос. совещание коноплеводов. – Москва, 2019. – Текст электронный. – URL: <https://lenodel.ru/2019/12/27>
8. Аунг, Х.Т. Получение композиционных материалов на основе продуктов переработки рисовой шелухи : диссертация ... кандидата

технических наук : 05.17.11 / Х.Т Аунг // ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». – Москва, 2020. – 202 с.

9. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи / Л.А. Земнухова, А.Г. Егоров, Е.Д. Шкорина, Н.С. Василюк // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, 2004. – Том XLVIII, No 3. – с. 116-124.

10. Харина, М.В. Предобработка и ферментативный гидролиз лигноцеллюлозосодержащих отходов сельского хозяйства : диссертация ... кандидата технических наук : 03.01.06 / Харина Мария Владимировна // Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань, 2013. – 147 с.

11. Greenhouse gas emission mitigation potential of rice husks for the An Giang Province / TM Pham , Thao, Kiyo , Kurisu, Keisuke, Hanaki // VietNam : Biomass and Bioenergy, 2011. – Т. 35. – Р. 3656-3666.

12. Лотош, В.Е. Переработка отходов природопользования / Фундаментальные основы природопользования. Переработка отходов природопользования : учебник // В. Е. Лотош. – Екатеринбург : Полиграфист, 2007. – 503 с.

13. Патент № 1479455 А1, МПК С 08 В 15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: № 4151449/23-05 : заявл. 04.10.86 : опубл. 15.05.89 / В. М. Брыляков, Н.Х. Малахат, О. И. Шапавалов [и др.] ; заявитель Предприятие ПЯ В-8870.

14. Кушнир, Е. Ю Получение микрокристаллической целлюлозы непосредственно из древесины под воздействием микроволнового излучения / Е. Ю. Кушнир, С. А. Аутлов, Н. Г. Базарнова // Химия растительного сырья. – 2014. – №2. – С. 41-50.

15. Виды сырья для получения микрокристаллической целлюлозы / Л. В. Юртаева, Е. А. Слизикова, Е. Р. Колосова [и др.] // Решетневские чтения : материалы XXVII Междунар. науч.-практ. конф., посвященной памяти

генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева. – Красноярск : Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, 2023. – С. 868-870.

16. Способы получения порошковых целлюлозных материалов из однолетних растений / В. С. Овчинников, Е. А. Слизикова, К. А. Коваленко, В. И. Яровая // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с междунар. участием). – Красноярск : ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», 2023. – С. 241-243.

17. Патент № 2501810 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/00, С08В 15/02, D01F 2/00. Способ получения микроцеллюлозы : № 2012132736/05 : заявл. 31.07.2012 : опубл. 20.12.2013 / М. Н. Левин, М. И. Белозерских, А. М. Левина ; заявитель Закрытое акционерное общество «Инновационный центр «Бирюч» (ЗАО "ИЦ «Бирюч»).

18. Патент № 2178033 С1 Российская Федерация, МПК Д 21 С 1/04, С 08 В 15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2001107716/12 : заявл. 22.03.2001 : опубл. 10.01.2002 / Л. С. Кочева, А. П. Карманов, Л. И. Данилова, М.Ф. Попова ; заявитель Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

19. Suvachittanont, S. Optimization of microcrystalline cellulose production from corn cob for pharmaceutical industry investment / S. Suvachittanont, P. Ratanapan // J. Chem. Chem. Eng. – 2013. – No 7. – P. 1136-1141.

20. Использование отходов сельскохозяйственных культур в производстве микрокристаллической целлюлозы / М. А. Селянкин, М. М. Ромашева, Е. Ю. Демьянцева [и др.] // Химия и химическая технология: достижения и перспективы : материалы I междунар. VII Всерос конф., Кемерово, 27–29 ноября 2024 года. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2025. – С. 620.1-620.5.

21. Патент № 2155192 С1 Российская Федерация, МПК С08В15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: заявл. 04.08.1999 : опубл. 27.08.2000 / А.В. Тихомиров, Р.А. Буланов; заявитель ОАО «Нижегородский завод «Октябрь».
22. Получение микрокристаллической целлюлозы из отходов льнопроизводства / М И. Бармин, А Н. Гребенкин, А И. Бойко [и др] // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2004. – №3. – С. 156-158.
23. Экологический центр «Экосистема» : сайт. – URL: <https://ecosystema.ru/07referats/cultrast/135.htm?ysclid=m0i0bimqt9672085305>
24. Кочеткова, О.В. Формализация и анализ технологических процессов первичной переработки хлопка-сырца / О.В. Кочеткова, И.Ю. Подковыров // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. – 2018. – № 3. – С. 291-300.
25. Кадыров, Б.Г., Технология хлопкового линта, целлюлозы и бумаги / Б.Г. Кадыров, Ю.Т. Ташпулатов, М.Т. Примкулов // Ташкент: Фан. – 2005. – 290 с.
26. Шеромова, И.А. Текстильные материалы: получение, строение, свойства: учебное пособие. – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2006. – 220 с.
27. Никитков, В.А. Теория и практика подготовки текстильных материалов (из целлюлозных волокон) / В.А. Никитков. – Москва: Легпром-бытиздат, 1989. – 208 с.
28. Одинцова, О.И. Основы текстильного материаловедения: текст лекций / О.И. Одинцова, М. Н. Кротова, С.В. Смирнова // Иван. гос. хим. технол. универ. – Иваново, 2009. – 64 с.
29. Жихарев, А.П. Материаловедение в производстве легкой промышленности / А.П. Жихарев, Б.Я. Краснов [и др.] // – Москва: Издательский центр «Академия», 2004. – 448 с.
30. Кукин, И. Г. Текстильное материаловедение / И. Г. Кукин. – Москва : Издательство РосЗИТЛП, 1987. – 246 с.

31. Бузов, Б.А. Материаловедение в производстве изделий легкой промышленности (швейное производство) : учебник / Б. А. Бузов Н.Д. Алыменкова. – Москва: Академия, 2004. – 448 с.
32. Красина, И. В. Натуральные текстильные волокна и методы их модификации : учебное пособие / И. В. Красина. – Казань : КНИТУ, 2018.
33. Зражевская, М. В. Материаловедение в технологическом образовании : учебное пособие / М. В. Зражевская. – Чита : ЗабГУ, 2022. – 175 с.
34. Савельев, В. А. Яровая пшеница : монография / В. А. Савельев. – Курган : КГСХА им. Т.С. Мальцева, 2015. – 230 с.
35. Дорофеев, В.Ф. Анатомическое изучение стебля и листа пшеницы / В.Ф. Дорофеев, О.Д. Градчанинова // Тр. по прикл. бот., ген. и селекции (Растительные ресурсы): ВИР им. Н.И. Вавилова. Л., 1971. – Т. 44. Вып. 1. – С. 57-75.
36. Пыльнев, В.В. Изменение анатомического строения растений озимой пшеницы в результате селекции / В.В. Пыльнев, Б.Б. Батоев // Изв. ТСХА, 1993. – Вып. 1. – С. 31-39.
37. Лазаревич, С. В. Эволюция анатомического строения стебля пшеницы / С. В. Лазаревич. – Минск : БИТ «Хата», 1999. – 296 с.
38. Харина, М.В. Состав, структура и перспективы энергоресурсосберегающей переработки соломы злаковых культур / М.В. Харина, Л.М. Терехова, В.М. Емельянов // Вестник Казанского технологического университета, 2014. – №24. – С.168-173.
39. Hygrothermal performance of an experimental hemp-lime building / M. Lawrence, E. Fodde, K. Paine, P. Walker, // In: Key Engineering Materials. – Vol. 517, 2012. – p. 413-421.
40. Physical characterisation of hemp shiv: Cell wall structure and porosity / Y. Jiang, M.P. Ansell, J. Xiaodong [et al] // 2nd International Conference on Bio-Based Building Materials & 1st Conference on ecological valorisation of granular and fibrous materials: Clermont-Ferrand, France. – April 2017.

41. Himmel, M.E. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production / Science 2007. – p. 982-982.

42. Raven, P.H The Angiosperm Plant Body: Structure and Development / P.H. Raven, R.F. Evert, S.E. Eichhorn // In Biology of Plants. 7th edition. – New York, New York : W.H. Freeman and Company, Worth Publishers – 2007. – p. 510-527.

43. Хоссин, Д. Особенности анатомического строения стебля сортов яровой мягкой пшеницы разных лет селекции в Центральном регионе Нечерноземной зоны : автореферат дис. кандидата биологических наук : 06.01.05 / Московская сельскохозяйственная академия имени К. А. Тимирязева. – Москва, 2006. – 24 с.

44. Пыльнев, В.В. Закономерности эволюции озимой пшеницы в результате селекции : автореферат дис...доктора биологических наук : 06.01.05 / Московская сельскохозяйственная академия имени К. А. Тимирязева. – Москва, 1998. – 38 с.

45. Минич, И.Б. Биологические основы сельского хозяйства : учебное пособие. – Томск : ТГПУ, 2019 – Часть 1 : Лабораторные работы по растениеводству, 2019. – 242 с.

46. Влияние размола однолетних растительных полимеров на процесс получения мелкодисперсной целлюлозы / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Е. В. Каплев, Е. А. Слизикова // Хвойные бореальной зоны. – 2023. – Т. 41, № 4. – С. 361-368. – DOI 10.53374/1993-0135-2023-4-361-368.

47. Industrial hemp hurd processing for microcrystalline cellulose production and its usage as a filler in paper / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, E. V. Kaplyov, E.A. Slizikova [et al.] // BioResources. – 2024. – Vol. 19, No. 2. – P. 2811-2825. – DOI 10.15376/biores.19.2.2811-2825.

48. Засорина, Э. В. Практикум по дисциплинам: «Растениеводство», «Производство продукции растениеводства» : учебно-методическое пособие / Э. В. Засорина, Е. И. Комарицкая, И. В. Ишков. – Курск : Курский ГАУ, 2019. – 82 с.

49. Глухих, М. А. Технология хранения и переработки зерна и семян / М. А. Глухих. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург, 2024. – С. 97.

50. Дорофеев, В.В. Разработка и исследование технологии получения модифицированных лубяных волокон на базе ударно-волнового воздействия : диссертация ... кандидата технических наук в форме научного доклада : 05.19.02. – 2014.

51. Лигноцеллюлозные наполнители и методы их модификации / А.В. Горбачев, И.З. Файзуллин, С.И. Вольфсон, Ю.М. Казаков // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 8. – С. 148-157. – DOI 10.55421/1998-7072\_2022\_25\_8\_148

52. Петерс, Р.Х. Текстильная химия / Петерс Р.Х.: перевод с англ. Г.Е. Кричевского. – Москва: Легкая Индустрия, 1973. – 364 с.

53. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – Изд. 2-е, переработ. – Москва : Лесная промышленность, 1970. – 720 с.

54. Сушкова, В. И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества / В. И. Сушкова, Г. И. Воробьева. – Киров: ДеЛи принт, 2007. – 204 с.

55. Billa, E. Structural Variability of Lignins and Associated Phenolic Acids in Wheat Straw / E. Billa, B. Monties // Cellulose Chemistry and Technology. – 1995. – №29. – p. 305-314.

56. Свойства целлюлозы из мискантуса / В.В. Будаева, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин, О.С. Архипова // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 240-245.

57. Болтовский, В. С. Способы получения микрокристаллической целлюлозы / В. С. Болтовский // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2021. – № 1(241). – С. 40-50.

58. Способы получения микрокристаллической целлюлозы из однолетних растений / Л. В. Юртаева, Е. А. Слизикова, С. А. Пожаркова [и др.] // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения : сб. материалов по итогам XXX Всерос. науч.-практ. конф., Красноярск, 13–14 марта 2024 года. – Красноярск :

Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, 2024. – С. 232-236.

59. Slizikova, E. A. The use of annual plants for the production of microcrystalline cellulose / E. A. Slizikova // Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации : сб. XXIII Междунар. науч. конф. бакалавров, магистрантов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск : ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», 2024. – No. 23. – P. 272-274.

60. Vanhatalo, K. M. Effect of mild hydrolysis parameters on properties of MCC/ Kari M.Vanhatalo, Oli P.Dahl // BioResources, 9(3). – 2014. – Pp. 4729-4740.

61. Пименов, С.Д. Разработка технологии получения микрокристаллической целлюлозы газофазным гидролизом с использованием газо-воздушных смесей хлористого водорода: диссертация ... кандидата технических наук в форме научного доклада. – 2022.

62. Patent No 2978446 US, Int. A. C08J3/05. Level-off d.p. cellulose products: O. A. Battista, P. A. Smith. - No 636483A; assignee: Akzo Nobel UK PLC – 28.01.1957; Date of Patent: 04.04.1961.

63. Патент № 2312110 С1 Российская Федерация, МПК C08B 15/02, D21C 1/04. Способ получения микрокристаллической целлюлозы из соломы злаковых : № 2006126226/04 : заявл. 19.07.2006 : опубл. 10.12.2007 / Б. Н. Кузнецов, В. Г. Данилов, О. В. Яценкова, Е. Ф. Ибрагимова ; заявитель Институт химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН).

64. Получение микрокристаллической целлюлозы из рисовой шелухи / Н.Х. Нгия, Л.А. Зенитова, Д.Б. Просвирников, Р.Г. Сафин // Дерево-обрабатывающая промышленность. – 2019. – № 2. – С. 89-98.

65. Патент № 2147057С1 Российская Федерация, МПК D 21 C 1/04, C 08 B 15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: № 99117051/12: заявл. 04.08.1999 : опубл. 27.03.2000 / А.П. Карманов, Л.С. Кочева, А.А. Киселева; заявитель Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

66. Бармин, М. И., Получение микрокристаллической целлюлозы из отходов льнопроизводства / М. И. Бармин, А. Н. Гребенкин, А. И. Бойко [и др] // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, №3. – 2004.

67. Патент № 2141484 С1 Российская Федерация, МПК С 08 В 15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: заявл. 15.06.1998 : опубл. 20.11.1999 / Кузьмицкий Г.Э. Аликин В.Н., Попова Л.П., Федченко Н.Н., Чернышова С.В. ; заявитель Пермский завод им. С.М. Кирова.

68. Патент № 2684082 С1 Российская Федерация, МПК С08В15/00 D21С3/04 . Способ получения микрокристаллической целлюлозы: заявл. 11.04.2018 : опубл. 03.04.2019 / С.Н. Никольский, С.В. Стовбун, М.Г. Михалева [и др.] ; заявитель ООО «Национальная Исследовательская Компания».

69. Barbash, V. Development the technology of obtaining microcrystalline cellulose from the hemp fibers / V. Barbash, V.Y. Olha // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – №3(6(81)):51. – С. 95-99. – DOI: 10.15587/1729-4061.2016.71275

70. Патент № 2804999 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/02 (2006.01), D21С 1/06 (2006.01). Способ получения микрокристаллической целлюлозы из тресты технической конопли: заявл. 30.11.2022 : опубл. 10.10.2023 / А.А. Александров, Т.Р. Дебердеев, К.С. Момзякова, А.В. Канарский [и др.]; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «МЕДАЛ».

71. Sainorudin M., Abdullah N., Asmal Rani M., Mohammad M. et al. Structural characterization of microcrystalline and nanocrystalline cellulose from Ananas comosus L. leaves: cytocompatibility and molecular docking studies // Nanotechnology Reviews. – 2021. – Vol. 10, No. 1. – p. 793-806. – DOI: 10.1515/ntrev-2021-0053.

72. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов – Москва: Школа бумаги, 2006. – 696 с.

73. Новожилов, Е. В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности : монография / Е. В. Новожилов. – Архангельск : САФУ. – 2014. – С. 246.

74. Карлссон, Х. Гид по волокну. Анализ волокна и его применение в ЦБП: справочное руководство: Швеция, АВ Lorentzen & Werrte. – 2006. – С.12.

75. Кларк, Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытаний). – Москва: Лесн. промышленность. – 1983. – с.13.

76. Комаров В.И., Казаков Я.В. Связь фундаментальных свойств (по Кларку) неразмолотой сульфатной небеленой целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности // Лесн. журн. – 1993. – № 2-3. – С. 112–116.

77. Гораздова, В.В. Влияние фибриллирования и укорочения волокон при размоле на характеристике прочности, реформативности и трещиностойкости целлюлозных материалов / В.В. Гораздова, Е.В. Дернова, Д.А. Дулькин, Е.О. Окулова // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2018. – № 2. – С. 109-121.

78. Анализ движения потока волокнистой суспензии в размалывающей установке при получении мелкодисперсной целлюлозы / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Е. В. Каплев, Д. Ю. Васильева, Е.А. Слизикова // Химия растительного сырья. – 2023. – № 3. – С. 317-327. – DOI 10.14258/jcprm.20230312008.

79. Ванчаков, М.В. Технология и оборудование переработки макулатуры : учебное пособие / М.В. Ванчаков, А.В. Кулешов, А.В. Александров, А.А. Гаузе. – ВШТЭ СПбГУПТД. – Санкт-Петербург, 2019. Часть II. – 119 с.

80. Алашкевич, Ю. Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дис. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук. – Красноярск. – 1986.

81. Ковалев, В.И. Размол волокнистых полуфабрикатов при различном характере построения рисунка ножевой гарнитуры : дис. на соиск. учен. степ.

канд. техн. наук : 05.21.03 / В.М. Ковалев. – Красноярск. 2004. – 156 с. – Текст непосредственный.

82. Набиева, А. А. Оценка влияния и совершенствования технологических параметров ножевых размалывающих машин : дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук : 05.21.03 / А. А. Набиева. – Красноярск. – 2004. – 156 с.

83. Влияние вида ножевой размалывающей гарнитуры на процесс получения микрокристаллической целлюлозы / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Е. А. Слизикова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2024. – № 2(398). – С. 152-165. – DOI 10.37482/0536-1036-2024-2-152-165.

84. Информационной системы «Мозаика». – Текст электронный. – URL: <https://imozaika.org/>

85. Kimacellulose. Microcrystalline Cellulose (MCC) CAS 9004-34-6. – Текст электронный. – URL: <https://www.kimacellulose.com/products/microcrystalline-cellulose-mcc-cas-9004-34-6>

86. B. Ghanbarzadeh, S.A. Oleyaei, H. Almasi, Nanostructured materials utilized in biopolymer-based plastics for food packaging applications, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 55 (12). – 2015. P. 1699-1723.

87. Мирошников, А. М. Основы технологии органических веществ и полимеров : учебное пособие / А. М. Мирошников, С. В. Орехова. – Кемерово : КемГУ. – 2013. – С. 60.

88. Азаров В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская // Санкт-Петербург, 1999, с. 578-579.

89. Аутлов, С. А. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) / С. А. Аутлов, Н. Г. Базарнова, Е. Ю. Кушнир // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 33-41.

90. Мартакова, Ю.В. Гидрогели на основе растительных целлюлоз и их композиты с наночастицами серебра : дис. на соиск. учен. степ кандидата химических наук : 02.00.06. – 2018. – С. 153.

91. Эмшанова, С.В. Химико-фармацевтический журнал / С.В. Эмшанова, О.И. Лацева, Н.П. Садчикова, А.П. Зуев. – 2006, Т 40, № 8. – с. 41-44.
92. Воскобойникова, И.В. Современные вспомогательные вещества в производстве таблеток. Использование высокомолекулярных соединений для совершенствования лекарственных форм и оптимизации технологического процесса / И. В. Воскобойникова, С. Б. Авакян, Т. А. Сокольская [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. – 2005. – Т. 39, № 1. – С. 22-28.
93. Landenpaa E., Niskanen M., Yliruusi J. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 1996. – Vol. 42, no. 3. – pp. 177–182.
94. Turbak, A.F. Because these cellulose products are patented, these processes may require licensing from the inventors / A.F. Turbak, F.W. Snyder, K.R. Sandberg // Pat. N3047351A1 (DE). – 1981. – 28 p.
95. A. Merci, A. Urbano, M.V.E. Grossmann, C.A. Tischer, S. Mali, Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion, Food Res. Int. 73. – 2015. – p. 38-43.
96. A.M. Adel, N.A. El-Shinnawy, Hypolipidemic applications of microcrystalline cellulose composite synthesized from different agricultural residues, Int. J. Biol. Macromol. 51 (5). – 2012. – p. 1091–1102.
97. C.G. Li, X.P. Wang, L. Liu, J.H. Cui, R. Zhang, The effect of corn stalk microcrystalline cellulose on thermal and mechanical properties of chitosan composites, Appl. Mech. Mater. Trans. Tech. Publ. – 2012. – p. 1038–1041.
98. X. Sun, C. Lu, Y. Liu, W. Zhang, X. Zhang, Melt-processed poly (vinyl alcohol) composites filled with microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics, Carbohydr. Polym. 101. – 2014. – p. 642–649.
99. Ahmadi, M., Madadlou, A., Sabouri, A.A. Isolation of micro-and nano-crystalline cellulose particles and fabrication of crystalline particles-loaded whey protein cold-set gel // Food Chemistry. – 2015. – Vol. 174. – P. 97-103.
100. Trache, D. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application. A review // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – Т. 93. – С. 789-804.

101. Мирошников, А. М. Основы технологии органических веществ и полимеров : учебное пособие / А. М. Мирошников, С. В. Орехова. – Кемерово : КемГУ. – 2013. – С. 60.

102. Davoudpour, Y. Optimization of high pressure homogenization parameters for the isolation of cellulosic nanofibers using response surface methodology / S. Hossain, H.A. Khalil, M.M. Haafiz, Z.M. Ishak, A. Hassan, Z.I. Sarker // Industrial Crops and Products. – 2015. – Vol. 74. – P. 381-387.

103. Хакимова, Ф. Х. Получение модифицированной порошковой целлюлозы : учебное пособие / Ф. Х. Хакимова, О. А. Носкова. – Пермь : ПНИПУ. – 2021. – 79 с.

104. Аналитический отчет DISCOVERY RESEARCH GROUP. Анализ рынка микрокристаллической целлюлозы в России. – URL: [https://drgroup.ru/components/com\\_jshopping/files/demo\\_products/Otchet\\_DEMO\\_Analiz\\_rynka\\_mikrokristallicheskoj\\_tsellyulozy\\_v\\_Rossii-22.pdf](https://drgroup.ru/components/com_jshopping/files/demo_products/Otchet_DEMO_Analiz_rynka_mikrokristallicheskoj_tsellyulozy_v_Rossii-22.pdf)

105. Пен, Р.З., Рязанова, Т.В. Комплексная химическая переработка древесины. Введение в специальность: учебное пособие. Второе издание – Красноярск: Сибирский государственный технологический университет, 2012. – 158 с.

106. Хакимова, Ф. Х. Технология целлюлозно-бумажного производства. Введение в специальность: учеб. пособие / О.А. Носкова, Р.Р. Хакимов // Пермь: Изд-во Перм.нац. исслед. политехн. ун-та, 2016. – 93 с.

107. Каретникова, Н. В., Чендылова, Л.В. Технология целлюлозы : методические указания к лабораторным работам для студентов бакалавриата по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология», направленность «Химическая технология целлюлозно-бумажного производства», всех форм обучения; СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск, 2021. – 54 с.

108. Амбросович, Ю. А. Химия древесины: лабораторный практикум для студентов направления 240100.62 профиля подготовки «Химическая технология переработки древесины» очной и заочной форм обучения / Ю.А. Амбросович. – Красноярск: СибГТУ, 2014. – 48 с.

109. ГОСТ 25438-82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. – Дата введения: 01.07.1983. – Действует бессрочно (ограничение срока действия снято по решению Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации, ИУС №2, 1993 год.

110. Шевчук, М. О., Зильбергейт, М.А., Шишаков, Е.П. Рентгеноструктурный анализ сульфатных целлюлоз различных производителей // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3.

111. Gregg, S.J., Sing, K.S.W. Adsorption Surface Area and Porosity. – London: Academic Press, Inc., Ltd., 1967. – 371 p.

112. Сунайт, В.Н. Получение порошковой целлюлозы из древесной массы: дис...канд. техн. наук: 05.21.03: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. – Санкт-Петербург, 2019. – 134 с.

113. Kundakci, S. Investigation of swelling sorption characteristics of highly swollen AAm / AMPS hydrogels and semi IPNs with PEG as biopotential sorbent / S. Kundakci, E. Karadağ, Ö.B. Üzümlü // J. Encapsul. Ads. Sci. – 2011. – N 1. – P. 7- 22.

114. ГОСТ 31986-2012. «Межгосударственный стандарт. Услуги общественного питания. Метод органолептической оценки качества продукции общественного питания».

115. Фляте Д. М. Технология бумаги / Д. М. Фляте. Учебник для вузов. – М.: Лесн. пром-сть, 1986. – 680 с.

116. Патент № 2803626 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/04. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2023103933 : заявл. 20.02.2023 : опубл. 18.09.2023 / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, Л. В. Юртаева Е.В, Каплев, Е.А. Слизикова ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва».

117. Патент 2314381 С1 Российская Федерация, МПК D21D 1/30 (2006.01). Размалывающая гарнитура для дисковой мельницы: заявл. 19.06.2006 : опубл. 10.01.2008 / Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Набиева А.А.; заявитель СибГТУ. – 7 с.

118. Легоцкий, С.С. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы / С.С. Легоцкий, В.Н. Гончаров. – Москва: Лесная промышленность, 1990. – 222 с.

119. Пен, Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics / Р.З. Пен. Красноярск: СибГТУ – Кларетианум, 2003. – 246 с.

120. Плехотин, А. П. Методы организации эксперимента и обработка его результатов / А. П. Плехотин. – Ленинград, 1982. – 60 с.

121. Пен, Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства / Р. З. Пен – Красноярск : Изд-во КГУ. – 1982. – 192 с.

122. Марусова, А.А. Утилизация и переработка отходов сельскохозяйственного производства и использование их в строительной отрасли // Наука, техника и образование. – 2016. – № 8 (26).

123. Холмова М.А. Целлюлоза высокого выхода. Способы получения. Свойства (обзор) / М.А. Холмова, В.И. Комаров, А.В. Гурьев // Химия растительного сырья. – 2007. – № 2. – С. 5-12.

124. Опреску. Сульфатная ЦВВ из хвойной древесины и производство ее в настоящее время в Румынии Текст. / Опреску, Апостол, Финкель и Захареску // «Celuloza si hirtre». 1958. – № 9 – С. 364-366.

125. Иванов, Ю. С., Никандров, А. Б. Технология целлюлозы. Варочные растворы, варка и отбелка целлюлозы: учебно-практическое пособие / СПбГТУРП. – Санкт-Петербург, 2014. – 41 с.

126. Миловидова Л.А. Отбелка целлюлозы: учебное пособие / Л.А. Миловидова, Г.В. Комарова, Т.А. Королева // Архангельск, АГТУ, 2005. – 130 с.

127. Слизикова, Е. А. Роль процесса размола при получении микрокристаллической целлюлозы / Е. А. Слизикова, Л. В. Юртаева // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с междунар. участием). – Красноярск : Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, 2024. – С. 188-190.

128. Лебедев, И.В. Роль поверхности волокон в развитии бумагообразующих свойств технической целлюлозы в процессе размола / И.В. Лебедев, Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин, К.А. Романенко // Химия растительного сырья. – 2018. – № 2. – С. 207-216. – DOI: 10.14258/jcprtm.2018022248

129. Исследование влияния рисунка ножевой гарнитуры на процесс получения мелкодисперсной целлюлозы / Л. В. Юртаева, Е. А. Слизикова, Ю. Д. Алашкевич, В. И. Яровая // Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки : материалы Всерос. науч.практ. конф., Казань, 24-28 апреля 2023 г. / Под редакцией Ю.М. Казакова [и др.]. – Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 387-391.

130. Кхоа, Х.М. Особенности изменения структурно-морфологических свойств целлюлозы из бамбука при размоле / Я.В. Казаков, Е.О. Окулова // Известия вузов. Лесной журнал. – 2023. – № 2. – С. 146-159.

131. Вититнев, А. Ю. Совершенствование процесса размола волокнистых полуфабрикатов в производстве древесноволокнистых плит: специальность 05.21.03 : диссерт. ... канд. тех. наук / А. Ю. Вититнев. – Красноярск. – 2019. – 152 с.

132. Рахмонова, Р.Б., Бахриддинова, Г.О. Формирование структуры хлопкового волокна // Academic research in educational sciences. – 2021. – № 7.

133. Одинцова, О.И. Основы текстильного материаловедения: учебное пособие. текст лекций / О.И. Одинцова, М.Н. Кротова, С.В. Смирнова // Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2008. – 63 с.

134. Gonzalez M., et al. Preparation and Characterization of Cellulose Fibers from Meghatyrsus Maximus: Applications in Its Chemical Derivatives // Carbohydrate Polymers. – 2022. – Vol. 296.

135. Новиков, А.О. Исследование размалывающей способности и бумагообразующих свойств хлопковой целлюлозы / В.И. Темрук, Т.В. Соловьева, В.В. Горжанов, А.А. Дубовик // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2012. – № 4. – С.157-161.

136. Кряжев А. М. Механохимическое воздействие на техническую целлюлозу для интенсификации технологических процессов // Лесной журнал. – 2004. – № 1. – С. 91-99.

137. Иванов Ю.С. Производство сульфатной целлюлозы: учебное пособие. Ч.1 / А.Б. Никандров, А.Г. Кузнецов // ВШТЭ СПбГУПТД. – Санкт-Петербург, 2017. – 77с.

138. Кхоа, Х.М. Бумагообразующие свойства целлюлозы из древесины тропических пород / М.И. Макаров, Я.В. Казаков, Е.О. Окулова // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2020. – Вып. 231. – С. 196-208. – DOI: 10.21266/2079-4304.2020.231.196-208.

139. Гораздо, В.В. Влияние фибриллирования и укорочения волокон при размоле на характеристики прочности, реформативности и трещиностойкости целлюлозных материалов / Е.В. Дернова, Д.А. Дулькин, Е.О. Окулова // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2018. – № 2. – С. 109-121.

140. Корда, И. Размол бумажной массы : учеб. для вузов / И. Корда, З. Либнар, И. М. Прокоп. – Москва : Лесная промышленность, 1967. – 421 с.

141. Казаков, Я. В. Характеристики деформативности как основополагающий критерий в оценке качества целлюлозно-бумажных материалов : специальность 05.21.03 : диссерт. ... докт. тех. наук / Я. В. Казаков. – Архангельск, САФУ. – 2015. – 175 с.

142. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – Москва: Лесная промышленность, 1970. – 456 с.

143. Карлссон, Х. Гид по волокну. Анализ волокна и его применение в ЦБП Справочное руководство / перевод А.М. Кряжев. – 2008. – 118 с.
144. Пузырев С.С., Коростелев С.А., Ковалева О.П. Размол при низкой концентрации // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2006. – № 5. – С. 54–58.
145. Lebedev, I. Role of fiber surface in development of paper-forming properties of technical cellulose during grinding process / Ya. Kazakov, D. Chukhchin, K. Romanenko // Chemistry of Plant Raw Material. – 2018. – № 207. – DOI: 10.14258/jcprm.2018022248
146. Heinze, T., El Seoud, O.A., Koschella, A. Cellulose Derivatives: Synthesis, Structure, and Properties // Springer Series on Polymer and Composite Materials, 2018. – XXIX. – 531 p.
147. Терентьева, Э. П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие / Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко, Е.А. Павлова // СПбГТУРП. – СПб-Петербург, 2014. – Ч. 1. – 53 с.
148. Прусский, А.И. Структурные особенности целлюлоз различного происхождения : дис. ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07 / Прусский Андрей Иванович / Петрозавод. гос. ун-т. – Петрозаводск, 2019. – 136 с.
149. Шеин, Е. А. Устройство и принцип работы рентгеновского дифрактометра общего назначения. Фазовый анализ: методические указания к лабораторной работе / Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2013. – 26 с.
150. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Johnson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance // Biotechnology for Biofuels. – 2010. – Vol. 3. – P. 10.
151. Шуркина, В.И. Совершенствование ножевого размола волокнистых растительных полимеров в целлюлозно-бумажном производстве : диссертация ... кандидата технических наук : 05.21.03 / Сиб. гос. технол. ун-т. – Красноярск, 2016. – 145 с.
152. Влияние ножевого способа размола на процесс получения микрокристаллической целлюлозы из однолетних растений / Л. В. Юртаева, Ю.

Д. Алашкевич, Е. А. Слизикова [и др.] // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы VII Междунар. науч.-тех.конф. имени профессора В.И. Комарова. – Архангельск, 2023. – С. 385-390.

153. Das, K. A study of the mechanical, thermal and morphological properties of microcrystalline cellulose particles prepared from cotton slivers using different acid concentrations / D. Ray, N. Bandyopadhyay, T. Ghosh, A. Mohanty, M. Misra // Cellulose. – 2009. – Vol. 16. – P. 783–793. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9280-6>

154. Yu, W., Hancock, B. Evaluation of dynamic image analysis for characterizing pharmaceutical excipient particles // International Journal of Pharmaceutics. – 2008. – Vol. 361, Issue 1-2. – P. 150-157. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2008.05.025>

155. Момзякова, К.С. Совершенствование технологии получения целлюлозы из травянистых растений : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.06 / ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Казань, 2021. – 150 с.

156. Сизов, А.И. Отбелка микрокристаллической целлюлозы, полученной методом газофазного гидролиза / А.И. Сизов, С.Д. Пименов, А.Д. Строителева, Е.Д. Строилеоева // Изв. вузов. Лесн. журн. – 2021. – №6. – С. 173–183. DOI: [10.37482/0536-1036-2021-6-173-183](https://doi.org/10.37482/0536-1036-2021-6-173-183).

157. Vanhatalo, K.M., Dahl, O.P. Effect of mild acid hydrolysis parameters on properties of microcrystalline cellulose // BioResources. – 2014. – Vol. 9, No. 3. – Pp. 4729-4740. – DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.9.3.4729-4740>.

158. Wang, D., Shang, S., Song, Z., Lee, M. Evaluation of microcrystalline cellulose prepared from kenaf fibers. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16, 152-156. – 2010. – DOI.ORG/10.1016/J.IJEC.2010.01.003

159. Сарымсаков, А.А. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе / А.А Сарымсаков, М.М. Балтаева, Д.С. Набиев [и др.]// Химия растительного сырья. – 2004. – №2. – С.11-16.

160. Тышкунова И.В. Биокаталитическая конверсия сульфатной целлюлозы с использованием комплекса карбогидраз *Penicillium verruculosum* : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Тышкунова Ирина Владимировна ; Архангельский государственный технический университет. – Архангельск, 2018.
161. Kocherbitov V., Ulvenlund S., Kober M., Jarring K., Arnebrant T. Hydration of microcrystalline cellulose and milled cellulose studied by sorption calorimetry // *Journal of Physical Chemistry B* – 2008. – Vol. 112, No. 12. – Pp. 3728–3734. DOI: 10.1021/jp711554c.
162. Петропавловский, Г.А. Свойства целлюлозы с деструктурированной формой волокон (порошкообразной целлюлозы) / Г.А. Петропавловский, Н.Е. Котельникова, Т.Е. Погодина // *Химия древесины*. – 1983. – №6. – С. 78-82.
163. Kundu D., Banerjee T. Development of microcrystalline cellulose-based hydrogels for the in vitro delivery of cephalixin // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6. – Art. no. e03027. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e03027.
164. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // *Chemical Society Reviews*. 2011. Vol. 40. Pp. 3941–3994. DOI: 10.1039/C0CS00108B.
165. Lahdeniemi A., Vanhatalo K., Dahl O. Manufacturing of hydrogels from never-dried microcrystalline cellulose by high-pressure mechanical treatment // *BioResources*. – 2021. – Vol. 16. – № 2. – Pp. 2215–2234.
166. Cai, J. Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide–urea solution / J. Cai, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga, L. Zhang // *ChemSusChem*. – 2008. – V.1. – № 1(1-2). – P.149-154. 140. Wang, Z. Cellulose gel and aerogel from LiCl/DMSO solution / Z. Wang, S. Liu, Y. Matsumoto, S. Kuga // *Cellulose*. – 2012. – V. 19. – № 2. – P. 393-399.
167. Oliveira, W.D. Hydrogels from polysaccharides. I. Cellulose beads for chromatographic support / W.D. Oliveira, W.G. Glasser // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996. – V.60. – № 1. – P. 63-73.

168. Tovar-Carrillo, K.L. Fibroblast compatibility on scaffold hydrogels prepared from agave tequilana weber bagasse for tissue regeneration / K.L. Tovar-Carrillo, S.S. Sueyoshi, M. Tagaya, T. Kobayashi // Ind. Eng. Chem. Res. – 2013. – V. 52. – № 33. – P. 11607-11613.

169. Патент № 2813723 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/00, D21С 1/04, D21С 3/00. Способ получения гидрогеля микрокристаллической целлюлозы : № 2023113733 : заявл. 24.05.2023 : опубл. 15.02.2024 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев, Е. А. Слизикова ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва».

170. Моргачёва, А.А. Гидрогели на основе модифицированного поливинилового спирта и модифицированного 2 – гидроксипропила крахмала: дис...канд. техн. наук: 02.00.06: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2019. – 160 с.

171. Воронин, И. А. Нетрадиционный способ обработки волокнистых суспензий с использованием инерционных тел в целлюлозно-бумажном производстве: дис...канд. техн. наук: 05.21.03: защищена 22.12.11 / И. А. Воронин – Красноярск, 2011. – 156 с.

172. Патент № 2855483 С1 Российская Федерация, МПК А21D 8/02, МПК А21D 2/36. Способ приготовления теста для кексов : № 2025110823 : заявл. 25.04.2025 : опубл. 02.02.2026 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е.А. Слизикова, Е.В, Каплев, С. А. Пожаркова ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва».

173. Токарев, Л.И. Производство мучных кондитерских изделий: учебник для сред. проф.-техн. училищ / Л.И. Токарев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Пищевая пром-сть, 1977. – 286 с.

174. Мосягин В. Ценообразование на вторичные ресурсы лесопромышленного комплекса // Цены и ценообразование в ЛПК. Часть 3. – ЛесПромИнформ. – №1 (115). – 2016 г.

175. Кокунова И.В. Особенности использования логистического подхода в агропромышленном комплексе // Известия Великолукской государственной сельскохозяйственной академии. – 2015. – №3.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1 – Матрица планирования эксперимента

№	Число факторов				
	X <sub>1</sub>	X <sub>1</sub> <sup>*</sup>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
1	2	3	4	5	6
1	50 мин	30 мин	15 °ШР	80 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
2	65 мин	50 мин	15 °ШР	80 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
3	80 мин	70 мин	15 °ШР	80 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
4	50 мин	30 мин	50 °ШР	80 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
5	65 мин	50 мин	50 °ШР	80 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
6	80 мин	70 мин	50 °ШР	80 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
7	50 мин	30 мин	85 °ШР	80 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
8	65 мин	50 мин	85 °ШР	80 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
9	80 мин	70 мин	85 °ШР	80 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
10	50 мин	30 мин	15 °ШР	90 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
11	65 мин	50 мин	15 °ШР	90 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
12	80 мин	70 мин	15 °ШР	90 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
13	50 мин	30 мин	50 °ШР	90 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
14	65 мин	50 мин	50 °ШР	90 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
15	80 мин	70 мин	50 °ШР	90 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
16	50 мин	30 мин	85 °ШР	90 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
17	65 мин	50 мин	85 °ШР	90 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
18	80 мин	70 мин	85 °ШР	90 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
19	50 мин	30 мин	15 °ШР	100 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
20	65 мин	50 мин	15 °ШР	100 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
21	80 мин	70 мин	15 °ШР	100 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
22	50 мин	30 мин	50 °ШР	100 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
23	65 мин	50 мин	50 °ШР	100 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
24	80 мин	70 мин	50 °ШР	100 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
25	50 мин	30 мин	85 °ШР	100 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
26	65 мин	50 мин	85 °ШР	100 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
27	80 мин	70 мин	85 °ШР	100 °С	43,75 кг/м <sup>3</sup>
28	50 мин	30 мин	15 °ШР	80 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
29	65 мин	50 мин	15 °ШР	80 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
30	80 мин	70 мин	15 °ШР	80 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
31	50 мин	30 мин	50 °ШР	80 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
32	65 мин	50 мин	50 °ШР	80 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
33	80 мин	70 мин	50 °ШР	80 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
34	50 мин	30 мин	85 °ШР	80 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
35	65 мин	50 мин	85 °ШР	80 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
36	80 мин	70 мин	85 °ШР	80 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
37	50 мин	30 мин	15 °ШР	90 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
38	65 мин	50 мин	15 °ШР	90 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
39	80 мин	70 мин	15 °ШР	90 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
40	50 мин	30 мин	50 °ШР	90 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
41	65 мин	50 мин	50 °ШР	90 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
42	80 мин	70 мин	50 °ШР	90 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
43	50 мин	30 мин	85 °ШР	90 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
44	65 мин	50 мин	85 °ШР	90 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
45	80 мин	70 мин	85 °ШР	90 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
46	50 мин	30 мин	15 °ШР	100 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>
47	65 мин	50 мин	15 °ШР	100 °С	58,33 кг/м <sup>3</sup>

## Окончание таблицы А1

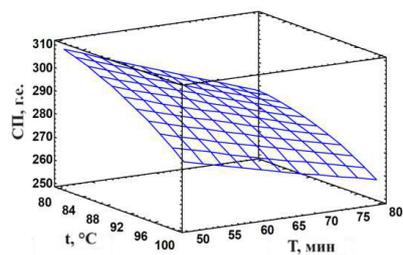
48	80 мин	70 мин	15 °ШР	100 °С	58,33 кг/м3
49	50 мин	30 мин	50 °ШР	100 °С	58,33 кг/м3
50	65 мин	50 мин	50 °ШР	100 °С	58,33 кг/м3
51	80 мин	70 мин	50 °ШР	100 °С	58,33 кг/м3
52	50 мин	30 мин	85 °ШР	100 °С	58,33 кг/м3
53	65 мин	50 мин	85 °ШР	100 °С	58,33 кг/м3
54	80 мин	70 мин	85 °ШР	100 °С	58,33 кг/м3
55	50 мин	30 мин	15 °ШР	80 °С	72,92 кг/м3
56	65 мин	50 мин	15 °ШР	80 °С	72,92 кг/м3
57	80 мин	70 мин	15 °ШР	80 °С	72,92 кг/м3
58	50 мин	30 мин	50 °ШР	80 °С	72,92 кг/м3
59	65 мин	50 мин	50 °ШР	80 °С	72,92 кг/м3
60	80 мин	70 мин	50 °ШР	80 °С	72,92 кг/м3
61	50 мин	30 мин	85 °ШР	80 °С	72,92 кг/м3
62	65 мин	50 мин	85 °ШР	80 °С	72,92 кг/м3
63	80 мин	70 мин	85 °ШР	80 °С	72,92 кг/м3
64	50 мин	30 мин	15 °ШР	90 °С	72,92 кг/м3
65	65 мин	50 мин	15 °ШР	90 °С	72,92 кг/м3
66	80 мин	70 мин	15 °ШР	90 °С	72,92 кг/м3
67	50 мин	30 мин	50 °ШР	90 °С	72,92 кг/м3
68	65 мин	50 мин	50 °ШР	90 °С	72,92 кг/м3
69	80 мин	70 мин	50 °ШР	90 °С	72,92 кг/м3
70	50 мин	30 мин	85 °ШР	90 °С	72,92 кг/м3
71	65 мин	50 мин	85 °ШР	90 °С	72,92 кг/м3
72	80 мин	70 мин	85 °ШР	90 °С	72,92 кг/м3
73	50 мин	30 мин	15 °ШР	100 °С	72,92 кг/м3
74	65 мин	50 мин	15 °ШР	100 °С	72,92 кг/м3
75	80 мин	70 мин	15 °ШР	100 °С	72,92 кг/м3
76	50 мин	30 мин	50 °ШР	100 °С	72,92 кг/м3
77	65 мин	50 мин	50 °ШР	100 °С	72,92 кг/м3
78	80 мин	70 мин	50 °ШР	100 °С	72,92 кг/м3
79	50 мин	30 мин	85 °ШР	100 °С	72,92 кг/м3
80	65 мин	50 мин	85 °ШР	100 °С	72,92 кг/м3
81	80 мин	70 мин	85 °ШР	100 °С	72,92 кг/м3

Примечание:

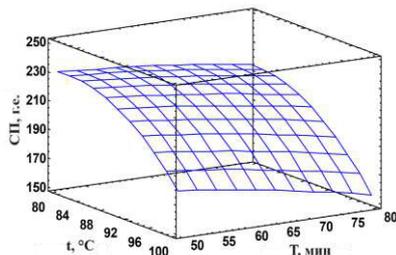
X<sub>1</sub> – листья ананаса, солома пшеницы;

X<sub>1</sub><sup>\*</sup> – хлопковый линт;

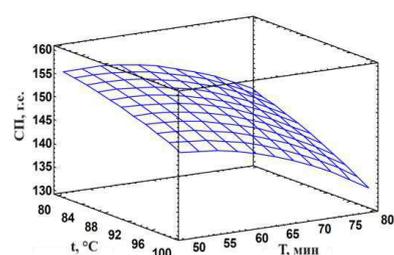
## ПРИЛОЖЕНИЕ Б



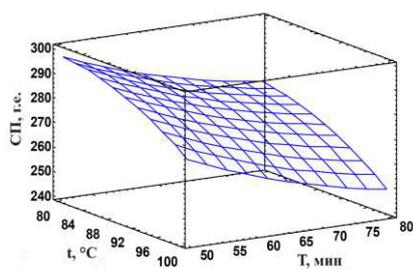
а



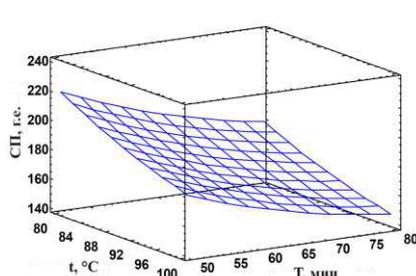
б



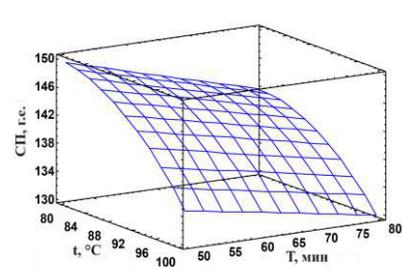
в



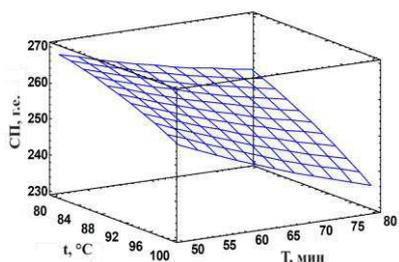
г



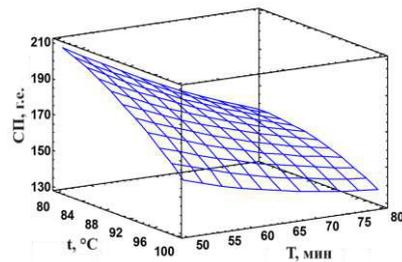
д



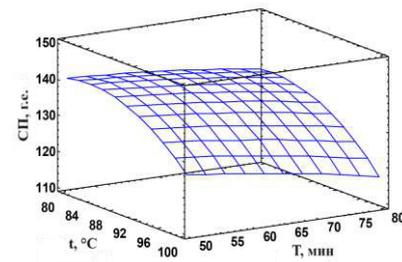
е



ж



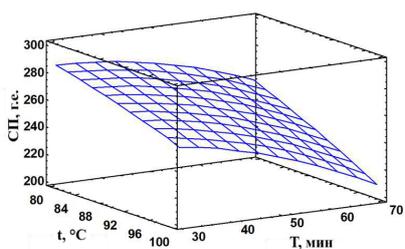
з



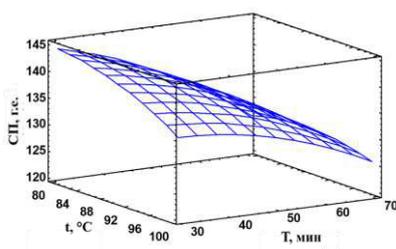
и

а – 15 °ШР, б – 50 °ШР, в – 85 °ШР: концентрация 43,75 кг/м<sup>3</sup>  
 г – 15 °ШР, д – 50 °ШР, е – 85 °ШР: концентрация 58,33 кг/м<sup>3</sup>  
 ж – 15 °ШР, з – 50 °ШР, и – 85 °ШР: концентрация 72,92 кг/м<sup>3</sup>

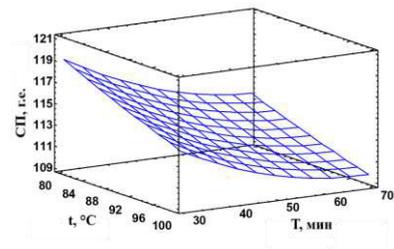
Рисунок Б1 – Зависимость степени полимеризации МКЦ из листьев ананаса от продолжительности и температуры гидролиза



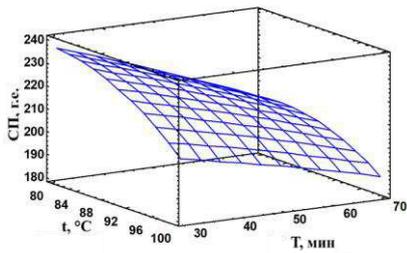
а



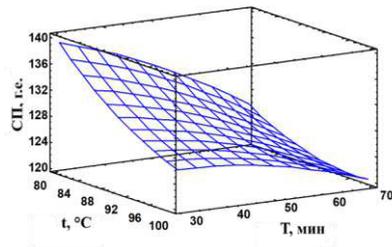
б



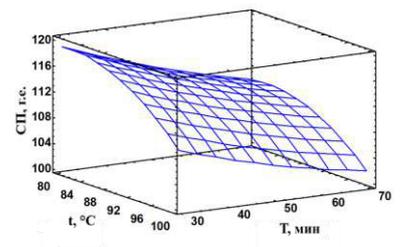
в



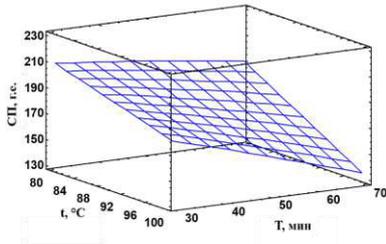
Г



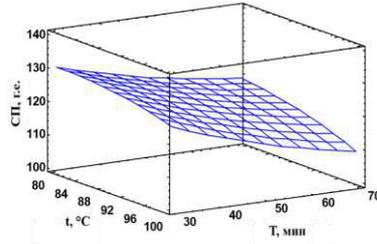
Д



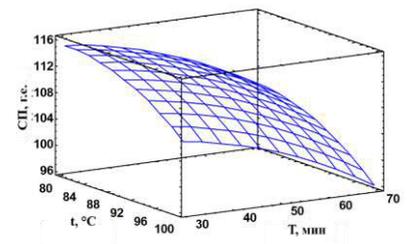
е



Ж



з



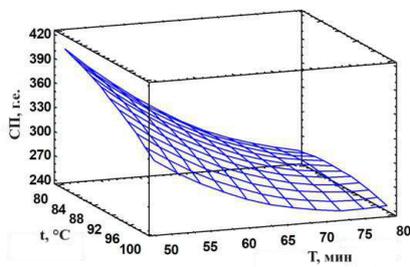
И

а – 15 °ШР, б – 50 °ШР, в – 85 °ШР: концентрация 43,75 кг/м<sup>3</sup>

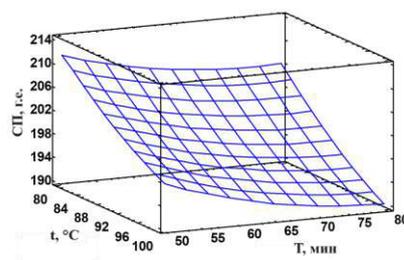
г – 15 °ШР, д – 50 °ШР, е – 85 °ШР: концентрация 58,33 кг/м<sup>3</sup>

ж – 15 °ШР, з – 50 °ШР, и – 85 °ШР: концентрация 72,92 кг/м<sup>3</sup>

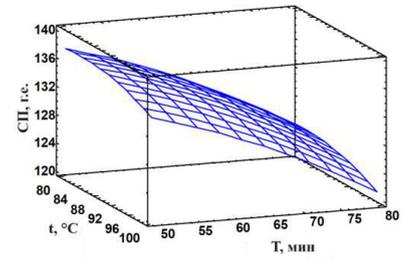
Рисунок Б2 –Зависимость степени полимеризации МКЦ из хлопкового линта от продолжительности и температуры гидролиза



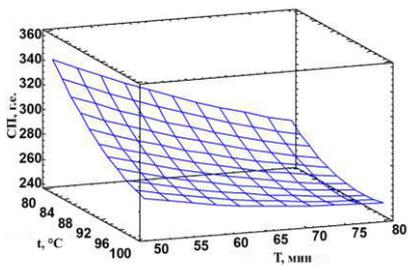
а



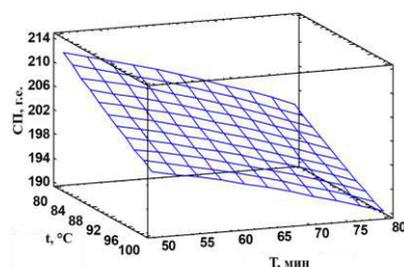
б



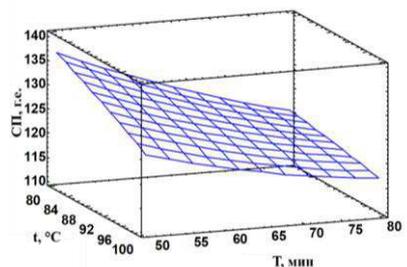
в



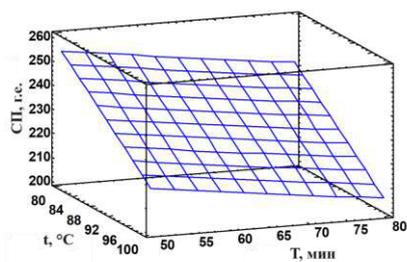
г



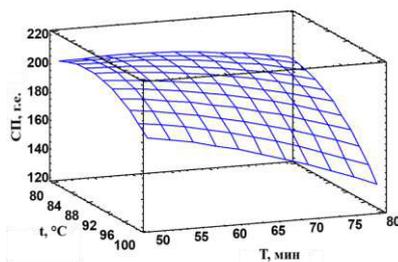
д



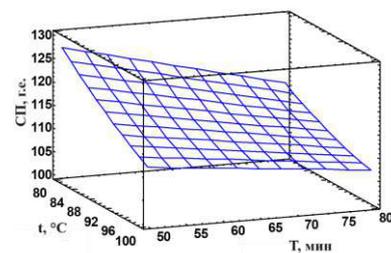
е



Ж



З



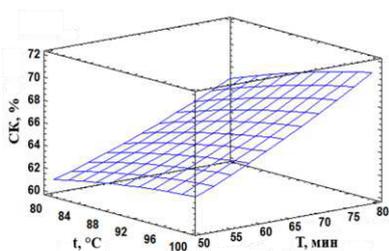
И

а – 15 °ШР, б – 50 °ШР, в – 85 °ШР: концентрация 43,75 кг/м<sup>3</sup>

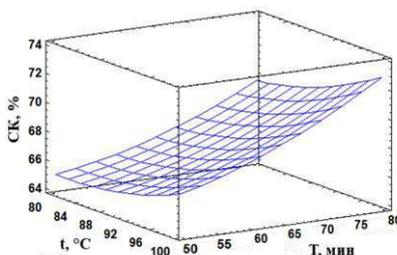
г – 15 °ШР, д – 50 °ШР, е – 85 °ШР: концентрация 58,33 кг/м<sup>3</sup>

ж – 15 °ШР, з – 50 °ШР, и – 85 °ШР: концентрация 72,92 кг/м<sup>3</sup>

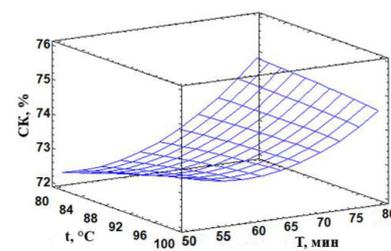
Рисунок Б3 – Зависимость степени полимеризации МКЦ из соломы пшеницы от продолжительности и температуры гидролиза



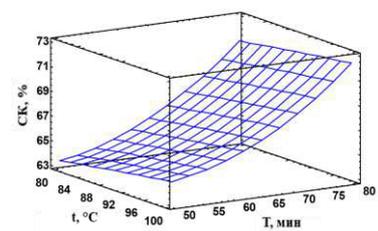
а



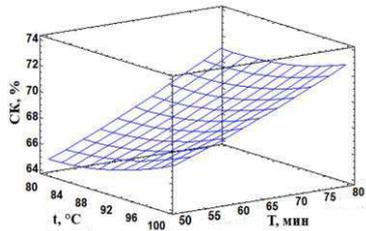
б



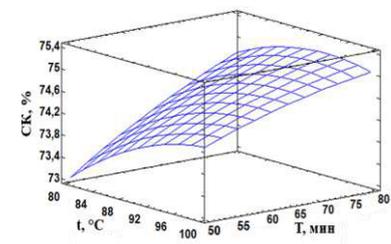
в



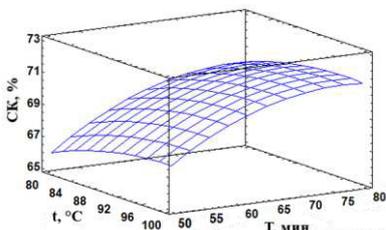
г



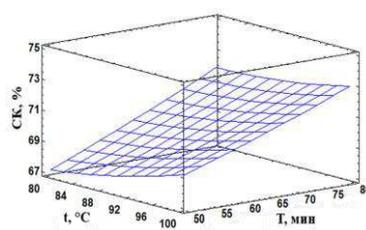
д



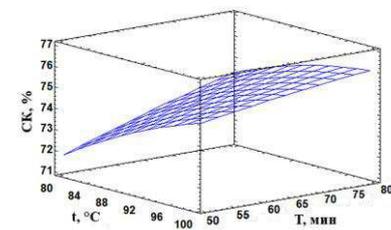
е



ж



з



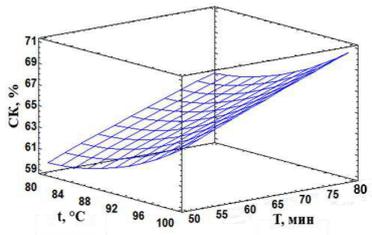
и

а – 15 °ШР, б – 50 °ШР, в – 85 °ШР: концентрация 43,75 кг/м<sup>3</sup>

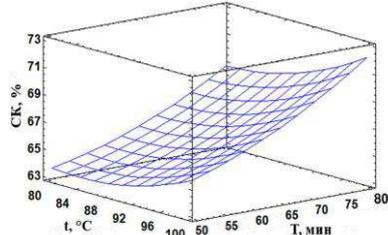
г – 15 °ШР, д – 50 °ШР, е – 85 °ШР: концентрация 58,33 кг/м<sup>3</sup>

ж – 15 °ШР, з – 50 °ШР, и – 85 °ШР: концентрация 72,92 кг/м<sup>3</sup>

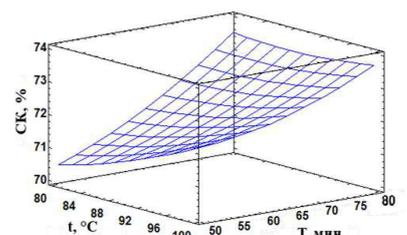
Рисунок Б4 – Зависимость степени кристалличности МКЦ из листьев ананаса от продолжительности и температуры гидролиза



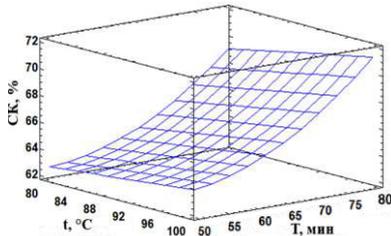
а



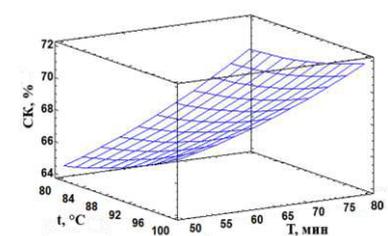
б



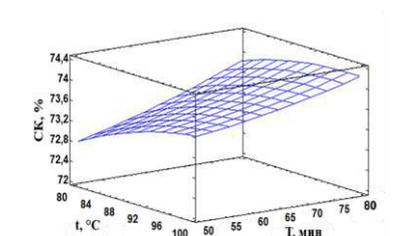
в



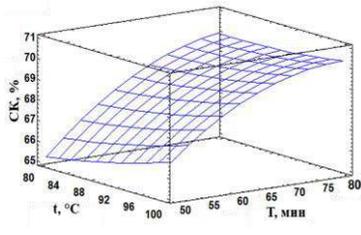
г



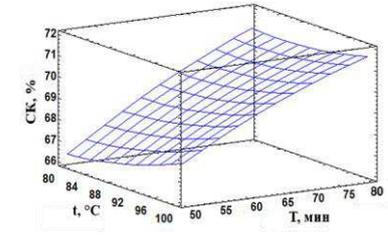
д



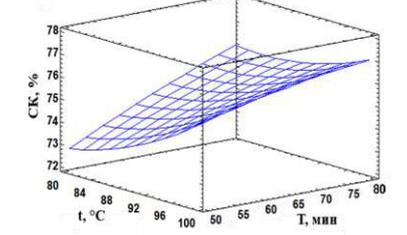
е



ж



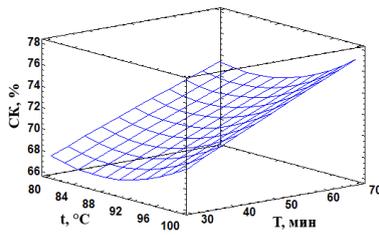
з



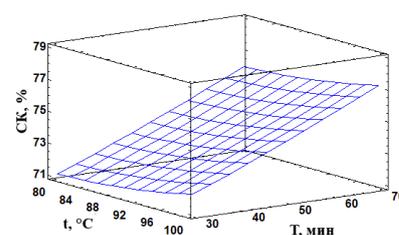
и

а – 15 °ШР, б – 50 °ШР, в – 85 °ШР: концентрация 43,75 кг/м<sup>3</sup>  
 г – 15 °ШР, д – 50 °ШР, е – 85 °ШР: концентрация 58,33 кг/м<sup>3</sup>  
 ж – 15 °ШР, з – 50 °ШР, и – 85 °ШР: концентрация 72,92 кг/м<sup>3</sup>

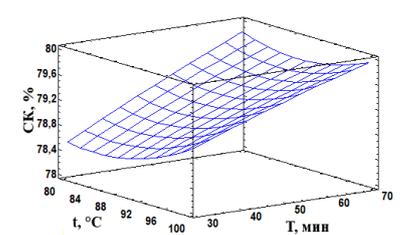
Рисунок Б5 – Зависимость степени кристалличности МКЦ из соломы пшеницы от продолжительности и температуры гидролиза



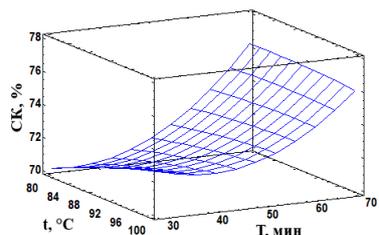
а



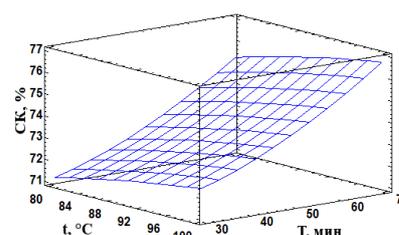
б



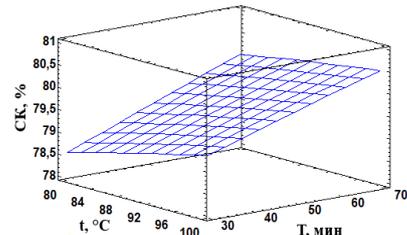
в



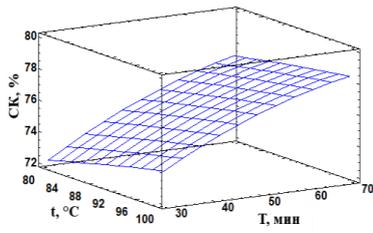
г



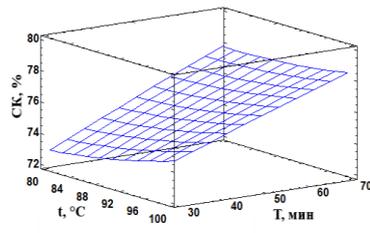
д



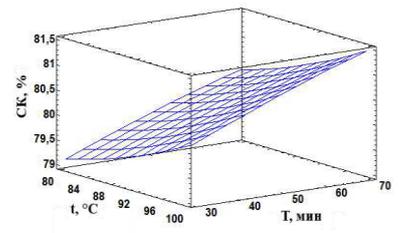
е



ж



з



и

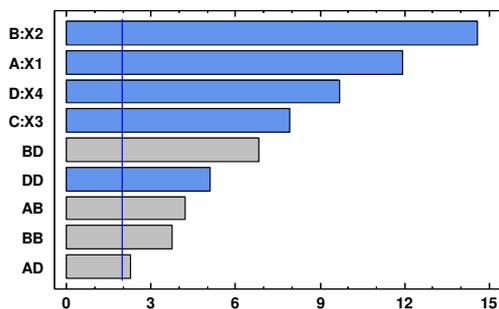
а – 15 °ШР, б – 50 °ШР, в – 85 °ШР: концентрация 43,75 кг/м<sup>3</sup>

г – 15 °ШР, д – 50 °ШР, е – 85 °ШР: концентрация 58,33 кг/м<sup>3</sup>

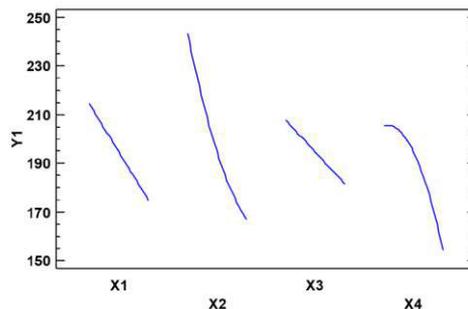
ж – 15 °ШР, з – 50 °ШР, и – 85 °ШР: концентрация 72,92 кг/м<sup>3</sup>

Рисунок Б6 –Зависимость степени кристалличности МКЦ из хлопкового линта от продолжительности и температуры гидролиза

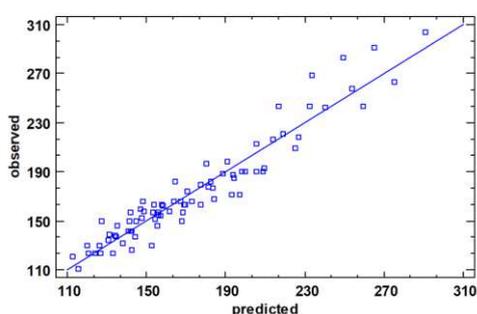
## ПРИЛОЖЕНИЕ В



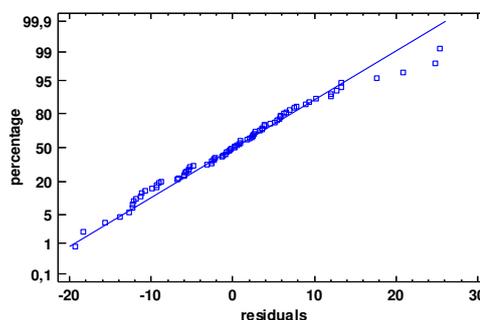
а



б



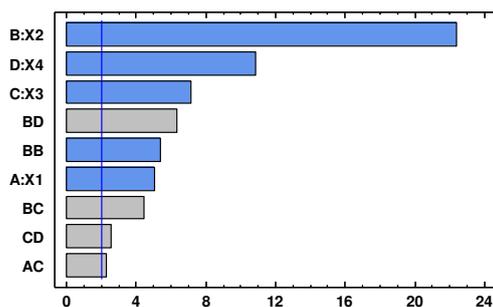
в



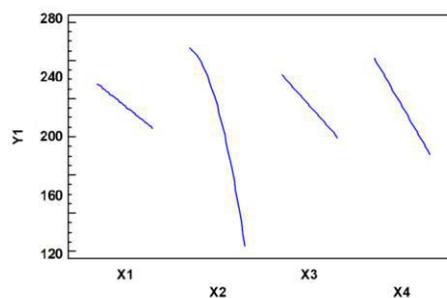
г

а – диаграмма Парето для выходного параметра  $Y_1$  (степень полимеризации):  $X_1$  (А) – продолжительность гидролиза, мин;  $X_2$  (В) – степень помола, °ШР;  $X_3$  (С) – температура, °С;  $X_4$  (D) – концентрация кислоты,  $\text{кг}/\text{м}^3$ , б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра, г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального распределения

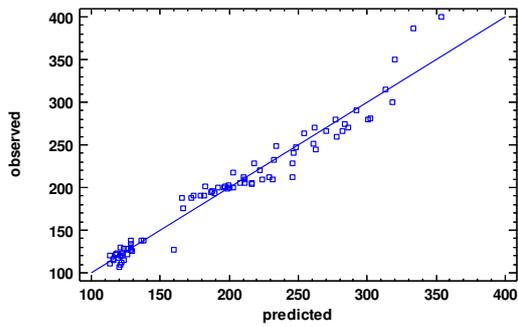
Рисунок В1 – Результаты регрессионного анализа степени полимеризации для МКЦ из листьев ананаса



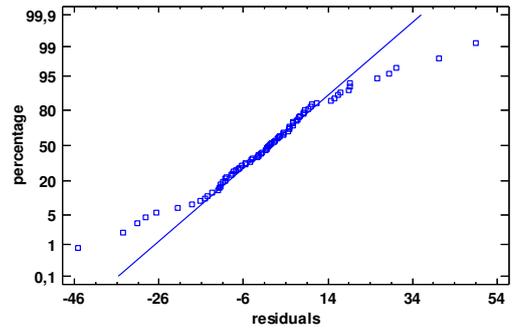
а



б



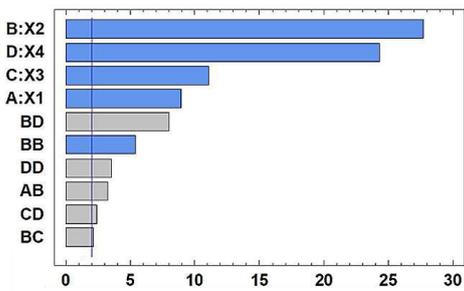
В



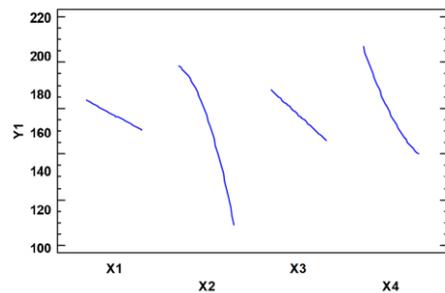
Г

а – диаграмма Парето для выходного параметра  $Y_1$  (степень полимеризации):  $X_1$  (А) – продолжительность гидролиза, мин;  $X_2$  (В) – степень помола, °ШР;  $X_3$  (С) – температура, °С;  $X_4$  (D) – концентрация кислоты, кг/м<sup>3</sup>, б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра, г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального распределения

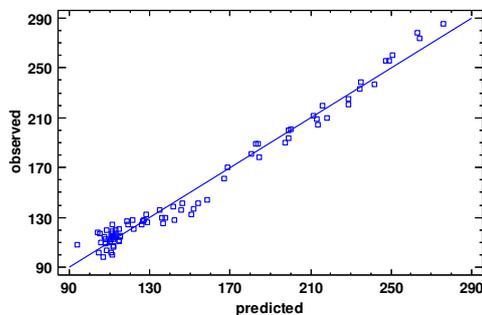
Рисунок В2 – Результаты регрессионного анализа степени полимеризации для МКЦ из соломки пшеницы



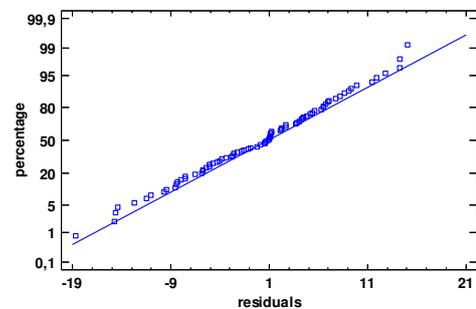
а



б



В

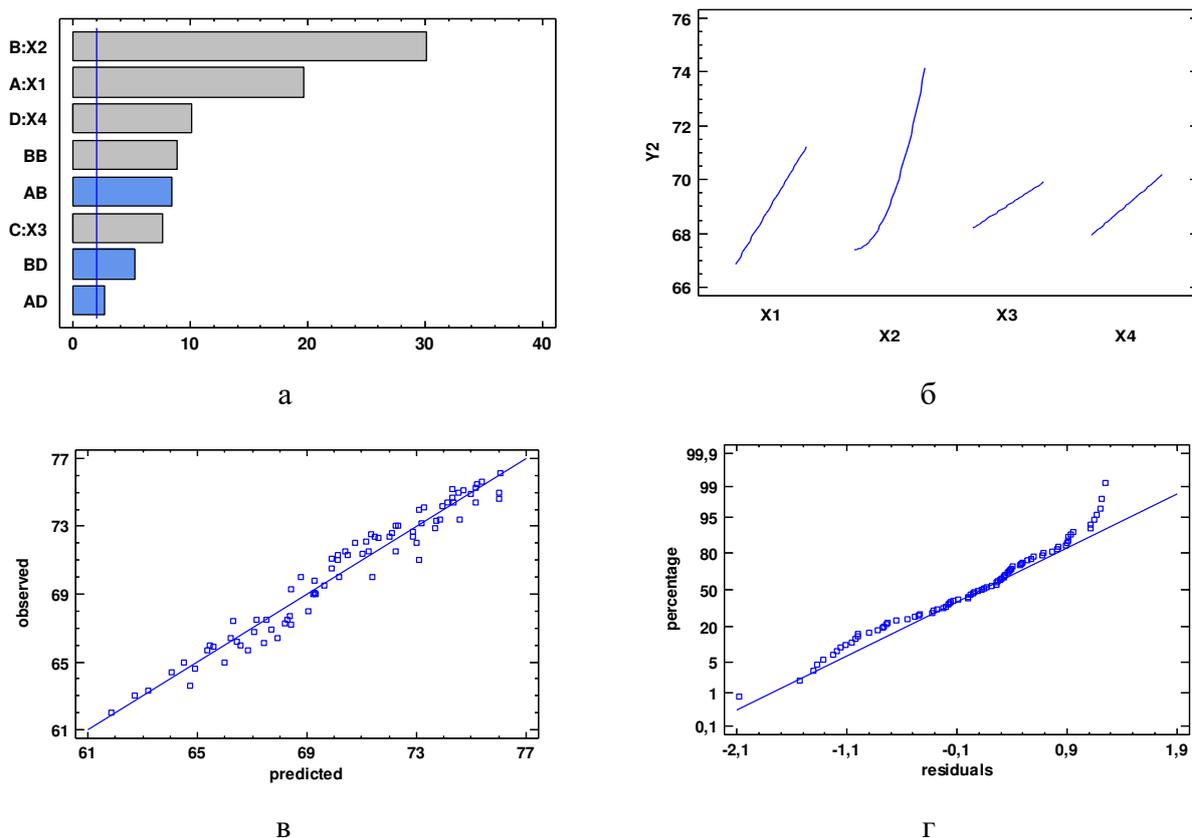


Г

а – диаграмма Парето для выходного параметра  $Y_1$  (степень полимеризации):  $X_1$  (А) – продолжительность гидролиза, мин;  $X_2$  (В) – степень помола, °ШР;  $X_3$  (С) – температура, °С;

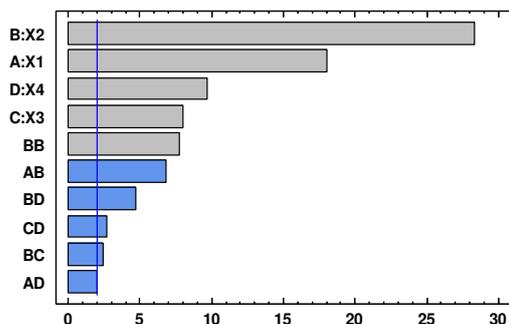
$X_4$  (D) – концентрация кислоты,  $\text{кг/м}^3$ , б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра, г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального распределения

Рисунок В3 – Результаты регрессионного анализа степени полимеризации для МКЦ из хлопкового линта

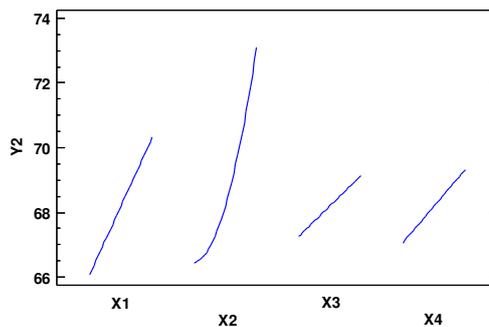


а – диаграмма Парето для выходного параметра  $Y_2$  (степень кристалличности):  $X_1$  (A) – продолжительность гидролиза, мин;  $X_2$  (B) – степень помола, °ШР;  $X_3$  (C) – температура, °C;  $X_4$  (D) – концентрация кислоты,  $\text{кг/м}^3$ , б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра, г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального распределения

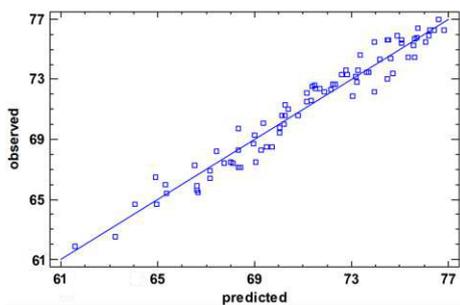
Рисунок В4 – Результаты регрессионного анализа степени кристалличности для МКЦ из листьев ананаса



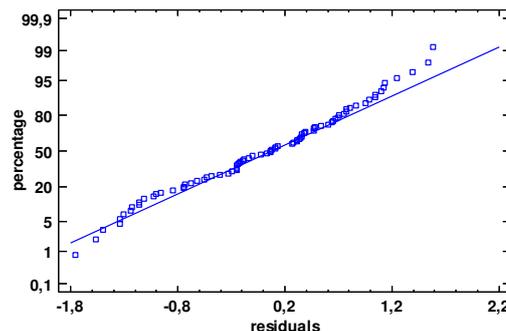
а



б



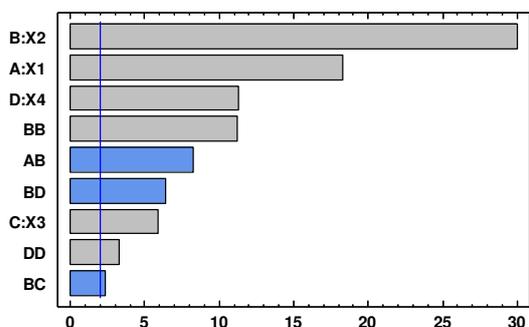
в



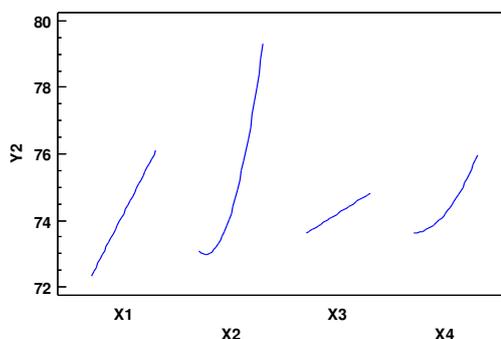
г

а – диаграмма Парето для выходного параметра  $Y_2$  (степень кристалличности):  $X_1$  (А) – продолжительность гидролиза, мин;  $X_2$  (В) – степень помола, °ШР;  $X_3$  (С) – температура, °С;  $X_4$  (D) – концентрация кислоты, кг/м<sup>3</sup>, б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра, г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального распределения

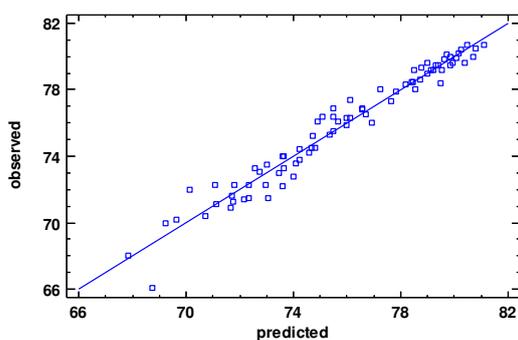
Рисунок В5 – Результаты регрессионного анализа степени кристалличности для МКЦ из соломы пшеницы



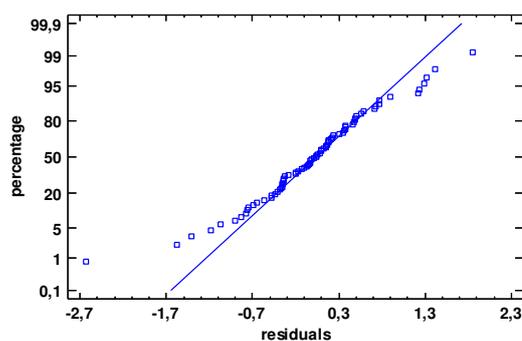
а



б



В



Г

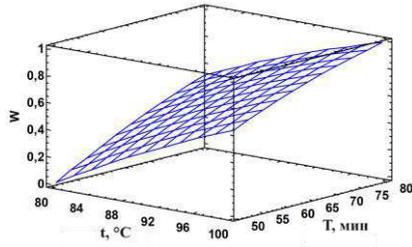
а – диаграмма Парето для выходного параметра  $Y_2$  (степень кристалличности):  $X_1$  (А) – продолжительность гидролиза, мин;  $X_2$  (В) – степень помола, °ШР;  $X_3$  (С) – температура, °С;

$X_4$  (D) – концентрация кислоты, кг/м<sup>3</sup>, б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра,

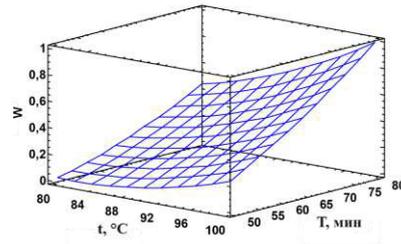
г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального распределения

Рисунок В6 – Результаты регрессионного анализа степени кристалличности для МКЦ из хлопкового линта

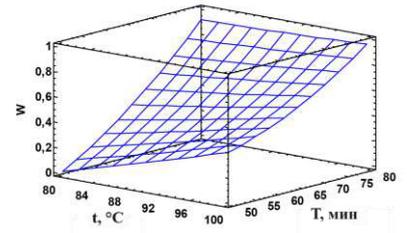
## ПРИЛОЖЕНИЕ Г



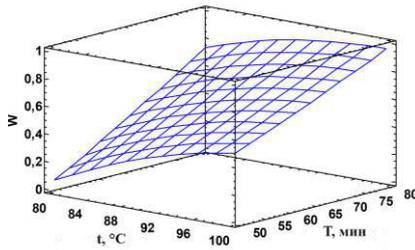
а



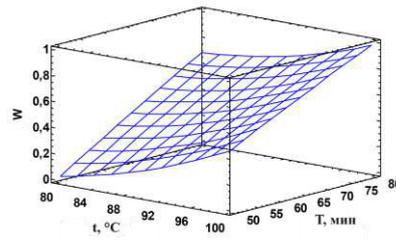
б



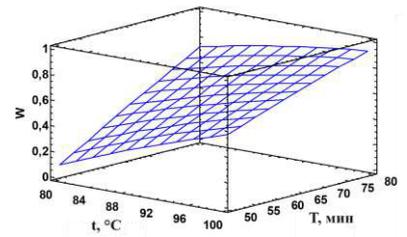
в



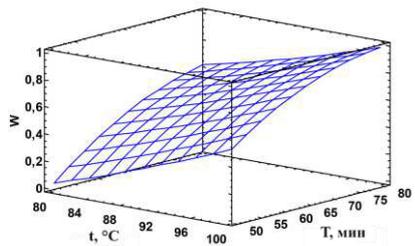
г



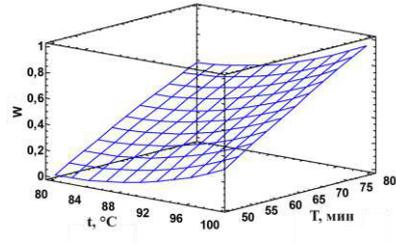
д



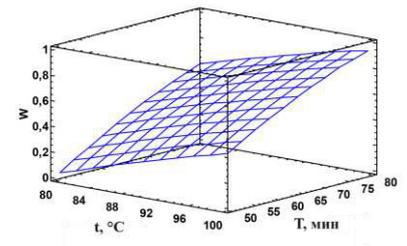
е



ж



з



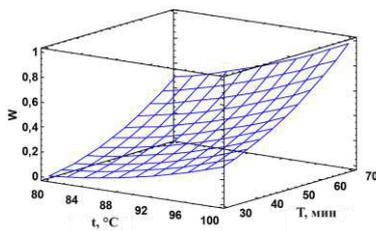
и

а – 15 °ШР, б – 50 °ШР, в – 85 °ШР: концентрация 43,75 кг/м<sup>3</sup>

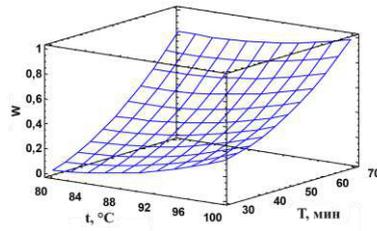
г – 15 °ШР, д – 50 °ШР, е – 85 °ШР: концентрация 58,33 кг/м<sup>3</sup>

ж – 15 °ШР, з – 50 °ШР, и – 85 °ШР: концентрация 72,92 кг/м<sup>3</sup>

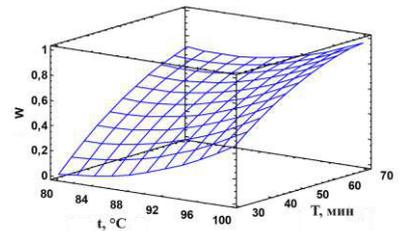
Рисунок Г1 – Графики зависимости обобщенного параметра от температуры и продолжительности гидролиза для МКЦ из соломы пшеницы



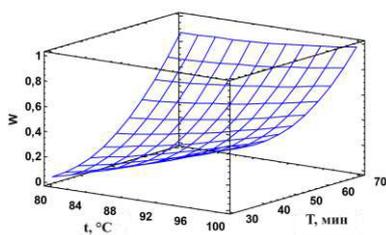
а



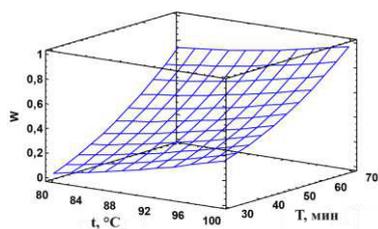
б



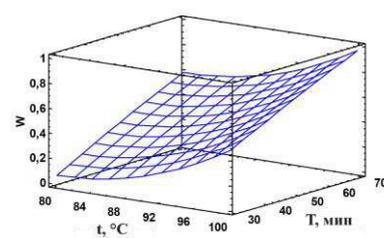
в



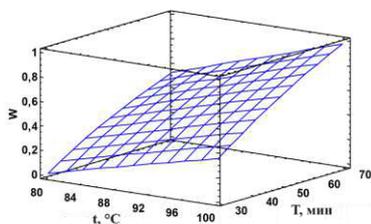
Г



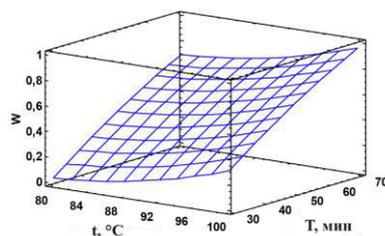
Д



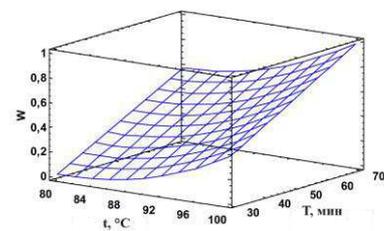
е



Ж



з



И

а – 15 °ШР, б – 50 °ШР, в – 85 °ШР: концентрация 43,75 кг/м<sup>3</sup>

г – 15 °ШР, д – 50 °ШР, е – 85 °ШР: концентрация 58,33 кг/м<sup>3</sup>

ж – 15 °ШР, з – 50 °ШР, и – 85 °ШР: концентрация 72,92 кг/м<sup>3</sup>

Рисунок Г2 – Графики зависимости обобщенного параметра от температуры и продолжительности гидролиза для МКЦ из хлопкового линта

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО "СИБИРСКИЙ ВКУС"



Д.В. Кашков

февраля 2025 г

### АКТ О ВНЕДРЕНИИ результатов научно-исследовательской работы

Настоящий акт составлен комиссией в составе главного технолога Ивановой Н.Н. и начальника производства Леоненко М.В. в том, что на ООО «СИБИРСКИЙ ВКУС» по результатам диссертационной работы Е.А. Слизиковой (руководитель - к.т.н., доцент Л.В. Юртаева) освоена и внедрена рецептура теста кондитерских мучных изделий, используемых при приготовлении кексов.

В производственных условиях изготовлена партия кексов, которые характеризовались улучшенными свойствами и удовлетворяли нормам контроля.

Использование рецептуры приготовления кексов, обеспечивает снижение калорийности продукта при одновременном увеличении срока хранения и повышении пищевой ценности продукта за счет обогащения состава теста пищевыми волокнами и частичной замены пшеничной муки микрокристаллической целлюлозой, полученной из соломы пшеницы.

Как следствие, данный рецепт может быть включен в технологический регламент производства теста для кексов ООО «СИБИРСКИЙ ВКУС».

Данный акт не является основанием для выплат премии из фондов ООО «СИБИРСКИЙ ВКУС».

Начальник производства

М.В. Леоненко

Главный технолог

Н.Н. Иванова

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель аппарата ректората  
ФГБОУ ВО «Сибирский  
государственный университет  
науки технологий имени  
академика М.Ф.Решетнева»



В.А.Курешов

«\_\_» \_\_\_\_\_ 202\_\_ г

### АКТ О ВНЕДРЕНИИ результатов научно-исследовательской работы в учебном процессе

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук Слизиковой Елены Александровны ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки технологий имени академика М.Ф.Решетнева» посвящена исследованию процесса получения микрокристаллической целлюлозы из сельскохозяйственных отходов растительного происхождения. Научные результаты работы обладают актуальностью, представляют научный и практический интерес и имеют теоретическое и практическое значение для учебного процесса.

С 2024 г. часть научных результатов диссертационной работы Е.А. Слизиковой используются в учебном процессе Института химической технологии при проведении лекций, практических и лабораторных занятий со студентами:

- по направлению 35.03.02 Технология и экономика целлюлозно-бумажного производства» (дисциплина «Химия и физика целлюлозы», «Технология древесной массы»);
- по направлению 15.03.02 Оборудование фармацевтических производств (дисциплина «Технологическое оборудование гидролизного производства»);
- по направлению 15.03.02 Машины и аппараты целлюлозно – бумажного производства (дисциплина «Технология целлюлозно-бумажного производства», «Процессы и аппараты целлюлозно-бумажного производства»).

Научные результаты активно используются студентами бакалаврита, обучающимися на кафедре машин и аппаратов промышленных технологий, при выполнении курсовых и выпускных квалификационных работ. Способствуют развитию теоретических знаний в области методологии варки сельскохозяйственных отходов растительного происхождения, способов изучения их химического состава, и степени влияния предгидролизного размола целлюлозы на дисковой мельнице на качественные показатели МКЦ,

что позволяет сформировать новые компетенции в СибГУ им. М.Ф. Решетнева, обеспечивает повышение квалификационного уровня обучающихся и профессионального уровня профессорско-преподавательского состава кафедры.

Проректор по образовательной деятельности,  
доктор экон. наук, профессор

А.А. Лукьянова

Проректор по научной работе  
канд. техн. наук, доцент

П.Г. Колесников

Директор института химических технологий,  
канд.хим.наук, доцент

А.В.Любашкин

Заведующий кафедрой машин и аппаратов  
промышленных технологий,  
канд. техн. наук, доцент

Р.А. Марченко

# ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2803626**

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва" (СибГУ им. М.Ф. Решетнёва) (RU)*

Авторы: *Алашкевич Юрий Давыдович (RU), Ковалев Валерий Иванович (RU), Юртаева Лариса Владимировна (RU), Каплев Евгений Вячеславович (RU), Слизикова Елена Александровна (RU)*

Заявка № 2023103933

Приоритет изобретения 20 февраля 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 18 сентября 2023 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 20 февраля 2043 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



# ПРИЛОЖЕНИЕ 3



## ПРИЛОЖЕНИЕ И

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2855483**

### Способ приготовления теста для кексов

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва" (СибГУ им. М.Ф. Решетнёва) (RU)*

Авторы: *Алашкевич Юрий Давыдович (RU), Юртаева Лариса Владимировна (RU), Каплёв Евгений Вячеславович (RU), Слизикова Елена Александровна (RU), Пожаркова Снежана Александровна (RU)*

Заявка № 2025110823

Приоритет изобретения 25 апреля 2025 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 02 февраля 2026 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 25 апреля 2045 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью  
Сертификат 00a570e4f7e0c8d531b4b8818e75f29506  
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 04.07.2025 по 28.11.2026

*Ю.С. Зубов*



# ПРИЛОЖЕНИЕ К

**ФГБОУ ВО Красноярский ГАУ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР**

Юридический адрес: 660049, Красноярск, пр. Мира, 90 Телефон: 227-36-09  
Адрес НИИЦ: 660130, Красноярск, ул. Стасовой, 46 Телефон: 247-25-96

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ № 97/25**

Заказчик: Л.В. Юртаева, доцент кафедры машин и аппаратов промышленных технологий СибГУ им.М.Ф.Решетнева  
Наименование образца: микрокристаллическая целлюлоза

№ п/п	Наименование образца	Результат без пересчета на а.с.в.									
		Массовая доля хлоридов (%)	рН	Свинец, мг/кг	КМАФАнМ, КОЕ/г	S. aureus, в 1 г	БГКП, в 1 г	E. coli, в 1 г	Патогенные, в том числе Salmonella, в 25 г	Дрожжи, КОЕ/г	Плесени КОЕ/г
1	2	4	3	5	6	7	8	9	10	11	12
01	Целлюлоза	0,03	6,72	0,015	Менее 1,0x10 <sup>1</sup>	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено (менее 10)	Не обнаружено (менее 10)

Примечание. Настоящий протокол выдан на представленные образцы, опечатка протокола полностью или частично не допускается

Директор НИИЦ  Ханипова В.А.

«27» января 2026г.