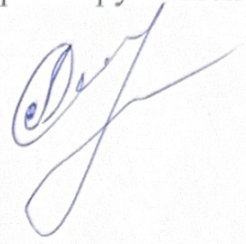


На правах рукописи



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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Красноярск – 2026

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» на кафедре «Машины и аппараты промышленных технологий», г. Красноярск

Научный руководитель: Кандидат технических наук, доцент
Юртаева Лариса Владимировна

Официальные оппоненты:

Дубовый Владимир Климентьевич, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», кафедра технологии бумаги и картона, профессор

Вураско Алеся Валерьевна, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», кафедра технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, профессор

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится «5» июня 2026 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.403.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира 82, Ц – 110.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира 82, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, ученому секретарю, e-mail: us_kai@mail.ru

В отзыве указывается фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица, представившего отзыв (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева и на официальном сайте <https://www.sibsau.ru/disfiles/61272/>

Автореферат разослан «_____» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Криворотова Анна Ивановна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Целлюлоза – природный полимер, который является основным компонентом клеточных стенок растений и характеризуется высокой механической прочностью и химической устойчивостью. Однако её низкая растворимость в большинстве растворителей ограничивает сферы применения. Поэтому всё большее внимание уделяется модифицированным формам, в частности микрокристаллической целлюлозе (МКЦ), которая представляет собой очищенную, частично деполимеризованную целлюлозу, получаемую из натурального растительного сырья. Благодаря своим свойствам МКЦ востребована в фармацевтической, пищевой, химической и целлюлозно-бумажной отраслях. Несмотря на высокий спрос, основным сдерживающим фактором для развития промышленного производства МКЦ в России остается высокая себестоимость, обусловленная использованием дорогих видов сырья, таких как хлопок и древесина хвойных пород.

Альтернативными источниками сырья могут выступать отходы растительного происхождения: солома пшеницы, листья ананаса, хлопковый линт, костра технической конопли, стебли подсолнечника и др. Ежегодно в России образуется около 90 млн т подобных отходов, из которых используется не более 10 % (преимущественно в животноводстве для производства кормов). Основными способами утилизации излишков отходов являются их сжигание или захоронение, что не является экологически и экономически оптимальным решением. Сжигание сопровождается выбросами окислов азота, углеводородов, золы, углекислого и угарного газов. Захоронение малоэффективно из-за длительного периода разложения, а в засушливых условиях отходы (например, солома) высыхают, создавая пожарную опасность.

Применение отходов растительного происхождения для получения МКЦ затруднено ввиду их неоднородности. Различные виды сырья, а также образцы одного типа отличаются как по химическому составу, так и по морфологическому строению, что зачастую негативно сказывается на качественных характеристиках готового продукта.

В связи с этим актуальным является повышение качества МКЦ, которое может быть достигнуто за счет разрушения первичной стенки целлюлозных волокон и увеличения их внешней удельной поверхности перед процессом гидролиза. Решение данной задачи возможно путём включения в технологический процесс стадии предгидролизного размола волокнистой массы, который обеспечит более эффективное проникновение кислоты в структуру волокна и, как следствие, интенсификацию гидролиза и повышение качества готового продукта.

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 темы. 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 размолем 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 размолотом 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 размолота 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, Республика Хакасия).

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 размолота исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа SEM Hitachi SU3500. Размолотом 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-Риглера ($^\circ$ 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 методом рентгенофазового анализа на 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 обработке 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), три 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 – Технология и продукция в производстве: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

Глава 1. Аналитический обзор

В настоящее время в России практически отсутствует промышленное производство МКЦ. Причинами являются недостаточная технологическая проработанность процессов и ограниченность сырьевой базы. Сложившаяся импортозависимость негативно сказывается на ценовых характеристиках продукта и сдерживает его внедрение в новые области применения.

Традиционным сырьем для производства МКЦ выступает деловая древесина, использование которой сопряжено с рядом недостатков: высокой стоимостью заготовки и переработки, ограниченностью запасов и длительным периодом восстановления ресурсов. В связи с этим перспективным направлением становится применение альтернативных источников сырья, в частности отходов растительного происхождения. На сегодняшний день значительная их часть остаётся невостребованной, что не только приводит к потере потенциальных ресурсов, но и к обострению экологических проблем. Производство МКЦ из данного вида сырья является перспективным решением, позволяющим одновременно повысить эффективность использования отходов растительного происхождения и снизить нагрузку на окружающую среду.

Выполненный обзор научных работ показал, что в существующих исследованиях по получению МКЦ недостаточно внимания уделяется влиянию анатомического строения сырья, условий произрастания и структурно-морфологических характеристик. Учет данных факторов необходим для разработки эффективных технологических решений. Кроме того, значительная часть работ не содержит информации о показателях качества получаемой МКЦ (зольность, выход, белизна, степень полимеризации, степень кристалличности).

Необходимые условия для получения качественной МКЦ из отходов растительного происхождения могут быть созданы при включении в технологический процесс предгидролизного размола волокнистой массы.

Глава 2. Методы исследования

В работе в качестве сырья использовались целлюлозы, полученные из отходов растительного происхождения: пшеничной соломы, хлопкового линта и листьев ананаса.

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) и сульфид натрия ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Отбелку проводили по технологии без использования молекулярного хлора (ECF – технология). Размол волокнистой массы от 15 до 85 °ШР осуществлялся на полупромышленной дисковой мельнице с использованием традиционной восьмисекторной гарнитуры с прямолинейной формой ножей и углом наклона к радиусу 22,5°. Измерение степени помола в градусах по шкале Шоппер-Риглера проводили в соответствии с ISO 5267-1. Для контроля процесса размола волокнистой массы использовали следующие лабораторные методы: определение массовой доли лигнина в целлюлозе по ГОСТ 11960-79, массовую долю альфа-целлюлозы – по ГОСТ 6840-78.

Гидролиз полученной целлюлозы осуществлялся с использованием соляной кислоты (растворы HCl с массовой концентрацией 43,75 кг/м³, 58,33 кг/м³, 72,92 кг/м³ рассчитаны относительно 100 % HCl). Для определения степени полимеризации МКЦ после гидролиза применяли железовиннонатриевый комплекс (ЖВНК). Расчет степени полимеризации образцов проводили согласно ГОСТ 9105-74. Индекс кристалличности МКЦ определяли методом рентгенодифрактометрии. Морфологические характеристики и размеры частиц оценивали по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с последующей обработкой полученных изображений. Растворение МКЦ проводили в системе ДМАА/LiCl.

Уравнения регрессии и значения факторов технологического процесса гидролиза получены при помощи программы STATGRAPHICS® Centurion. Поставлен эксперимент для четырех переменных факторов (при $m = 4$) в соответствии с планом Бокса, который дает достоверные результаты. Входные и выходные параметры эксперимента представлены в таблице 1.

Задача оптимизации в пределах факторного пространства $30 \leq X_1 \leq 80$ мин, $15 \leq X_2 \leq 85$ °ШР, $80 \leq X_3 \leq 100$ °С, $43,75 \leq X_4 \leq 72,92$ кг/м³ заключалась в поиске области экстремума целевой функции и определении оптимальных параметров процесса гидролиза.

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

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 + b_{12}X_1 X_2 + b_{13}X_1 X_3 + b_{14}X_1 X_4 + b_{23}X_2 X_3 + b_{24}X_2 X_4 + b_{34}X_3 X_4. \quad (1)$$

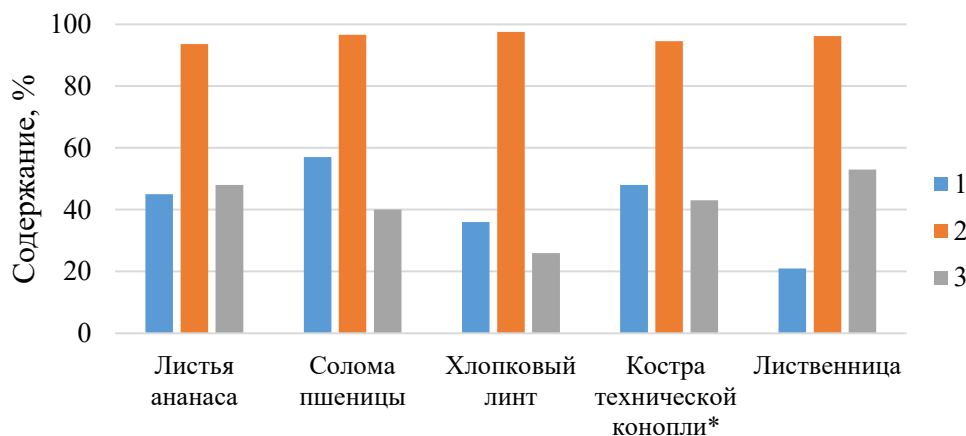
Таблица 1 – Параметры многофакторного эксперимента

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

Произведена оценка значимости основных и парных эффектов взаимодействий, отражающих характер влияния факторов на ход процесса. Органолептическая оценка мучного кондитерского изделия вида кексов с включением в состав МКЦ проводилась по ГОСТ 31986-2012.

Глава 3. Результаты экспериментальных исследований

На первом этапе исследований целлюлозы из сельскохозяйственных отходов растительного происхождения были получены путем сульфатной варки общей продолжительности – 2 ч при температуре 160 °С, степень сульфидности варочного раствора – 18 %. С целью увеличения содержания альфа-целлюлозы, уменьшения зольности и количества лигнина проводилась отбелка целлюлозы по ЕСF – технологии без использования молекулярного хлора и холодное облагораживание. Компонентный состав беленой целлюлозы представлен на рисунке 1.



1 – зола, ·10⁻³, 2 – альфа-целлюлоза, 3 – лигнин, ·10⁻²

*Данные по костре технической конопли и лиственничной древесине любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими сельскохозяйственными отходами

Рисунок 1 – Компонентный состав беленой целлюлозы

Для получения МКЦ согласно ГОСТ 32770-2014 необходимо, чтобы количественное содержание альфа-целлюлозы перед гидролизом составляло не

менее 92 % и зольных компонентов менее 0,1 %. Данные, представленные на рисунке 1, подтверждают соответствие полученных показателей требованиям стандарта, предъявляемым к сырью. Далее целлюлозу подвергали гидролизу с использованием соляной кислоты при различных технологических параметрах (таблица 2).

Таблица 2 – Свойства образцов МКЦ при технологических параметрах химической обработки (концентрация соляной кислоты, температура, продолжительность гидролиза)

Качественные характеристики МКЦ	Листья ананаса		Солома пшеницы		Хлопковый линт		Костра технической конопли*		Древесина лиственницы
	43,75 кг/м ³ , 80 °С, 50 мин	72,92 кг/м ³ , 100 °С, 80 мин	43,75 кг/м ³ , 80 °С, 50 мин	72,92 кг/м ³ , 100 °С, 80 мин	43,75 кг/м ³ , 80 °С, 30 мин	72,92 кг/м ³ , 100 °С, 70 мин	54,69 кг/м ³ , 80 °С, 60 мин	91,15 кг/м ³ , 100 °С, 120 мин	91,15 кг/м ³ , 100 °С, 120 мин
Белизна, %	83,6	78,2	84,3	78,6	91,1	87,8	81,3	77,4	81,4
Насыпная плотность, кг/м ³	0,241	0,264	0,338	0,356	0,383	0,405	0,294	0,315	0,320
Степень полимеризации	310	234	400	213	285	142	337	109	111
Степень кристалличности, %	61,4	70,1	61,9	70,3	68,0	74,5	63,0	72,0	77,5
-*Данные по костре технической конопли и лиственничной древесине любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими сельскохозяйственными отходами									

Анализ данных показал, что для получения МКЦ из целлюлозы костры технической конопли и лиственничной древесины необходимо использовать технологические параметры процесса гидролиза (концентрация кислоты, температура, продолжительность гидролиза) в среднем в 1,5 раза выше, по сравнению с целлюлозой соломы пшеницы, хлопкового линта и листьев ананаса. Наблюдаемое различие обусловлено анатомическим строением волокон: наличие утолщенных многослойных клеточных стенок у конопли и лиственничной древесины снижает скорость массопереноса кислоты, что, в свою очередь, требует интенсификации параметров гидролиза при переработке данного вида сырья.

Несмотря на то, что при получении МКЦ с концентрацией соляной кислоты 72,92 кг/м³ все показатели МКЦ выше, кроме белизны и выхода, чем при концентрации – 43,75 кг/м³, тем не менее, возможен риск деградации готового продукта, что приведет к снижению качества МКЦ. В то же время при низкой концентрации кислоты степень полимеризации примерно в 2 раза выше, а степень кристалличности на 10 % ниже, что снижает реакционную способность готового продукта и как следствие ограничивает область его применения в различных отраслях промышленности.

В связи с этим в работе была разработана блок-схема процесса получения МКЦ из отходов растительного происхождения с включением предгидролизного размола волокнистой массы (рисунок 2).

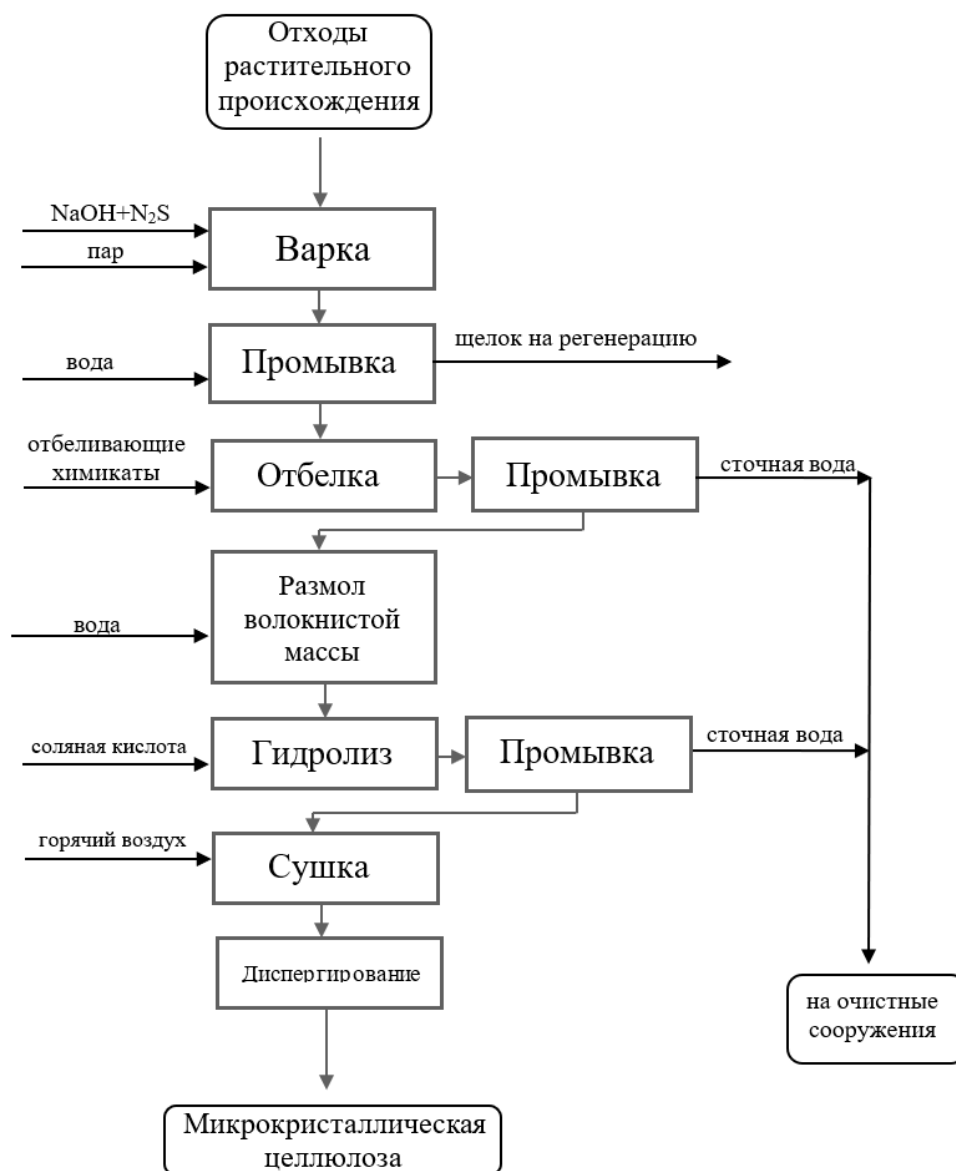


Рисунок 2 – Блок-схема процесса получения МКЦ

Подготовленное сырье загружают в котел 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. По окончании варки целлюлозная масса поступает на промывку для отделения черного щелока от полученной целлюлозы. Далее черный щелок поступает на регенерацию химикатов. Полученный в результате каустизации белый щелок вновь используют для варки растительного сырья.

После варки целлюлозная масса поступает в башню, где подвергается отбелке по технологии ECF (без применения молекулярного хлора) и затем поступает на промывку. Полученная техническая целлюлоза влажностью 50 % направляется в гидроразбиватель, где смешивается с водой до концентрации

1 – 2 %. После предварительной подготовки волокнистая масса подаётся в дисковую мельницу.

Размолотая волокнистая масса поступает в химический реактор для получения МКЦ, в котором смешивается с концентрированной соляной кислотой для достижения концентрации 43,73 – 73,42 кг/м³ и нагревается до температуры 80 – 100 °С. Гидролиз протекает при нормальном атмосферном давлении в течение фиксированного временного интервала, составляющего от 30 до 80 мин. По завершении процесса гидролиза МКЦ тщательно промывается дистиллированной водой до значения рН 7,0±0,1, что гарантирует полную нейтрализацию остаточной кислоты. Отработанная кислота нейтрализуется добавлением карбоната кальция, едкого натра или соды.

Заключительными этапами технологического процесса являются сушка готового продукта в распылительной сушилке и последующее диспергирование в шаровой мельнице, что способствует равномерному распределению частиц по размерам и формированию стабильной порошковой композиции, пригодной для дальнейшего промышленного использования.

С целью улучшения качественных характеристик МКЦ и снижения удельного расхода химических реагентов на этапе, предшествующем гидролизу, проводили размол волокнистой массы в водной среде. Основное назначение размола заключается в разрушении межмолекулярных связей внутри клеточной стенки, увеличении их внешней удельной поверхности (фибрилляция и набухание), придании определенных размеров волокнам по длине и ширине. Исследования влияния размола целлюлозы из отходов растительного происхождения на различные характеристики МКЦ были проведены на полупромышленной дисковой мельнице при использовании традиционной восьмисекторной гарнитуры с прямолинейной формой ножей и углом наклона к радиусу 22,5°, выбранной на основании результатов экспериментов, проведенных ранее на кафедре МАПТ, под руководством Алашкевича Ю.Д. Отбор проб осуществляли в диапазоне степеней помола от 15 до 85 °ШР (по шкале Шоппер-Риглера).

В таблице 3 представлены количественные значения компонентного состава целлюлозы из отходов растительного происхождения, полученные после размола волокнистой массы. Важно, чтобы в сырье для получения МКЦ было минимальное количество остаточного лигнина и зольности, так как зольность снижает качество МКЦ, а лигнин затрудняет растворение и доступ химических реагентов к реакционным центрам волокон. Анализ данных показал, что с увеличением степени помола по шкале Шоппер-Риглера независимо от вида сырья происходит снижение количественных значений содержания лигнина в среднем в 1,3 раза и зольных компонентов – в 1,2, в то время как содержание альфа-целлюлозы повышаются в 1,2 раза.

На втором этапе исследований были проанализированы структурно-морфологические свойства волокнистой массы (длина волокна, водоудерживающая способность, внешняя удельная поверхность, фракционный состав) в зависимости от степени помола.

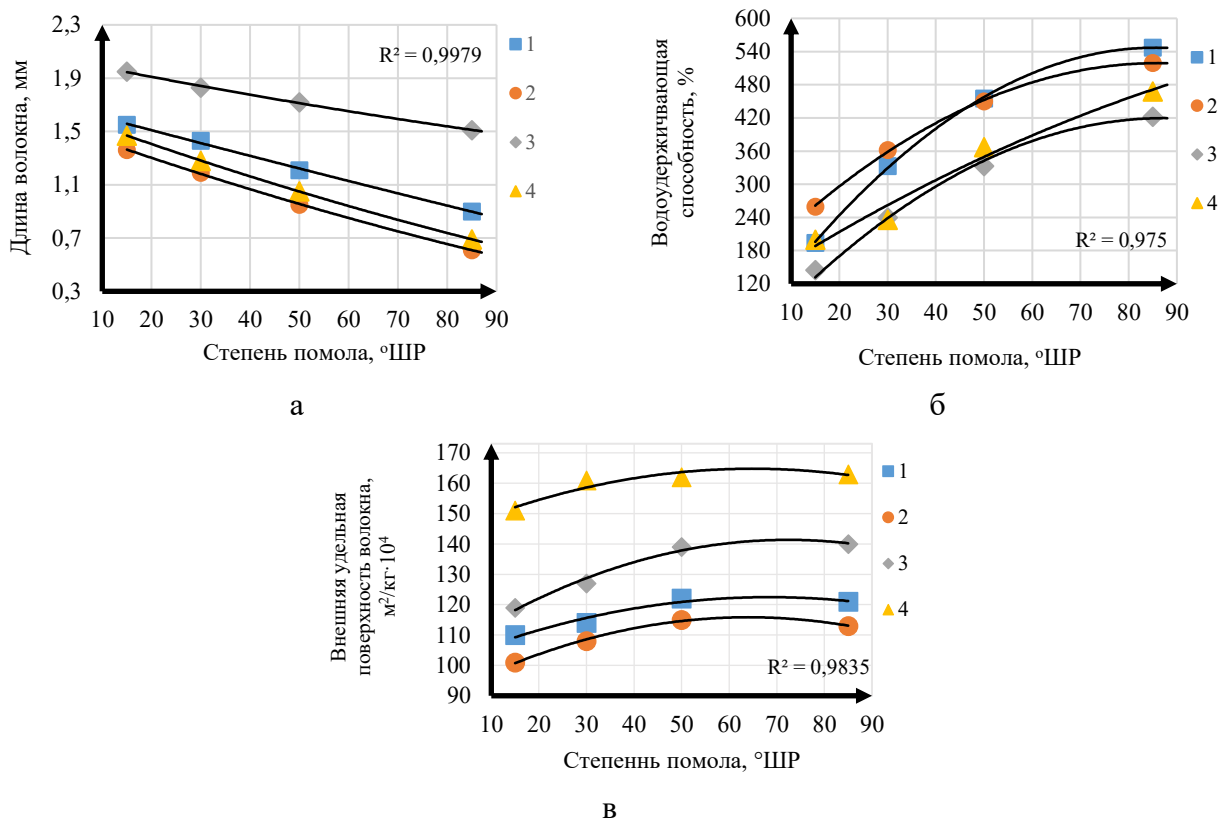
Таблица 3 – Компонентный состав белой целлюлозы из отходов растительного происхождения

	Степень помола, °ШР	Компонентный состав, %		
		альфа-целлюлоза	лигнин	зольность
Листья ананаса	15	93,61	0,48	0,051
	30	93,80	0,44	0,048
	50	94,12	0,39	0,045
	85	94,50	0,36	0,039
Солома пшеницы	15	96,61	0,40	0,057
	30	96,78	0,34	0,054
	50	97,09	0,30	0,050
	85	97,53	0,26	0,047
Хлопковый лент	15	97,53	0,26	0,036
	30	97,68	0,21	0,032
	50	97,93	0,19	0,028
	85	98,27	0,15	0,023
Костра технической конопли	15	94,53	0,43	0,048
	30	94,65	0,38	0,044
	50	94,76	0,33	0,041
	85	94,91	0,31	0,036

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

Установлено, что зависимость изменения длины волокна (рисунок 3а), от степени помола волокнистой массы имеет линейный характер независимо от вида сырья. При этом наибольшее снижение данного показателя (на 55 %) наблюдается у целлюлозы из соломы пшеницы и близко к значениям костры технической конопли (53 %). Снижение длины волокна приводит к повышению содержания мелкой фракции и уменьшению крупной, что подтверждается значениями фракционного состава: с ростом степени помола волокнистой массы от 15 до 85 °ШР содержание крупной фракции снизилось в среднем в 1,5 – 2 раза, от 15 до 50÷60 °ШР содержание средней фракции увеличилось на 23 % за счет снижения крупной фракции, при этом содержание мелкой фракции 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 %.

С увеличением степени помола водоудерживающая способность волокнистой массы (см. рисунок 3б) костры технической конопли возрастает на 57,2 %, что ниже, чем у листьев ананаса и хлопкового линта (64±1 %), но выше, чем у соломы пшеницы, показатели которой увеличились на 50 %. Наибольшие значения водоудерживающей способности объясняется высоким содержанием мелкой фракции, способствующей удержанию воды, поскольку удельная поверхность волокнистой мелочи примерно в 4 – 7 раз выше, чем у волокон из крупной фракции.



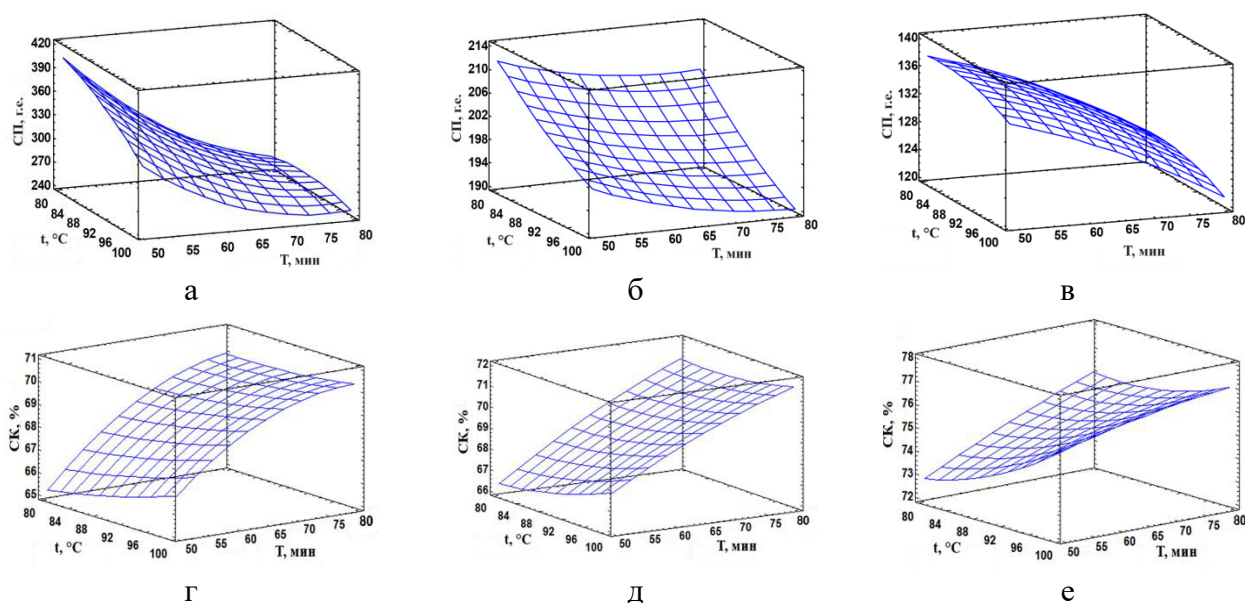
а – длина волокна, б – водоудерживающая способность, в – внешняя удельная поверхность
 1 – целлюлоза из листьев ананаса, 2 – целлюлоза из соломы пшеницы,
 3 – целлюлоза из хлопкового лinta, 4 – целлюлоза из костры технической конопли*
 * Данные по костре технической конопли любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и
 использованы в качестве сравнения с другими сельскохозяйственными отходами

Рисунок 3 – Зависимость различных показателей от степени помола волокнистой массы

Качественные характеристики внешней удельной поверхности (см. рисунок 3в) одинаковы для всех видов сырья. С ростом степени помола от 15 до 85 °ШР наблюдается рост данного показателя для целлюлозы из: хлопкового лinta на 18 %, листьев ананаса – 10 %, соломы пшеницы – 12 % и костры технической конопли на 8 %, что сопоставимо со значениями, полученными для листьев ананаса. Увеличение значений внешней удельной поверхности в процессе размола обусловлено механическим воздействием на волокнистый материал, сопровождающимся одновременным действием напряжений сжатия, кручения и сдвига. В результате волокна подвергаются раздавливанию, продольному расщеплению и фибрилляции.

Третий этап исследований заключался в планировании, реализации многофакторного эксперимента и изучении качественных показателей МКЦ. На основании литературных источников выявлено, что качество и выход МКЦ зависят от вида исходного сырья и условий его гидролиза. При выборе наиболее эффективных режимов гидролиза руководствовались следующими показателями качества МКЦ: выход $\geq 92,0$ %, степень полимеризации ≤ 350 и белизна ≥ 80 % (ГОСТ 32770-2014).

Оценку влияния режимов гидролиза: X_1 – продолжительности процесса гидролиза (30 – 80 мин), X_2 – степени помола (15 – 85 °ШР), X_3 – температуры (80 – 100 °С), X_4 – концентрации кислоты (43,75 – 72,92 кг/м³) на величину выходных параметров: Y_1 – степени полимеризации и Y_2 – степени кристалличности МКЦ проводили с помощью программы STATGRAPHICS® Centurion. Анализ поверхностей отклика (рисунок 4) показал, что изменение степени полимеризации и степени кристалличности в зависимости от условий гидролиза подчиняется сходным закономерностям для всех исследованных видов сырья. Поэтому далее в работе рассматриваются полученные зависимости и уравнения регрессии на примере соломы пшеницы. Остальные случаи представлены в приложении В диссертационной работы.



а – 15 °ШР, б – 50 °ШР, в – 85 °ШР: степень полимеризации
г – 15 °ШР, д – 50 °ШР, е – 85 °ШР: степень кристалличности

Рисунок 4 – Зависимость степени полимеризации и степени кристалличности МКЦ из соломы пшеницы от температуры и продолжительности размола при концентрации кислоты 43,75 кг/м³

Полученные математические модели с нормализованными обозначениями факторов для определения влияния технологических факторов гидролиза на выходные параметры МКЦ имеют следующий вид:

– для степени полимеризации:

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

– для степени кристалличности:

$$Y_2 = 12,679 + 0,311 \cdot X_1 + 0,245 \cdot X_2 + 0,299 \cdot X_3 + 0,462 \cdot X_4 - 0,002 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,001 \cdot X_2^2 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,003 \cdot X_3 \cdot X_4. \quad (3)$$

Результаты регрессионного анализа показывают, что с повышением степени помола волокнистой массы от 15 до 85 °ШР степень полимеризации МКЦ снижается в 3,7 раза, а степень кристалличности повышается в 1,2 раза.

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

Из полученных графиков поверхностей отклика и диаграмм Парето (рисунок 5) следует, что в процессе гидролиза целлюлозы наибольшее влияние на изменение величины степени полимеризации и степени кристалличности оказывает степень помола по шкале Шоппер-Риглера (независимо от вида сырья).

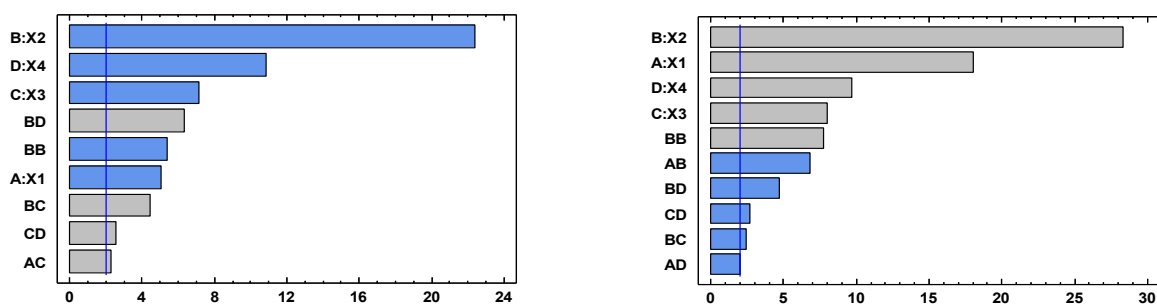


диаграмма Парето степени полимеризации диаграмма Парето степени кристалличности

Рисунок 5 – Результаты регрессионного анализа для МКЦ из соломы пшеницы

Наименьшее влияние на степень кристалличности МКЦ из листьев ананаса, соломы пшеницы, хлопкового линта оказывает температура, на степень полимеризации МКЦ из соломы пшеницы и хлопкового линта – продолжительность гидролиза, из листьев ананаса – температура.

Определена область 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/м³, из целлюлозы хлопкового линта: длительность гидролиза – 30 мин, степень помола – 50 °ШР, температура – 80 °С, концентрация соляной кислоты – 43,75 кг/м³.

Таким образом, в процессе кислотного гидролиза целлюлозы выявлено:

- предгидролизный размол оказывает значительное влияние на степень набухания МКЦ. Так, у МКЦ из листьев ананаса и соломы пшеницы набухаемость при 85 °ШР увеличилась в 2 и 1,8 раз соответственно, в то время как у хлопкового линта в 3 раза;

- наиболее высокие значения насыпной плотности получены у хлопкового линта при степени помола 15 °ШР – 0,383÷0,405 кг/м³, при 85 °ШР – 0,610÷0,622 кг/м³;

- распределение фракционного состава МКЦ по размерам частиц изменяется в зависимости от степени помола волокнистой массы по шкале Шоппер-Риглера. При степени помола 15 °ШР доля фракции более 100 мкм варьируется от 69 до 75 %, после размла этот показатель снижается и находится в интервале 8 – 17 %. Одновременно доля фракции размером 50 – 100 мкм становится преобладающей и составляет от 53 % до 56 %.

На четвертом этапе исследований осуществлялась оценка влияния добавки МКЦ на органолептические и качественные показатели мучных кондитерских изделий. Для этого была разработана рецептура теста для кексов, предусматривающая частичную замену пшеничной муки МКЦ, полученной из соломы пшеницы, в количестве 15 % от массы муки. 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 за счет применения в рецептуре клетчатки. Калорийность продукта в сравнении с традиционным рецептом (кекс столичный) снизилась на 20 %.

Глава 4. Оценка экономической эффективности получения микрокристаллической целлюлозы из отходов растительного происхождения

Расчёт экономической эффективности показал, что использование отходов растительного происхождения в качестве сырья для получения МКЦ позволит снизить зависимость от деловой древесины и себестоимость готовой продукции. Древесина относится к многолетним растениям, период роста которых составляет десятки лет, а формирование новых лесных массивов требует существенных временных затрат и инвестиций. Кроме того, заготовка древесины сопряжена с большими трудозатратами и материальными расходами, что влияет на итоговую стоимость продукции.

Использование агропромышленных отходов имеет ряд преимуществ перед переработкой деловой древесины: сельскохозяйственные культуры растительного происхождения быстро растут и каждый сезон обеспечивают новый урожай; большинство отходов растительного происхождения легко собираются механизированным способом и широко распространены, т.к. практически все регионы обладают собственной сырьевой базой; переработка растительной биомассы в целлюлозу позволяет сократить выбросы углекислого газа (за счет исключения сжигания отходов) и предотвращает деградацию почв.

Исходя из средней цены на весь заготовительный процесс древесины (вырубка, обрезка сучьев, транспортировка, окашивание, рубка на щепу), затраты на получение 1 т целлюлозы составляют 30 – 60 тыс. руб., в то время как для сборки, упаковки и транспортировки, например, соломы пшеницы необходимо затратить 5 – 7 тыс. руб. (эти цифры достаточно условны и зависят от множества факторов, таких как регион, специфика сырья и используемые технологии).

Оценка экономической эффективности получения МКЦ из отходов растительного происхождения, в частности из соломы пшеницы, в сравнении с получением МКЦ из деловой древесины, показала целесообразность предлагаемых технологических решений. Общая экономия с учетом заготовительных, материальных затрат, электроэнергии и расхода воды на 1 т МКЦ составила – 55 тыс. руб.

Выводы

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, что обосновывает перспективность 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.

Основные материалы диссертации изложены в следующих работах:

В изданиях из перечня ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации:

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

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

В изданиях, включенных в международную базу цитирования Scopus и Web of Science:

3. 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, Е.А. Slizikova [et al.] // BioResources. – 2024. – Vol. 19, No. 2. – P. 2811-2825. – DOI 10.15376/biores.19.2.2811-2825.

4. 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. Слизи́кова // Химия растительного сырья. – 2023. – № 3. – С. 317-327. – DOI 10.14258/jcprm.20230312008.

5. Marchenko, R. A. Use of a knifeless grinding plant for waste paper recycling / R. A. Marchenko, Е. А. Slizikova, V. I. Shurkina // E3S Web of conferences : VIII International Conference on Advanced Agritechologies, Environmental Engineering and Sustainable Development (AGRITECH-VIII 2023), Krasnoyarsk, 29-31 марта 2023 г.– EDP Sciences: EDP Sciences, 2023. – Vol. 390. – P. 05006. – DOI 10.1051/e3sconf/202339005006.

Объекты интеллектуальной собственности:

6. Патент № 2803626 С1 Российская Федерация, МПК D21C 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. Слизи́кова ; заявитель ФГБОУ ВО «СибГУ им. М.Ф. Решетнёва».

7. Патент № 2813723 С1 Российская Федерация, МПК C08B 15/00, D21C 1/04, D21C 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. Слизи́кова ; заявитель ФГБОУ ВО «СибГУ им. М.Ф. Решетнёва».

8. Патент № 2855483 С1 Российская Федерация, МПК A21D 8/02, МПК A21D 2/36. Способ приготовления теста для кексов : № 2025110823 : заявл. 25.04.2025 : опубл. 02.02.2026 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е.А. Слизи́кова, Е.В. Каплев, С. А. Пожаркова ; заявитель ФГБОУ ВО «СибГУ им. М.Ф. Решетнёва».

Публикации в других изданиях и материалах конференции:

9. Способы получения микрокристаллической целлюлозы из однолетних растений / Л. В. Юртаева, Е. А. Слизи́кова, 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 : СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2024. – С. 232-236.

10. Слизи́кова, Е. А. Роль процесса размола при получении микро-кристаллической целлюлозы / Е. А. Слизи́кова, 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 : СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2024. – С. 188-190.

11. 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 «СибГУ им. М.Ф. Решетнева», 2024. – No. 23. – P. 272-274.
12. 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 «СибГУ им. М.Ф. Решетнева», 2023. – С. 241-243.
13. 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 проф. В.И. Комарова. – Архангельск, 2023. – С. 385-390.
14. Исследование влияния рисунка ножевой гарнитуры на процесс получения мелкодисперсной целлюлозы / Л. В. Юртаева, Е. А. Слизикова, Ю. Д. Алашкевич, [и др.] // Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки : материалы Всерос. науч.практ. конф. / Под ред. Ю.М. Казакова [и др.]. – Казань : КНИТУ, 2023. – С. 387-391.
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 : СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2023. – С. 868-870.
16. Слизикова, Е. А. Получение микрокристаллической целлюлозы из сельскохозяйственных отходов растительного происхождения / Е. А. Слизикова // Решетневские чтения : материалы XXIX Междунар. науч.-практ. конф., посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева. – Красноярск : СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2025. – С. 1289-1291.
17. Фролова, Я. А. Современные методы переработки растительных сельскохозяйственных отходов / Я. А. Фролова, Е. А. Слизикова // Решетневские чтения : материалы XXIX Междунар. науч.-практ. конф., посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева: в 2-х частях. – Красноярск : СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2025. – С. 1304-1306.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность к.ф.-м.н., **Шабанову Александру Васильевичу** ведущему научному сотруднику Института физики СО РАН за помощь в организации проведения исследований методами электронной микроскопии и сотрудникам СибГУ им. М.Ф. Решетнева: к.т.н., доценту **Марченко Роману Александровичу** за помощь при подготовке публикации материалов исследований в открытой печати; к.т.н., доценту **Каретниковой Наталье Викторовне** за консультацию по определению режимов варки целлюлозы; **Коркиной Милии Александровне** учебному мастеру за оказанную помощь в подготовке отдельных химических реагентов.