

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Федотова Ольга Вячеславовна

**Процессы переработки целлюлозы в суб- и сверхкритических
флюидах, криотропное гелеобразование и сушка**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре химического и фармацевтического инжиниринга федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Меньшутина Наталья Васильевна, заведующий кафедрой химического и фармацевтического инжиниринга ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,
профессор Абиев Руфат
Шовкетович

Заведующий кафедрой «Оптимизация химической и биотехнологической аппаратуры», ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Кандидат технических наук, доцент
Мазанов Сергей Валерьевич

Доцент кафедры «Теоретических основ теплотехники», ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Ведущая организация: Акционерное общество «Росхимзащита».

Защита состоится 25 декабря 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.09 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443, конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте: https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/.

Автореферат разослан «__» ноября 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета РХТУ.2.6.09
Кандидат технических наук, доцент



В.А. Василенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В соответствии с указом Президента Российской Федерации от 28 февраля 2024 года № 145 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» одним из приоритетных направлений является переход к передовым технологиям создания высокотехнологической продукции, основанным на применении новых материалов. К таким материалам можно отнести наноструктурированные материалы на основе биополимеров. Целлюлоза, являясь одним из наиболее распространённых возобновляемых биополимеров, имеет большой потенциал для использования в качестве альтернативы синтетическим полимерам.

В настоящее время производство нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) в России находится преимущественно на стадии научных исследований. В данной работе исследована и разработана технология переработки целлюлозы с использованием гидролиза в субкритической воде. Предлагаемый подход перспективен для получения высококачественной целлюлозы широкого спектра назначения.

Высокопористые материалы на основе целлюлозы представляют особый интерес благодаря высокой удельной площади поверхности и большому объёму пор в сочетании с биоразлагаемостью и биосовместимостью. Кроме того, большое количество отходов на основе целлюлозы, производимое по всему миру, в значительной степени остаётся неиспользованным ресурсом. В данной работе представлена разработка технологий переработки целлюлозы и бумажных отходов и получения высокопористых материалов.

В рамках диссертационной работы разработаны технологии получения различных функциональных материалов на основе целлюлозы: нанокристаллической целлюлозы, аэрогелей на основе целлюлозы и высокопористые материалы из переработанных бумажных отходов.

Работа выполнена в рамках соглашения от «29» апреля 2025 г. № 075-03-2025-355/4 между РХТУ им. Д.И. Менделеева и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации на выполнение работ по теме «Иерархические пористые материалы для персонализированных имплантатов и изделий медицинского назначения» (уникальный идентификатор: FSSM-2025-0007).

Степень разработанности темы. Исследования процессов в суб- и сверхкритических флюидах проводятся в ФГБОУ ВО КНИТУ (г. Казань), ИК СО РАН и ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск), ФИЦКИА УрО РАН (г. Архангельск), ИОНХ РАН им. Н. С. Курнакова, МГУ им. М.В. Ломоносова и РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва). Однако, процессы переработки целлюлозы в суб- и сверхкритических флюидах для получения высокопористых материалов на ее основе являются новыми для химической промышленности Российской Федерации, в связи с чем в научно-технической литературе

работы по исследованию данных процессов практически не представлены.

Цель работы заключалась в разработке процессов переработки целлюлозы в суб- и сверхкритических флюидах и получения наноструктурированных материалов на ее основе.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели были сформированы следующие научно-технические задачи:

1. Экспериментальное исследование процесса переработки целлюлозы в субкритической воде. Исследование влияния параметров процесса на выход продукта и его характеристики.

2. Исследование процесса получения аэрогелей с использованием сверхкритической сушки при варьировании подходов к проведению процесса гелеобразования целлюлозы (химическая сшивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением). Исследование влияния концентраций исходных компонентов и параметров процесса на структуру аэрогелей.

3. Исследование процесса переработки бумажных отходов для получения высокопористого материала на основе целлюлозы. Аналитические исследования полученных образцов, оценка факторов, влияющих на характеристики образцов. Оценка эффективности полученных материалов в качестве сорбентов нефти.

4. Разработка клеточно-автоматной модели процесса сорбции нефти высокопористыми материалами на основе целлюлозы.

5. Расчет экономических затрат на процессы получения высокопористых материалов на основе целлюлозы из вторичного сырья для полупромышленного производства.

Научная новизна.

Исследовано влияние параметров процесса переработки целлюлозы в субкритической воде на выход нанокристаллической целлюлозы. Установлены зависимости характеристик НКЦ от параметров процесса (температура, давление, время).

Предложены механизмы формирования структуры аэрогелей на основе целлюлозы в зависимости от подхода к проведению процесса гелеобразования.

Исследовано влияние УЗ-воздействия, примененного на стадии криотропного гелеобразования, на структуру и морфологию аэрогелей на основе целлюлозы после сверхкритической сушки. Показано, что УЗ-воздействие способствует формированию макропор.

Установлено влияние УЗ-воздействия на кинетику заморозки растворов целлюлозы. Выявлено, что УЗ-воздействие позволяет ускорить процесс начала кристаллизации без переохлаждения раствора.

Исследована кинетика процесса сорбции образцов нефти с поверхности воды высокопористыми материалами при варьировании концентрации целлюлозы.

Разработана клеточно-автоматная модель процесса сорбции нефти высокопористыми материалами на основе целлюлозы.

Практическая и теоретическая значимость работы.

Разработана методика получения нанокристаллической целлюлозы с использованием гидротермального процесса переработки целлюлозы в субкритической воде.

Разработаны методики получения аэрогелей с использованием сверхкритической сушки при варировании подходов к проведению процесса гелеобразования целлюлозы (химическая сшивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением). Получены аэрогели на основе целлюлозы, которые могут быть использованы в качестве матриксов для культивирования клеток и систем доставки активных фармацевтических ингредиентов.

Разработан процесс переработки бумажных отходов и технологическая схема для получения гидрофобных высокопористых материалов на основе целлюлозы. Доказана эффективность гидрофобных высокопористых материалов на основе целлюлозы в качестве сорбентов нефти.

Получены результаты вычислительных экспериментов кинетики сорбции нефти высокопористыми материалами с использованием разработанной клеточно-автоматной модели.

Проведен экономический расчет процессов получения высокопористых материалов на основе целлюлозы из вторичного сырья для полупромышленного производства.

Методология и методы исследования. В рамках проведения исследований были использованы методы сканирующей электронной микроскопии для исследования структуры поверхности аэрогелей; гелиевой пикнометрии для определения величины истинной плотности; азотной порометрии для определения величин удельной площади поверхности, объема и диаметра пор; рентгенофазового анализа для определения кристалличности целлюлозы; динамического светорассеяния для определения размера частиц наноцеллюлозы. Использован клеточно-автоматный подход. Аналитические исследования выполнены на оборудовании кафедры химического и фармацевтического инжиниринга и Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Положения, выносимые на защиту:

Результаты экспериментальных исследований процесса переработки целлюлозы в субкритической воде.

Механизмы формирования структуры аэрогелей на основе целлюлозы в зависимости от используемого подхода к проведению процесса гелеобразования. Кинетические зависимости заморозки растворов целлюлозы, в том числе с использованием УЗ-воздействия. Результаты экспериментальных исследований

процессов получения аэрогелей на основе целлюлозы с использованием сверхкритической сушки.

Результаты исследования процесса переработки бумажных отходов для получения гидрофобных высокопористых материалов на основе целлюлозы. Экспериментально доказанное применение высокопористых материалов на основе целлюлозы в качестве сорбентов нефти и средств экологической защиты.

Клеточно-автоматная модель кинетики сорбции нефти высокопористыми материалами с поверхности воды.

Результаты экономического расчета процессов получения высокопористых материала на основе целлюлозы из вторичного сырья для полупромышленного производства.

Степень достоверности результатов. В рамках исследований использовались обширные аналитические данные, полученные с помощью современного оборудования и общепризнанных методик исследования свойств материалов и веществ.

Апробация. Основные результаты диссертационной работы были доложены на XXXIII, XXXIV, XXXVII, и XXXVIII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2018, 2020, 2023, 2024 гг.); XIII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Тверь, 2023 г.); XV Всероссийской школе-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Иваново, 2024 г.); XX, XXI Международной конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2024, 2025 гг.); XXXIII Всероссийской конференции «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 2024 г.); VIII Международной научно-практической конференции «Современные энергосберегающие тепловые и массообменные технологии (сушка, тепловые и массообменные процессы) СЭТМТ» (Москва, 2023 г.). Автор является победителем конкурсного отбора на назначение стипендии Президента Российской Федерации.

Публикации. Основные положения диссертации получили полное отражение в 7 статьях, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts и GeoRef.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 137 наименований и приложения. Общий объем составляет 135 страниц печатного текста, включая 13 таблиц и 54 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описаны и обоснованы актуальность, научная новизна, практическая значимость и цель работы. Сформулированы основные исследовательские задачи для достижения поставленной цели.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Описаны способы растворения и переработки целлюлозы. Рассмотрены подходы к проведению процесса гелеобразования и методики получения аэрогелей на основе целлюлозы. Рассмотрены процессы, проводимые в суб- и сверхкритических флюидах, и оборудование для них. На основе литературного обзора сформулированы основные задачи работы и стратегия их решения.

Во второй главе описан разработанный процесс переработки целлюлозы в субкритической воде для получения нанокристаллической целлюлозы. Для данного процесса использовалась установка периодического действия, включающая аппарат высокого давления объемом 300 мл. Внешний вид и технологическая схема установки представлены далее (рисунок 1).

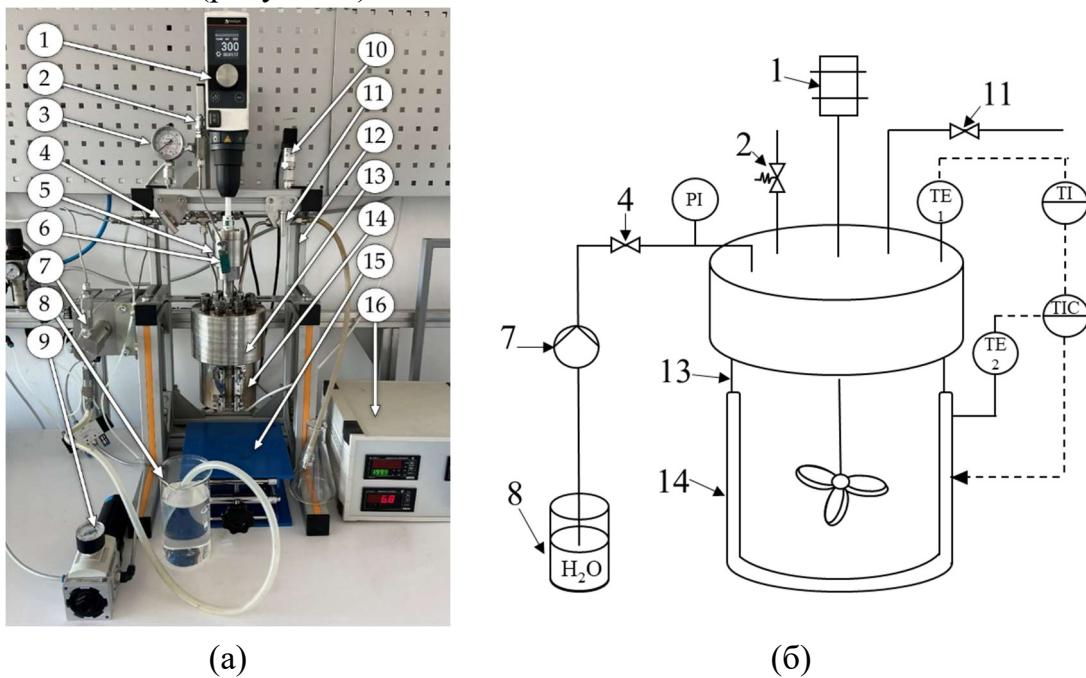


Рисунок 1 – Внешний вид (а) и принципиальная схема (б) установки для переработки целлюлозы в субкритической воде: 1 – привод мешалки; 2 – предохранительный клапан; 3 – манометр; 4 – вентиль входа; 5 – мешалка; 6 – термопара; 7 – плунжерный насос; 8 – емкость с водой; 9 – редуктор; 10 – датчик давления; 11 – вентиль выхода; 12 – рама; 13 – реактор; 14 – нагревательная рубашка; 15 – подъемный столик; 16 – контроллер; PI – манометр; TIC – регулятор температуры; TE1, TE2 – термопары; TI – датчик температуры

Общая схема процесса переработки целлюлозы состоит из нескольких основных этапов: гидролиз в субкритической воде; очистка от побочных продуктов реакции и непрореагированного исходного материала, сушка (рисунок 2).

Для оценки влияния параметров процесса (температуры, давления и времени) на выход и характеристики нанокристаллической целлюлозы был проведен полный факторный эксперимент. Уровни варьирования факторов: температура 160, 200°C; давление 10, 20 МПа; время 1, 3 ч. Дополнительная серия экспериментов была проведена в центре плана (180°C, 15 МПа, 2 ч).



Рисунок 2 – Схема переработки целлюлозы в субкритической воде

Показано, что выход продукта повышается с увеличением температуры, давления и длительности процесса (рисунок 3). Максимальный выход, составивший 32,0%, был получен при параметрах процесса: 200°C, 20 МПа, 3 ч.

Методом регрессионного анализа было выявлено уравнение зависимости выхода НКЦ от варьируемых параметров процесса:

$$\hat{y} = 9,69 + 5,59 \cdot x_1 + 3,24 \cdot x_2 + 4,46 \cdot x_3 + 3,26 \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (1)$$

где \hat{y} – выход НКЦ после переработки целлюлозы, %; x_1 – температура, °C, x_2 – давление, МПа, x_3 – время, ч.

Анализируя полученное уравнение можно сделать вывод, что наибольшее влияние на выход НКЦ оказывает температура процесса. Данную зависимость можно использовать для определения выхода в рассмотренном диапазоне значений.

Поскольку наибольший выход в основной серии экспериментов был получен при максимальных параметрах процесса, были проведены дополнительные эксперименты с увеличением температуры до 250°C и времени процесса до 6 ч. Показано, что при увеличении температуры и времени процесса наблюдается снижение выхода целевого продукта. Предположительно, это связано с тем, что происходит разложение не только аморфных участков целлюлозы, но и кристаллических.

Полученные в результате переработки целлюлозы в субкритической воде образцы НКЦ были проанализированы методом динамического светорассеяния (рисунок 4).

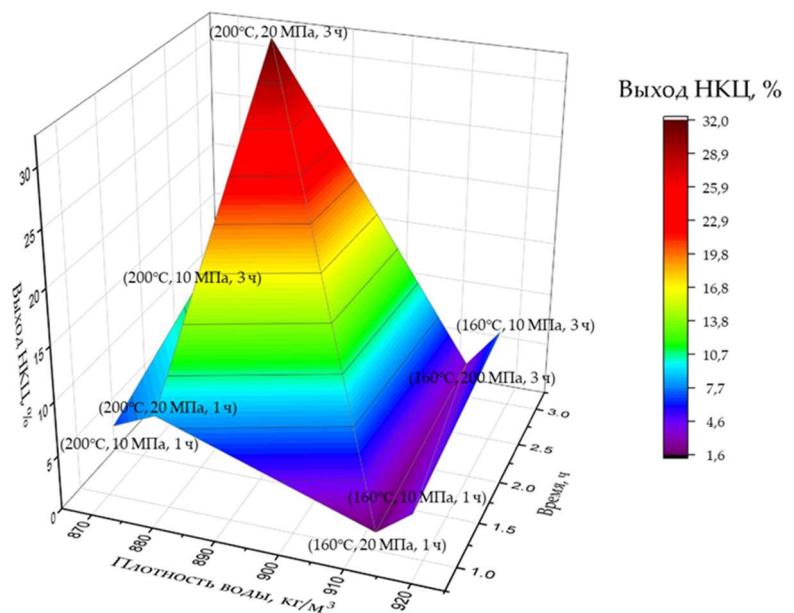


Рисунок 3 – График зависимости выхода НКЦ от плотности воды и длительности процесса

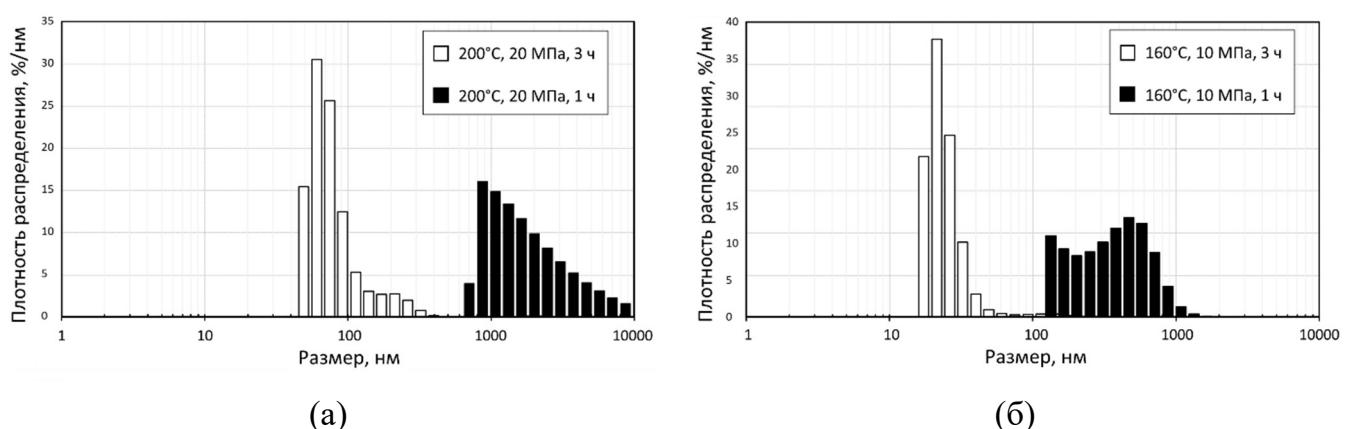


Рисунок 4 – Распределение частиц по размерам для полученных образцов НКЦ:
(а) – параметры проведения: 200°C, 20 МПа, ■ – 3 ч; □ – 1 ч; (б) – параметры проведения:
160°C, 10 МПа, ■ – 3 ч; □ – 1 ч

Установлено, что увеличение времени проведения процесса с 1 часа до 3 часов приводит к снижению размера частиц. Это связано с тем, что более длительное воздействие способствует деполимеризации целлюлозы. Кроме того, установлено, что

увеличение температуры и давления процесса до 200°C и 20 МПа, соответственно, приводит к формированию частиц большего размера. При увеличении температуры и давления формируются частицы более склонные к агломерации.

В результате данной работы была разработана методика получения НКЦ с использованием процесса гидролиза в субкритической воде. Полученная нанокристаллическая целлюлоза может быть использована в назальных системах доставки лекарственных средств в качестве носителя активного вещества и коллоидного стабилизатора.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований процессов получения аэрогелей на основе целлюлозы. В ходе получения аэрогелей на основе целлюлозы были выделены следующие основные этапы: растворение целлюлозы (в рамках диссертационной работы проведен выбор растворителя), гелеобразование, подготовка к сушке (замена растворителя), сверхкритическая сушка (рисунок 5). При разработке методики получения аэрогелей на основе целлюлозы исследовались различные подходы к гелеобразованию: химическая сшивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением CO₂. После сушки проводили комплексные аналитические исследования аэрогелей на основе целлюлозы: усадка, истинная плотность, кажущаяся плотность, удельная площадь поверхности, объем пор, пористость.



Рисунок 5 – Общая схема получения аэрогелей на основе целлюлозы

Для химической сшивки в качестве сшивющего агента выбран эпихлоргидрин (ЭХГ) и

было проведено варьирование массовой концентрации раствора ЭХГ для оценки влияния на свойства полученных аэрогелей на основе целлюлозы. Установлено, что увеличение содержания ЭХГ приводит к значительному снижению пористости и удельной поверхности. По результатам данных экспериментальных исследований была выбрана концентрация ЭХГ 4 масс.%, которая обеспечивает формирование стабильных гелей с развитой пористой структурой.

При исследовании процесса криотропного гелеобразования изучалось влияние ультразвукового воздействия на процесс заморозки и структуру получаемого материала. Для проведения экспериментов по исследованию влияния ультразвукового воздействия на задание иерархической пористости материалов на основе целлюлозы была собрана установка (рисунок 6).

Исследуемые образцы подвергались ультразвуковому воздействию в течение 15; 30; 60 минут. В данном исследовании использовался ультразвуковой генератор с выходной мощностью 50 Вт и частотой 40000 Гц.

Далее представлены данные о кинетике заморозки раствора с содержанием целлюлозы 2 масс.-% при УЗ-воздействии в течение 15, 30 и 60 мин и без УЗ-воздействия (рисунок 7).

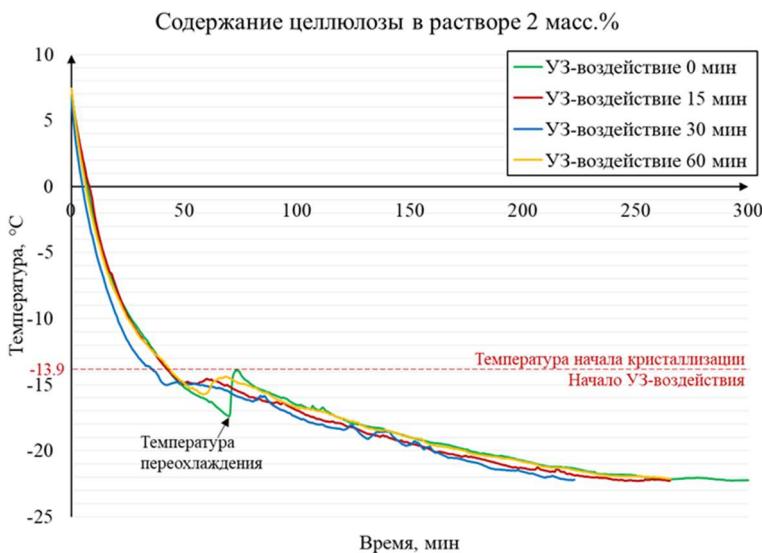


Рисунок 7 – Кинетика заморозки растворов с содержанием целлюлозы 2 масс.-% при ультразвуковом воздействии

Ультразвуковое воздействие позволяет ускорить процесс начала кристаллизации без переохлаждения раствора. Это связано с тем, что ультразвуковые волны создают в жидкости кавитационные пузырьки и ударные волны, которые в свою очередь служат

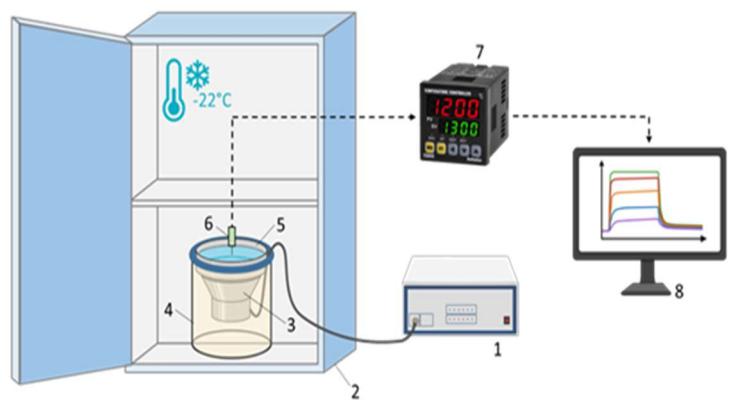


Рисунок 6 – Схема установки для ультразвукового воздействия на стадии заморозки: 1 – генератор ультразвука (40000 Гц, 50 Вт); 2 – морозильная камера; 3 – пьезоэлектрический преобразователь; 4 – ванна с маслом; 5 – чашка Петри с образцом; 6 – термопара; 7 – регистратор температуры; 8 – персональный компьютер

Таблица 1 – Характеристики аэрогелей, полученных с использованием криотропного гелеобразования при УЗ-воздействии

W _{целл} , масс.-%	Время УЗ- воздействия, мин	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{БДХ} , см ³ /г
2	0	413	2,7
	15	303	2,0
	30	306	2,2
	60	348	2,5

центрами зародышеобразования кристаллов льда. Таким образом, ультразвуковое воздействие позволяет интенсифицировать процесс заморозки при криотропном гелеобразовании. В таблице 1 представлены характеристики, полученные методом азотной порометрии, для образцов аэрогелей с массовым содержанием целлюлозы 2 масс. %.

Далее была проведена серия экспериментов по получению аэрогелей на основе целлюлозы с использованием гелеобразования под давлением в среде СО₂. Было проведено сравнение (таблица 2) характеристик аэрогелей на основе целлюлозы, полученных с использованием трех способов гелеобразования при варьировании массовой концентрации целлюлозы.

Таблица 2 – Структурные характеристики аэрогелей на основе целлюлозы, полученных с использованием различных способов гелеобразования

№	Способ гелеобразования	W _{целл} , масс. %	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{БДХ} , см ³ /г	P, %
1	Химическая сшивка	2	63 ± 7	0,34 ± 0,06	95,8
2		3	33 ± 7	0,23 ± 0,03	87,3
3		4	58 ± 11	0,18 ± 0,07	87,4
4		5	87 ± 46	0,31 ± 0,21	86,9
5		6	78 ± 34	0,36 ± 0,23	77,2
6		2	406 ± 8	2,64 ± 0,12	97,5
7	Криотропное гелеобразование	3	379 ± 7	2,21 ± 0,16	95,5
8		4	332 ± 5	2,08 ± 0,11	94,3
9		5	326 ± 5	1,95 ± 0,15	92,8
10		6	312 ± 8	1,54 ± 0,10	91,6
11		2	343 ± 11	3,70 ± 0,26	97,2
12	Гелеобразование, вызванное введением СО ₂ под давлением	3	325 ± 21	2,19 ± 0,24	97,3
13		4	281 ± 14	1,88 ± 0,13	95,5
14		5	232 ± 19	1,13 ± 0,14	94,9
15		6	225 ± 13	0,82 ± 0,04	93,3

При увеличении концентрации целлюлозы параметры удельной площади поверхности (S_{БЭТ}) и объема пор (V_{БДХ}) снижаются. Данную зависимость можно объяснить тем, что происходит уплотнение целлюлозного каркаса и уменьшение доли порового пространства при более высоких концентрациях целлюлозы. Для образцов аэрогелей, полученных методом химической сшивки, зависимости характеристик от концентрации целлюлозы отсутствуют.

По результатам сравнения был сделан вывод о том, что характеристики аэрогелей, полученных с применением химической сшивки, значительно ниже, чем для образцов,

полученных методами криотропного гелеобразования и гелеобразования под давлением. Образцы, полученные без использования сшивающих агентов, характеризуются высокой пористостью (выше 90%) на всем диапазоне варьируемого содержания целлюлозы. Таким образом, методы криотропного гелеобразования и гелеобразования под давлением позволяют получить высокопористый материал без использования токсичного сшивающего агента. Среди рассмотренных подходов к гелеобразованию криотропное гелеобразование способствует формированию аэрогелей на основе целлюлозы с наибольшей удельной площадью поверхности (до 406 м²/г) и пористостью (до 97,5%). Данный подход был использован в дальнейших исследованиях.

Представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (рисунок 8). Аэрогели на основе целлюлозы обладают развитой трёхмерной волокнистой структурой. Наблюдаемая структура состоит из переплетённых нановолокон и глобул целлюлозы, формирующих взаимосвязанную систему пор.

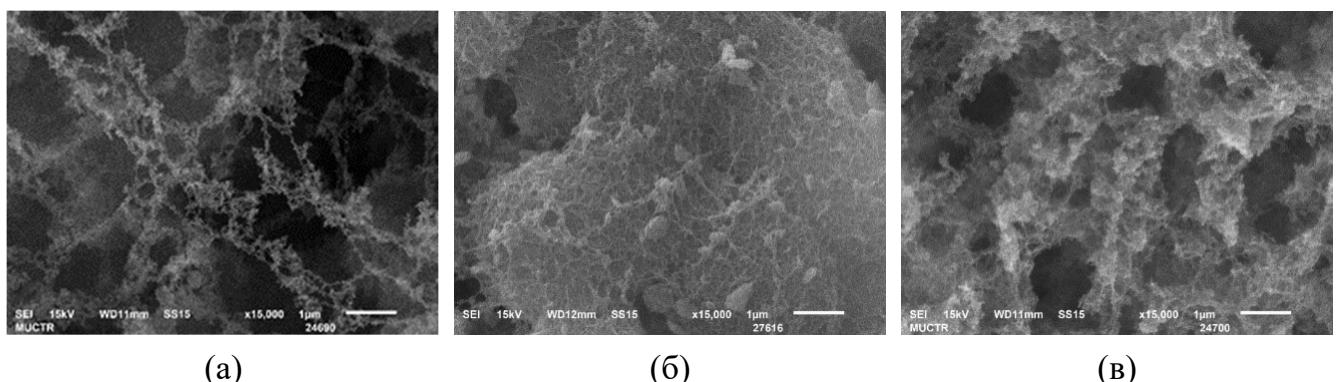


Рисунок 8 – СЭМ-снимки структуры аэрогелей, полученных с использованием подхода криотропного гелеобразование при различных концентрациях целлюлозы:
 (а) – 2 масс.%; (б) – 4 масс.%; (в) – 6 масс.%

По результатам данной части работы были разработаны методики получения аэрогелей с использованием трех подходов к проведению процесса гелеобразования целлюлозы (химическая сшивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением) и последующей сверхкритической сушкой. Полученные аэрогели на основе целлюлозы могут быть использованы в качестве матриксов для культивирования клеток и систем доставки активных фармацевтических ингредиентов. Предложены механизмы формирования структуры аэрогелей на основе целлюлозы в зависимости от используемого подхода к проведению процесса гелеобразования.

В четвертой главе представлены результаты разработки процесса получения высокопористых материалов путем переработки бумажных отходов, клеточно-автоматная модель кинетики процесса сорбции нефти данными материалами и произведен расчет экономических затрат на процессы получения высокопористых

материалов на основе целлюлозы из вторичного сырья для полупромышленного производства.

В первой части четвертой главы описан разработанный процесс получения высокопористых материалов на основе целлюлозы путем переработки бумажных отходов. Процесс включает следующие этапы: подготовка исходных компонентов;



Рисунок 9 – Схема переработки бумажных отходов и получения высокопористого материала на основе целлюлозы

используемым методом является газофазное осаждение органосилианов. В качестве гидрофобизирующего агента в данной диссертационной работе применяли метилтриметоксисилиан (МТМС).

Были получены гидрофобизированные образцы высокопористых материалов с концентрацией целлюлозы 0,75; 1,5; 2 масс.%. На рисунке 10 представлено фото образца гидрофобного сорбента на основе целлюлозы с концентрацией целлюлозного волокна 0,75 масс.%. Полученные материалы обладают ярко выраженными гидрофобными свойствами.

диспергирование бумажные отходов; криотропное гелеобразование; подготовка к сушке; сушка (сублимационная или сверхкритическая); гидрофобизация (рисунок 9). В данном разделе исследовалось влияние концентрации исходных компонентов и способа сушки на характеристики получаемого материала.

В качестве бумажных отходов в работе использовалась предварительно измельченная газета. Далее осуществляется диспергирование с использованием ротор-статорного гомогенизатора IKA T 25 digital ULTRA-TURRAX. Заключительным этапом получения сорбентов для очистки водных сред является гидрофобизация поверхности. Наиболее эффективным и широко

Проведены исследования характеристик полученных высокопористых материалов на основе целлюлозы, в том числе сорбционная емкость по следующим органическим жидкостям: машинное масло, 95%-й этиловый спирт (C_2H_5OH), дихлорметан (CH_2Cl_2) и нефть (восточносибирская) (таблица 3). Сорбционная емкость Q определяется как отношение массы сорбированной органической жидкости к массе образца до сорбции (ГОСТ 33627-2015).

Таблица 3 – Результаты сорбции органических жидкостей на образцах высокопористых материалов на основе целлюлозы

$\omega_{цел}$, масс.%	Сорбат	Сорбционная емкость, г/г	
		Сублимационная сушка	Сверхкритическая сушка
0,75	Этанол	27,9	26,0
	Дихлорметан	45,8	40,5
	Машинное масло	30,6	32,2
	Нефть	30,9	31,7
1,5	Этанол	21,5	19,8
	Дихлорметан	34,7	32,5
	Машинное масло	20,8	23,6
	Нефть	22,2	23,0
2	Этанол	21,0	17,8
	Дихлорметан	35,4	23,9
	Машинное масло	26,7	19,5
	Нефть	23,3	17,7



Рисунок 10 – Образец гидрофобного сорбента с каплей воды

Была изучена кинетика сорбции нефти для образцов высокопористыми материалами с различной концентрацией целлюлозы (рисунок 11). Показано, что максимальная скорость сорбции наблюдается в первые 10 секунд. Равновесное состояние, при котором сорбционная емкость достигает постоянного значения, устанавливается уже через 30 секунд для всех образцов.

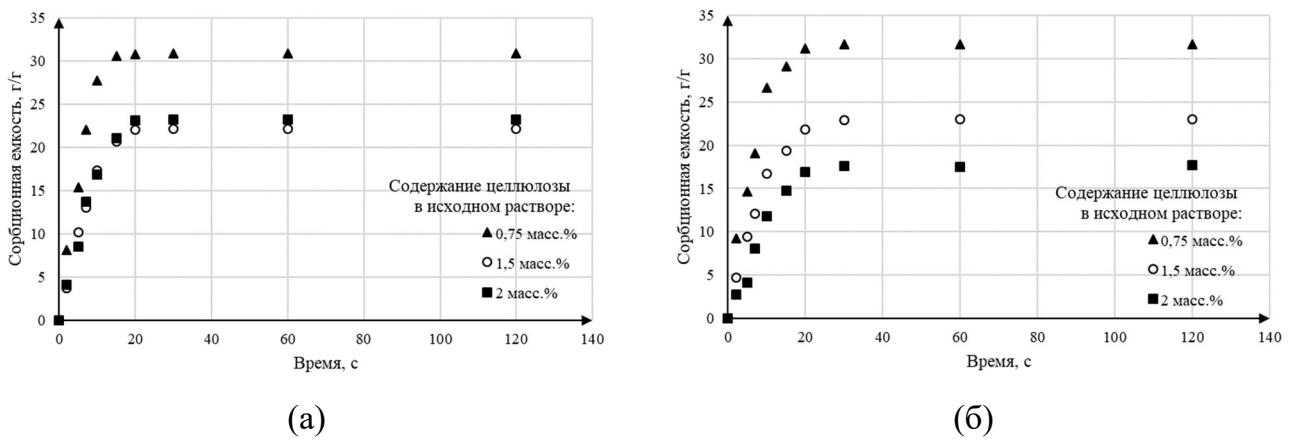


Рисунок 11 – Кинетика сорбции нефти образцами, полученными с применением:
(а) – сублимационной сушки; (б) – сверхкритической сушки

Показано, что получаемый материал – аэрогели на основе целлюлозы из переработанных бумажных отходов перспективны для использования в качестве сорбентов при очистке от разливов нефти.

Во второй части четвертой главы представлены результаты разработки гибридной модели процесса сорбции нефти в структуре высокопористых сорбентов, основанной на объединении метода решеточного уравнения Больцмана для расчета гидродинамики и клеточно-автоматного подхода для моделирования процесса сорбции. Модель реализована в дискретном пространстве, разделенном на кубические ячейки с тремя состояниями: «каркас аэрогеля», «жидкость» и «пограничный слой», при этом сорбция происходит исключительно в пограничном слое (рисунок 12). Была проведена серия вычислительных экспериментов (рисунок 13).

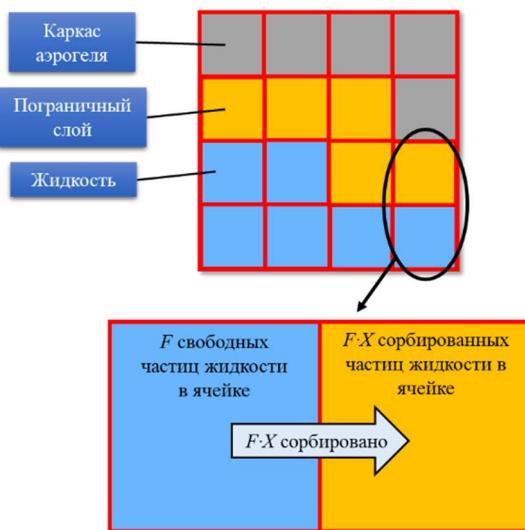


Рисунок 12 – Схематическое представление дискретного пространства: F – число частиц жидкости в ячейке, X – дискретный коэффициент сорбции

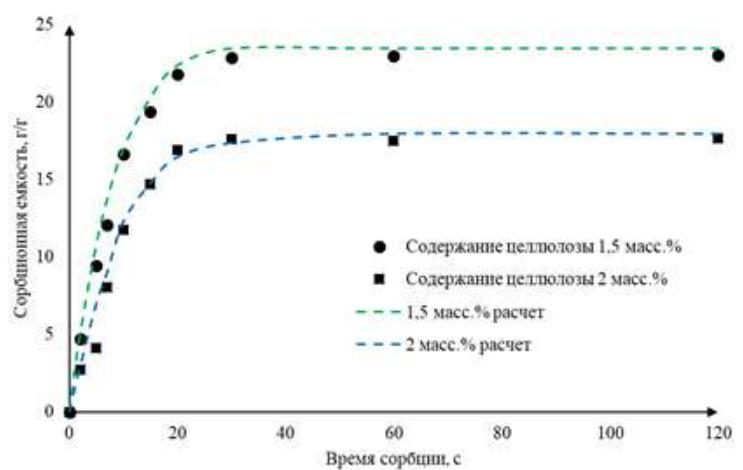


Рисунок 13 – Расчетные и экспериментальные кинетики сорбции высокопористых сорбентов с концентрацией целлюлозы 1,5 и 2 масс%

Вычислительные эксперименты показали высокую точность модели: отклонение расчетных сорбционных кривых от экспериментальных составило не более 11,4%, что подтверждает корректность разработанного подхода и его применимость для прогнозирования процессов сорбции в пористых гетерогенных телах сложной геометрии.

В третьей части четвертой главы представлена технологическая схема процесса переработки бумажных отходов (рисунок 14) и приведены результаты расчеты себестоимости высокопористых материалов на основе целлюлозы на полупромышленном уровне.

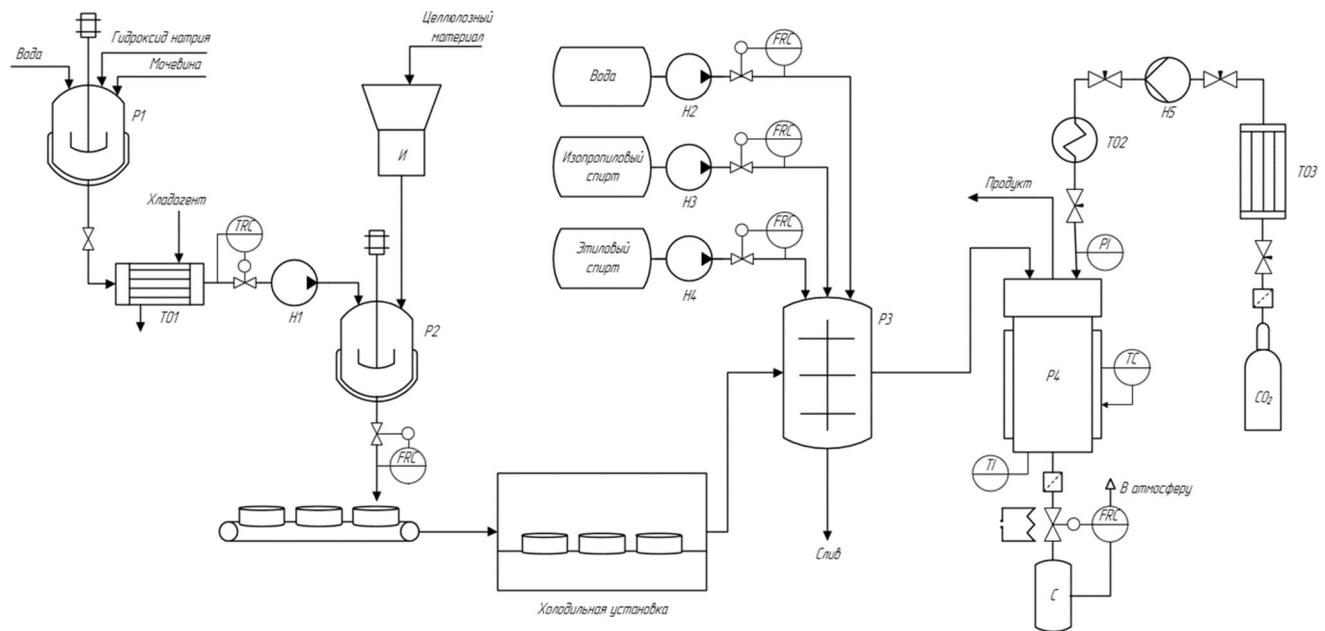


Рисунок 14 – Технологическая схема переработки бумажных отходов и получения высокопористого материала на основе целлюлозы: Р1 – реактор получения растворителя; Р2 – реактор получения раствора целлюлозы; Р3 – реактор для замены растворителя; Р4 – реактор высокого давления для проведения сверхкритической сушки; И – измельчитель; Н1, Н2, Н3, Н4 – насосы для подачи жидкости; Н5 – насос подачи диоксида углерода; ТО1 – теплообменник для охлаждения растворителя; ТО2 – теплообменник для нагрева диоксида углерода; ТО3 – конденсатор; С – сепаратор

Себестоимость высокопористых материалов на основе целлюлозы составила 190,03 руб/л. Несмотря на превышение стоимости над коммерческими аналогами, данный показатель является экономически обоснованным. Это объясняется исключительно высокой сорбционной емкостью материала, которая составляет от 18 до 32 грамм нефти на грамм сорбента, что на порядок превосходит большинство существующих решений.

Разработанная технология переработки целлюлозных отходов в высокопористые материалы, позволяет сократить разрыв между количеством целлюлозных отходов и их оптимальным использованием. Использование вторичного целлюлозного сырья для решения экологических задач соответствует принципам рационального природопользования, позволяя одновременно решать проблемы утилизации отходов и создания эффективных средств экологической защиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных в рамках диссертационной работы исследований сформулированы следующие выводы:

1. Проведены экспериментальные исследования процесса переработки целлюлозы в субкритической воде для получения НКЦ. Установлено, что увеличение температуры с 160 до 200°C и давления с 10 до 20 МПа приводит к увеличению выхода НКЦ. Дальнейшее увеличение температуры и продолжительности процесса уменьшает выход НКЦ, что связано с разложением целлюлозы до низкомолекулярных соединений. Получено уравнение регрессии, отражающее влияние параметров процесса на выход НКЦ.

2. Проведены комплексные аналитические исследования образцов НКЦ, полученных с использованием процесса гидролиза в субкритической воде. Выявлены зависимости характеристик полученных образцов НКЦ от параметров процесса. Увеличение времени процесса с 1 часа до 3 часов приводит к снижению размера частиц. Кроме того, установлено, что увеличение температуры и давления процесса до 200°C и 20 МПа, соответственно, приводит к формированию частиц большего размера. При увеличении температуры и давления формируются частицы более склонные к агломерации.

3. Разработаны процессы получения аэрогелей на основе целлюлозы. Исследованы различные подходы к проведению процесса гелеобразования целлюлозы (химическая сшивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением). Установлено влияние концентрации целлюлозы и процесса гелеобразования на характеристики аэрогелей. Образцы, полученные с использованием процесса криотропного гелеобразования, характеризуются наибольшими значениями удельной площади поверхности (до 406 м²/г) и пористости (до 97,5%). Исследована кинетика заморозки растворов целлюлозы, в том числе с использованием УЗ-воздействия. УЗ-воздействие позволяет интенсифицировать процесс начала кристаллизации без переохлаждения раствора.

4. Разработан процесс переработки бумажных отходов для получения гидрофобных высокопористых материалов на основе целлюлозы. Исследована кинетика процесса сорбции образцов нефти с поверхности воды высокопористыми материалами на основе целлюлозы. Установлено, максимальное значение сорбционной емкости достигается в течение первых 30 с процесса. Сорбционная емкость полученных материалов по отношению к нефти лежит в диапазоне от 18 до 32 г/г. По результатам исследования кинетики процесса сорбции была доказана эффективность полученных материалов в качестве средств экологической защиты.

5. Разработана гибридная модель, основанная на объединении метода решеточного уравнения Больцмана для расчета гидродинамики и клеточно-автоматного подхода для моделирования процесса сорбции. Доказана адекватность разработанной модели. Отклонение расчетных сорбционных кривых от экспериментальных составило не более 11,4%.

6. Разработана технологическая схема процесса переработки бумажных отходов для которой проведены расчеты себестоимости высокопористого материала на основе целлюлозы на полупромышленном уровне. Себестоимость высокопористых материалов на основе целлюлозы составила 190,03 руб/л.

Перспективы разработок, представленных в диссертационной работе, заключаются в создании экологически безопасных технологий переработки целлюлозосодержащего сырья, включая возобновляемую биомассу и вторичные бумажные отходы, в функциональные материалы с заданными свойствами – такие как нанокристаллическая целлюлоза и высокопористые аэрогели. Полученные материалы обладают значительным прикладным потенциалом в области очистки воды (сорбция нефтепродуктов), биомедицины (носители активных веществ, тканевая инженерия).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Menshutina N., **Fedotova O.**, Trofimova K., Tsygankov P. Investigation of Gelation Techniques for the Fabrication of Cellulose Aerogels // Gels. – 2023. – Vol. 9, No. 12. – P. 919. – <https://doi.org/10.3390/gels9120919> (**Web of Science, Scopus**)
2. Menshutina N., **Fedotova O.**, Abramov A., Golubev E., Sulkhanov Y., Tsygankov P. Processes of Obtaining Nanostructured Materials with a Hierarchical Porous Structure on the Example of Alginic Aerogels // Gels. – 2024. – Vol. 10, No. 12. – P. 845. – <https://doi.org/10.3390/gels10120845> (**Web of Science, Scopus**)
3. Safarov R., **Fedotova O.**, Uvarova A., Gordienko M., Menshutina N. Review of Intranasal Active Pharmaceutical Ingredient Delivery Systems // Pharmaceuticals. – 2024. – Vol. 17, No. 9. – P. 1180. – <https://doi.org/10.3390/ph17091180> (**Web of Science, Scopus**)
4. Федотова О.В. Исследование влияния параметров получения высокопористых целлюлозных материалов на их структурные характеристики / **О.В. Федотова**, К.В. Трофимова, П.Ю. Цыганков, Р.Р. Сафаров // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 2. – С. 107-113. – DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6736 (**Chemical Abstracts**)
5. Лебедев И.В. Использование клеточно-автоматного подхода для создания цифровых двойников иерархических пористых структур / И.В. Лебедев, В.И. Гашенко, **О.В. Федотова** [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2025. – Т. 59, № 2. – С. 47-57. – DOI 10.31857/S0040357125020049 (**GeoRef**)

6. Федотова О.В. Получение альгинатных частиц аэрогеля с иерархической пористой структурой с использованием зеина в качестве порообразующего компонента / **Федотова О.В.**, Бондаренко А.К., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. // Химическая промышленность сегодня. – 2025. – № 2. – С. 37-41 (**Chemical Abstracts**)
7. Федотова О.В. Разработка процессов получения высокоэффективных целлюлозных сорбентов из макулатуры / **Федотова О.В.**, Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 2. – С. 2-7. (**Chemical Abstracts**)
8. Ларреа Лапшина Л.Р. Исследование процесса получения нанокристаллов целлюлозы методом гидролиза в субкритической воде / Ларреа Лапшина Л.Р., **Федотова О.В.**, Цыганков П.Ю. // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 9 (288). – С. 98-101.
9. Березовская Е.А. Исследование технологии получения аэрогелей на основе целлюлозы с использованием различных способов гелеобразования / Березовская Е.А., Ларреа Лапшина Л.Р., **Федотова О.В.**, Цыганков П.Ю. // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т.37, № 11 (273). – С. 120-122.
10. Федотова О.В. Процессы получения высокоэффективных сорбентов на основе целлюлозы / **Федотова О.В.**, Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 6 (229) – С. 136-138.
11. Абрамов А.А. Разработка технологии получения подложки на основе аэрогеля для роста углеродных наноматериалов / Абрамов А.А., **Федотова О.В.**, Цыганков П.Ю. [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32, № 11 (207) – С. 43-45.
12. Федотова О.В. Исследование процесса получения аэрогелей на основе целлюлозы путем гелеобразования в среде субкритического диоксида углерода / **Федотова О.В.**, Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В., Лебедев А.Е. // Материалы XII научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (03-08 июля 2023 г.), Тверь. – Москва: ЗАО «Шаг», 2023. – С. 245-246.
13. Федотова О.В. Суб- и сверхкритические технологии для получения аэрогелей на основе целлюлозы / **Федотова О.В.**, Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. // Современные энергосберегающие тепловые и массообменные технологии (сушка, тепловые и массообменные процессы) СЭТМТ – 2023: Сборник научных трудов Восьмой Международной научно-практической конференции, Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева, 17 – 19 октября 2023 года. – Москва: ООО «Мегаполис», 2023. – С. 216-218.
14. Федотова О.В. Подход к получению аэрогелей с иерархической пористой структурой с использованием зеина в качестве порообразующего компонента / **Федотова О.В.**, Трофимова К.В., Березовская Е.А. [и др.] // Сверхкритические флюидные

технологии в решении экологических проблем: Материалы докладов XV Всероссийской школы-конференции молодых учёных, Иваново, 01 – 03 июля 2024 года. – Иваново: АО «Ивановский издательский дом», 2024. – С. 93-95.

15. Федотова О.В. Получениеnanoцеллюлозы гидролизом в субкритической воде / **Федотова О.В.**, Ларреа Лапшина Л.Р., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. // Новые полимерные композиционные материалы: Материалы XX международной научно-практической конференции, Нальчик, 04 – 10 июля 2024 года. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2024. – С. 308.

16. Гашенко В.И. Моделирование пористых иерархических структур с использованием клеточно-автоматного подхода / Гашенко В.И., **Федотова О.В.**, Лебедев И.В., [и др.] // Математическое моделирование в естественных науках. – 2024. – Т. 1. – С. 103-106.

17. Федотова О.В. Процессы получения аэрогелей на основе альгината с иерархической пористой структурой / **Федотова О.В.**, Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения [Текст]: Материалы XXI Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2025. – 378 с. – ISBN 978-5-907951-46-4. – С. 289-289.