

Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи

В. И. Сергиенко, Л. А. Земнухова, А. Г. Егоров, Е. Д. Шкорина, Н. С. Василюк

ВАЛЕНТИН ИВАНОВИЧ СЕРГИЕНКО — академик, доктор химических наук, профессор, директор Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН). Область научных интересов: теоретическая химия, научные основы экотехнологий.

ЛЮДМИЛА АЛЕКСЕЕВНА ЗЕМНУХОВА — доктор химических наук, заведующая лабораторией химии редких металлов ИХ ДВО РАН, заведующая кафедрой прикладной экологии Института химии и прикладной экологии Дальневосточного государственного университета (ИХПЭ ДВГУ). Область научных интересов: координационная химия, комплексная переработка вторичного сырья.

АЛЕКСЕЙ ГРИГОРЬЕВИЧ ЕГОРОВ — аспирант ИХ ДВО РАН. Область научных интересов: получение и свойства аморфного кремнезема из растительного сырья.

ЕКАТЕРИНА ДМИТРИЕВНА ШКОРИНА — аспирант ИХПЭ ДВГУ. Область научных интересов: комплексная переработка отходов производства гречихи.

НАТАЛЬЯ СТЕПАНОВНА ВАСИЛЮК — научный сотрудник отдела интеллектуальной собственности ИХ ДВО РАН. Область научных интересов: информатизация, химия и химическая технология.

690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, д. 159, Институт химии ДВО РАН,
тел. (4232)31-35-66, факс (4232)311-889, E-mail sergienko@hq.febras.ru, zemnukhova@ich.dvo.ru

В последние годы резко повысился интерес к многотоннажным возобновляемым отходам сельского хозяйства, как к перспективному сырью для получения материалов, полезных человеку. Такое сырье содержит, как правило, природные биологически активные вещества, процесс выделения которых из отходов в большинстве случаев выгоднее химического синтеза. В данном обзоре рассмотрены перспективы использования отходов производства риса и гречихи как сырья для химической промышленности.

При выращивании и переработке зерна риса и гречихи, как и других злаковых культур, образуются многотоннажные отходы в виде соломы, плодовых оболочек (шелуха, лужга, полова) и мучки (или отрубей) [1—4]. Доля соломы риса в общей надземной массе растений зависит от сорта и составляет 42—62%. В большинстве хозяйств страны она остается на полях и обычно сжигается. Очистка зерна от плодовых оболочек производится на предприятиях, выпускающих крупу. Объем шелухи риса вместе с мучкой, образующейся при шлифовке риса, составляет 20—30% от массы зерна и зависит от сортовых особенностей и технологии переработки риса. Примерно такие же объемы отходов остаются и при производстве гречихи. Следовательно, ежегодно возобновляются огромные количества ценного растительного сырья, которые до сих пор не находят эффективного использования.

Патентные исследования, выполненные в Институте химии ДВО РАН по теме «Способы получения неорганических и органических соединений из рисовой шелухи» с глубиной поиска 1948—1995 гг., и последующее патентно-информационное сопровождение научных работ по настоящее время показали, что существует достаточно много технологических схем

переработки рисовых отходов, относящихся в основном к шелухе риса. Параллельно проводили поиск данных об отходах гречихи.

За время поиска обнаружено более 200 патентных документов, из которых около 15% заявлены в период с 1948 по 1970 гг., а более 60% — за последние два десятилетия. По количеству заявленных технических решений страны распределяются следующим образом (по мере убывания): Япония, США, Индия, Германия, Россия (СССР), Франция, Великобритания, Китай, Австралия, Италия, Канада, Швейцария, Испания и остальные страны (по одному документу): Норвегия, Румыния, Бельгия, Бразилия, Южно-Африканский союз. Динамика патентования по годам подачи заявок показывает увеличение изобретательской активности в 80-е годы прошлого века, причем с начала 90-х годов увеличивается интерес к этой проблеме в таких государствах как Китай, Россия и Индия.

Переработку рисовых отходов проводят по трем основным направлениям: 1) получение неорганических соединений (102 документа); 2) получение органических веществ (34 документа) и 3) использование непереработанных рисовых отходов как таковых в качестве наполнителей для пластмасс, огнестойкого и термоизоляционного материала, в строительстве, сельском хозяйстве и т.п.

Проведенный анализ литературы и опыт авторов данной работы, исследующих возможности использования отходов производства риса и гречихи разных регионов России, Украины, а также Китая, Южной Кореи, Вьетнама в качестве сырья для получения химических продуктов, показывает, что хотя перечень предложенных способов применения данных отходов велик и, казалось бы, не должно существовать про-

Таблица 1

Средний состав рисовой шелухи [4, 5]

Компонент	Содержание, % (масс.)
Вода	3,75—24,08
Зола	11,86—31,78
Пентозан	4,52—37,0
Целлюлоза	34,32—43,12
Лигнин	19,20—46,97
Протеин	1,21—8,75
Жиры	0,38—6,62

блемы их утилизации, отходы до сих пор применяются в основном в сельском хозяйстве. Это происходит из-за ряда факторов, сочетающих экономические, социальные и политические причины. Зачастую производители отходов даже не знают о возможности их использования в качестве сырья для промышленности. Но все же главную роль играет отсутствие комплексных технологий, учитывающих региональные условия, хотя информация о многих процессах переработки обстоятельна и требуется сравнительно мало данных для полной разработки технологических параметров производств.

Ниже представлены известные в литературе и полученные авторами сведения об отходах производств риса и гречихи как перспективном сырье для химической промышленности.

Рисовая шелуха

Производство риса в мире неуклонно растет, его объем только в России составляет более 500 тыс. т в год. Рис в нашей стране выращивают, в основном, в Краснодарском крае (75%), Астраханской (17%), Ростовской (7%) областях, Калмыкии, Адыгее и Приморском крае. В странах СНГ (Казахстан, Узбекистан, Украина) среднегодовой объем производства риса составляет 1,4 млн т [4]. Очевидно, что при таком объеме производства зерна даже на территории России и стран СНГ образуются крупнотоннажные побочные продукты в виде рисовой шелухи и мучки (отрубей), необходимость утилизации которых вызывается среди прочего и природоохранными мероприятиями.

Состав, строение и свойства шелухи риса. Первые публикации о составе, свойствах и возможном использовании лузги появились в 1871 г., первые обстоятельные обзоры на эту тему — в 1947 г. и 1952 г., а анализ более поздних исследований представлен в обзорах [1, 2].

Шелуха риса имеет ряд специфических свойств: низкую теплотворную способность, которая меньше, чем у древесины; высокую абразивность, обусловленную большим содержанием диоксида кремния, приводящего к быстрому износу оборудования и понижению качества кормов; малую насыпную плотность, которая делает ее транспортировку основной статьей расходов при переработке вдали от хозяйств, очищающих зерно. Физические и термические свойства рисовой шелухи хорошо изучены. Для многих сортов длина лузги составляет от 2 до 4 частей длины риса; удельный вес равен примерно 0,1 г/см³. Объем лузги можно уменьшить почти в два раза растиранием, что важно при транспортировке или хранении. Теплота сгорания колеблется в зависимости от

сорта риса от 1000 до 3600 ккал/кг, а твердость по шкале Мооса составляет 5,5—6,5 единиц.

Многочисленные данные, опубликованные за последние 100 лет, несмотря на широкие колебания результатов показывают, что в состав лузги входит определенный набор компонентов, из которых 70—72% составляют органические соединения и 28—30% — неорганические. Средний состав рисовой шелухи показан в табл. 1. Чистая лузга не может содержать липидов более 1%, а высокие значения (табл. 1) свидетельствуют о наличии отрубей в образцах лузги.

В состав органических соединений, согласно [1, 2, 5], входят, % (масс.): С 39,8—41,1; Н 5,7—6,1; О 0,5—0,6; N 37,4—36,6. Главными углеводами лузги являются целлюлоза (клетчатка) и гемицеллюлоза, содержащая в основном пентозаны. В водном экстракте лузги обнаружено десять фенольных веществ, некоторые из них действуют как ингибиторы прорастания [1]. Содержание витаминов группы В в среднем составляет 1,11 мкг/кг для тиамина, 0,76 и 18,6 — для рибофлавина и ниацина соответственно [1]. В расчете на сухое вещество лузга содержит следующее количество органических кислот (мг-экв/кг): уксусная — 3,50; кислоты ароматического ряда (феруловая, ванилиновая, *n*-кумаровая) — 1,34; лимонная — 5,76; фумаровая — 2,38; яблочная — 3,20; щавелевая — 11,47; янтарная — 2,28. Суммарное количество выделенных из лузги кислот составляет около 0,4% (масс.) (57,8 мг-экв/кг) [2, 6].

Из неорганических компонентов, содержащихся в золе, преобладающим является оксид кремния. Сравнительно широкие колебания показателей неорганических составляющих, встречающиеся в литературе, объясняются как неодинаковым составом чистой лузги, так и разной чистотой образцов золы и разной точностью методов анализа. В целом же лузгу можно рассматривать как диоксид кремния, содержащий определенный ряд сопутствующих примесей, концентрация которых зависит от сорта растения и состава почвы поля. В табл. 2 показан

Таблица 2

Состав сырья, содержащего кремний [7, 8]

Сырье	Содержание, % (масс.)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	
Каолин	47,5	36,8	0,7	0,5	0,5	0,3	0,8	0,8	—	
Глина	50,6	32,0	0,7	1,1	0,4	0,6	1,8	0,5	—	
Полевой шпат	67,2	18,2	0,1	—	0,2	0,02	12,9	1,7	—	
Диатомит	88,9	10,4	4,2	0,9	1,7	1,7	0,7	0,6	0,1	
Кварц	97,7	1,2	0,3	—	0,22	0,6	0,2	0,1	—	
Зола рисовой лузги	93,4	0,05	0,06	—	0,31	0,35	1,4	0,1	0,8	

состав золы рисовой лузги в сравнении с кремнийсодержащим минеральным сырьем [7, 8].

Природа кремния в лузге риса неоднократно исследовалась многими учеными [1, 2, 9, 10], большинство из которых считает, что кремний распространяется в растении в виде монокремниевой кислоты, которая перемещается к внешним поверхностям растительных тканей. Здесь она вследствие испарения концентрируется и превращается в результате полимеризации в целлюлозо-кремнеземную мембрану.

Возможные направления использования рисовой шелухи, как в переработанном виде, так и в виде новых продуктов, образующихся при физико-химической обработке, чрезвычайно разнообразны. Области использования лузги риса, согласно [1, 2, 7, 11], включают 26 категорий (топливо, наполнители, удобрение, корма, среды в гидропонике, упаковочный материал, изоляторы, абразивы, компоненты строительных материалов, фильтрующие средства, углеродное сырье, источник кремнезема, улучшение структуры почв и др.), каждая из которых насчитывает от 2 до 23 видов применения.

Использование шелухи в сельском хозяйстве. Проблемы использования лузги на больших предприятиях в городских районах отличаются от проблем утилизации на мелких заводах в сельских районах. Вопросы, связанные с применением лузги в качестве корма животным, подробно рассмотрены в [1, 2, 9], в которых проанализировано более 70 научных публикаций. И хотя установлено, что рисовая лузга не имеет ценных питательных свойств, а в ряде случаев вызывает даже падеж скота, тем не менее она продолжает использоваться как добавка в корм из-за своей дешевизны. Основная часть научных работ посвящена поиску путей повышения питательных свойств лузги и установлению ее предельно допустимой концентрации при добавлении в корм.

Как изоляционный материал лузга превосходит минеральную вату и стекловату, но имеет ряд недостатков: засыпка со временем оседает и легко воспламеняется. Кроме того, ей необходима обработка ядохимикатами для предотвращения появления в ней грызунов.

Около 2,5% лузги используется как вспомогательный материал при фильтровании соков из плодов и ягод. Измельченная лузга может служить носителем или сорбентом различных веществ, например, витаминов, ядохимикатов, нефтепродуктов (см. ниже).

Использование шелухи риса в промышленности. Рисовую шелуху, подвергнутую глубокой переработке, можно применять для получения из нее целого ряда неорганических и органических продуктов: соединений кремния — диоксида, карбида, нитрида, тетраоксида кремния, чистого кремния, силикатов, углерода, ксилозы, полисахаридов, фурфурола и т.д. Однако до сих пор одним из наиболее распространенных способов утилизации лузги является ее сжигание для производства энергии, пара, газа [2, 5, 12]. Следует отметить, что при термическом разложении шелухи риса выделяется значительное количество летучих веществ. В их состав, изученный в [13–16], входят оксиды углерода, водород и пары воды, ряд органических кислот, альдегидов и их производных. Канцерогенных веществ не обнаружено, а конденсат отдельных летучих фракций обладает широким спектром антимикробной активности.

Свойства золы, образующейся при сжигании шелухи, зависят от способа сжигания и в дальнейшем определяют многообразные направления ее использования. Зола подразделяют на высокоуглеродистую — черного цвета, представляющую собой карбонизированный кремнезем, и низкоуглеродистую — серого цвета (о получении и свойствах более качественной золы — безуглеродистой, имеющей розовый светлый или белый цвет, будет сказано ниже). Черной золой, например, покрывают верхнюю часть только что отлитых стальных слитков, что уменьшает количество усадочных раковин и отходов, при этом она не загрязняет сталь. Зола, как и лузгу, добавляют в бетонные блоки, кирпичи, черепицу, шифер, мягкие и твердые панели для получения легковесных строительных изделий с теплоизоляционными свойствами. Имеется обширная литература по использованию золы для получения изоляционных и строительных материалов [1, 2, 7].

При сухой перегонке лузги (нагрев при ограниченном доступе или без доступа воздуха) получают легко-весный уголь в виде тонкого порошка, водный дистиллят жидких смол, газ, уксусную кислоту, метиловый спирт, ацетон и кремнийсодержащий остаток [2].

Процессу гидролиза шелухи и соломы риса растворами неорганических кислот (соляной, серной, фосфорной, азотной) посвящено довольно много литературы, так как он является основным способом получения органических веществ из растительного сырья [2, 17, 18]. Сравнительный анализ гидролизующего действия кислот на лузгу риса проведен в [19]. Описаны условия получения леволиновой кислоты и этилового спирта [17, 20, 21], фитиновой кислоты и фосфата кальция [22], уксусной и щавелевой кислот [23–25], фурфурола [2, 26], полисахаридов [21, 27–32], ксилозы [27, 33] и препарата для ускорения роста волос [34] и растений [35]. Выход фурфурола из лузги составляет 4–13%. Для сравнения отметим, что выход этого продукта из семян хлопчатника — 17%, из стержней кукурузных початков — 19%, а из чистых овсяных пленок — до 30%. Экономические показатели процесса получения фурфурола из лузги риса должны быть значительно выше, если дополнительно использовать золу и выделяющееся тепло.

Кроме фурфурола, при гидролизе лузги кислотами экстрагируются до 25% пентозанов, которые гидролизуются в мономерные сахара, преимущественно в ксилозу [27, 32, 33]. В зависимости от условий экстракции получают разные по составу полисахариды, обладающие биологически активными свойствами [32]. Гидролизные жидкости могут быть использованы для выращивания пищевых дрожжей или в качестве субстрата для различных ферментационных процессов [36–39]. Использование нерастворившегося после кислотного гидролиза остатка сырья для строительных целей [1, 2, 7, 26] представляется нецелесообразным, поскольку из него можно получать более ценные кремнийсодержащие продукты.

Рисовая солома

Сведений об использовании рисовой соломы в качестве сырья для химической промышленности сравнительно с шелухой немного [2, 20, 40–49]. Видимо, это связано с тем, что основная масса соломы, если и находит применение, то в сельском хозяйстве, и лишь незначительная ее часть используется в гидролизной

промышленности. Исследование химического состава соломы разных сортов риса, селекционированных в Приморском крае, показывает на возможность ее вовлечения в качестве сырья для получения аморфного кремнезема типа «белой сажи», выход которого зависит от сорта риса и составляет 4–12%.

Получение аморфного кремнезема из шелухи и соломы риса

Высокое содержание кремнезема в лузге и некоторых сортах соломы делает отходы рисового производства уникальным источником получения кремнийсодержащих материалов разного назначения. Свойства золы сильно зависят от условий окисления сырья. Низкоуглеродистая (серого цвета) или безуглеродистая (розового или белого цвета) зола может быть использована во многих областях (более 30 наименований), где применяется чистый аморфный кремнезем. К ним относятся те производства, которые используют такие формы кремнезема, как «диатомовая земля» или «диатомит», «трепел», «белая сажа», «аэросил». Зола рисовой шелухи, в зависимости от свойств, может найти применение в фармацевтике (наполнитель для лекарств), парфюмерии (наполнитель для зубных паст, кремов), колоночной хроматографии (сорбент), резиновой, фарфоровой, стекольной, текстильной, пластмассовой, бумажной отраслях промышленности, а также как сырье для производства силицидов, карбида кремния, нитрида кремния, водорастворимых силикатов («жидкое стекло») и других соединений кремния, в производстве кварцевых изделий, люминофоров, абразивов, электродов, литейных форм, звуко- и термоизолирующих материалов [50].

Первые охранные документы, относящиеся к способам переработки шелухи риса с получением материалов, основным компонентом которых является диоксид кремния SiO_2 , появились в 70-х годах прошлого века в Японии и США. В последующие годы патентование в этом направлении носит сравнительно ровный характер: 1–2 патента в год. Лидером в области получения диоксида кремния из шелухи риса являются Индия и Япония.

Анализ литературы показывает, что получение кремнезема разного качества можно проводить по одной из пяти схем, включающих:

- 1 — окислительный обжиг необработанного сырья при температуре $\approx 800^\circ\text{C}$ [51–64];
- 2 — получение полупродукта по схеме 1 с последующим выщелачиванием неорганических примесей кислотами [65–67];
- 3 — выщелачивание исходного сырья кислотой и обжиг нерастворившегося остатка [23, 24, 29, 66, 68, 69–72];
- 4 — ферментативная обработка сырья и его обжиг [73];
- 5 — гидролиз сырья щелочью с последующим осаждением кремнезема кислотой [74, 75].

Выбор технологической схемы переработки шелухи или соломы риса должен определяться требованиями к качеству конечных продуктов, которые регламентируют содержание основного вещества, агрегатное состояние, размер частиц, величину удельной поверхности, объем пор и т.д.

Наш опыт работы с различными образцами шелухи и соломы риса показывает, что содержание SiO_2 можно регламентировать в диапазоне от ~ 40 до 99,99% [8, 76–78]. Выход «черной золы» (содержание SiO_2 36–88%) составляет 14–28% для соломы и 36–44% для шелухи, а «белой золы» (содержание SiO_2 90–99,99%) — 6–12% для соломы и 9–21% для шелухи в зависимости от места сбора и сорта риса. Значение величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) частиц диоксида кремния также зависит от вида сырья и способа переработки и изменяется в диапазоне 80–454 $\text{м}^2/\text{г}$, объем пор — 0,196–0,390 $\text{см}^3/\text{г}$, а средний радиус пор — 1,69–2,3 нм. При нагревании вещества до 1000°C аморфный кремнезем из рисовой шелухи и соломы переходит в кристаллическое состояние (обычно в формы α -кristобалита и тридимита), а значение $S_{\text{уд}}$ понижается до 8–10 $\text{м}^2/\text{г}$. Аморфный кремнезем с содержанием $\text{SiO}_2 > 95\%$, имеет следующие характеристики: плотность вещества в толуоле при 25°C $2,01 \pm 0,05 \text{ г}/\text{см}^3$; насыпная масса (пресс под давлением 150 $\text{кг}/\text{см}^2$) — 867 $\text{г}/\text{л}$ (кремнезем из шелухи) и 600 $\text{г}/\text{л}$ (кремнезем из соломы); растворимость вещества при $25\text{--}90^\circ\text{C}$ 2,4–4,6%, а pH раствора 7,92–8,45.

Исследование химического состава сопутствующих элементов в образцах аморфного кремнезема из шелухи и соломы риса свидетельствует о присутствии натрия, калия, рубидия, меди, серебра, магния, кальция, цинка, алюминия, железа и фосфора. Концентрация оксидов металлов зависит от чистоты кремнезема и изменяется в пределах, в %: оксид железа 0,5–0,02, алюминия 0,7–0,02, кальция 0,9–0,005, магния 0,8–0,03, цинка 0,03–0,003, марганца 0,2–0,01, меди 0,002–0,0007 и серебра $< 0,002$. Содержание соединений свинца, олова, титана, никеля, хрома находится, как правило, ниже области их определения методом атомно-абсорбционного анализа, но отдельные металлы этого ряда фиксируются в некоторых образцах спектральным анализом.

Другие кремнийсодержащие продукты из шелухи и соломы риса

Карбид и нитрид кремния. Нагревание шелухи риса при определенных условиях в атмосфере азота, аргона или гелия приводит к образованию нитрида и карбида кремния [2, 5, 7, 79–85]. Использование дешевого сырья для получения этих продуктов вызывает большой интерес, судя по количеству научных публикаций за последние годы, так как существующие в настоящее время производства этих соединений являются весьма энергоемкими и дорогостоящими процессами. Из шелухи же риса образование волокон карбида и нитрида протекает сравнительно легко, поскольку аморфная форма кремнезема имеет большую удельную поверхность, благоприятствующую протеканию реакций, а смесь железа, всегда присутствующая в шелухе риса, выступает в роли катализатора.

Тетрахлорсилан. Ряд работ [2, 86–88] посвящен изучению возможности получения чистого тетрахлорсилана SiCl_4 хлорированием рисовой шелухи или предварительно извлеченного из сырья аморфного кремнезема. Основным разработчиком получения тетрахлорида кремния из рисовой шелухи является Япония, которой, начиная с 1981 года, принадлежит во-

семь патентов. Следует отметить, что такие направления исследований, как получение SiCl_4 и кремния из шелухи риса возникли только в конце 70-х годов прошлого века, что связано с растущими потребностями электронной промышленности и развитием предприятий органического синтеза на фоне возрастающих объемов отходов рисового производства.

Силикаты. При обработке шелухи или соломы растворами щелочей образуются силикаты, которые имеют широкое применение. Условия получения силикатов разного состава изучено в работах [2, 89—91]. Интересно отметить динамику развития работ в этом направлении: первый патент на способ получения растворимых силикатов из рисовой шелухи выдан в 1968 г. в США, второй — в 1987 г. в Индии, а затем выдано 7 патентов, принадлежащих Великобритании, Японии, ФРГ, Австралии, Китаю и России. Нерастворившийся в щелочи остаток сырья — лигнин — представляет собой сырье для получения, например, ванилина [2] или других продуктов, в том числе и более ценную, чем исходные шелуха и солома, кормовую добавку [2, 9].

Кремний. Диоксид кремния из отходов производства риса, который практически не содержит таких примесей, как бор и мышьяк, является весьма перспективным сырьем для получения чистого кремния. По числу патентов в этой области работ лидируют США и Индия.

Наиболее распространенным методом получения поликристаллического кремния для электронной промышленности является усовершенствованный Сименс-процесс, в основе которого лежит пиролиз силана или разложение его галогенпроизводных — трихлорсилана и дихлорсилана [92—96]. Первоначальным сырьем для получения силана служат диоксид кремния (SiO_2), кремнийфтористая кислота (H_2SiF_6) или алкоксисиланы. Все исследования по усовершенствованию этих методов направлены на поиск путей снижения удельного расхода электроэнергии, составляющего на разных предприятиях в России и за рубежом 150—250 кВт·ч/кг (на этапе водородного восстановления трихлорсилана).

Поликристаллический кремний получают также прямым карботермическим восстановлением диоксида кремния. Преимуществом этого способа являются простота технологического цикла, позволяющая получать конечный продукт за одну стадию, а также использовать шихту, состоящую из недорогих компонентов. Для составления шихтовых смесей со стехиометрическим содержанием компонентов ($\text{SiO}_2 + 2\text{C}$) используют кремнезем и технический углерод (сажа) или графит. Недостатком этой технологии является высокое содержание примесей (1—3%) в конечном продукте из-за низкого качества сырья. В России имеются месторождения чистого кварца с содержанием бора и

титана менее $1 \cdot 10^{-4}\%$ и общей концентрацией примесей $1 \cdot 10^{-3}\%$. При таком содержании примесей в шихтовых материалах и извлечении кремния от 60% и выше можно получать кремний с чистотой не ниже 99,98%, который может быть использован для изготовления солнечных батарей. Энергозатраты на 1 кг кремния по технологии карботермического восстановления составляют 25—28 кВт·час. Анализ литературы [92—96] и наши данные показывают, что более дешевым сырьем для составления шихтовой смеси ($\text{SiO}_2 + 2\text{C}$) могут служить продукты достаточно простой переработки шелухи и соломы риса — «черная зола» и «белая сажа». Спектральный анализ образцов кремния, полученного нами магнийтермическим восстановлением аморфного кремнезема из шелухи риса обнаруживает наличие следующих металлов, в % (масс.): магний $1 \cdot 10^{-1}$; медь $1 \cdot 10^{-2}$; железо $1 \cdot 10^{-2}$; висмут $1 \cdot 10^{-3}$; марганец $1 \cdot 10^{-3}$; серебро $1 \cdot 10^{-4}$; алюминий $< 10^{-3}$; кальций $< 10^{-3}$. Содержание примесей железа, алюминия и кальция в образцах кремния, полученного из аморфного кремнезема и рисовой шелухи, меньше, чем в кремнии технического марки Кр00 (ГОСТ 2169-69).

В работе [97] сообщается о получении ряда силицидов.

Рисовые отруби и мука

В литературе наблюдается некоторая путаница в интерпретации понятий таких отходов, как «рисовая мука» и «рисовые отруби». Более подробно анализ этих понятий дан в [1]. В нашей крупной промышленности термин «рисовые отруби» не применяется и все отходы, образующиеся при шлифовке зерна, содержащие и примесь мелких частиц рисовой лузги, называют «мучкой». Измельченную смесь мучки с рисовой лузгой некоторые предприятия выпускают в качестве добавки для комбикорма под названием «кормовая смесь», хотя как было показано выше, кормовая ценность такой смеси зависит от содержания в ней лузги: чем ее больше, тем менее питателен корм.

Химический состав отрубей и мучки указывает на возможность изготовления из них большого количества новых ценных продуктов, как и из лузги, но до сих пор они в основном используются в сельском хозяйстве в качестве корма из-за высокой кормовой ценности [2, 98].

Разнообразие технологий переработки риса объясняется большим различием данных по химическому составу рисовой мучки. Средний состав рисовых отрубей и мучки приведен в табл. 3.

Исследованию составляющих этого вида отходов посвящено много работ. Высокое содержание в отрубях и мучке витаминов группы В сыграло большую роль в питании, медицине и химии в начале XX века,

Таблица 3

Средний химический состав рисовых отрубей и мучки [5], %

Вид отхода	Вода	Белок	Масло	Зола	Пентозаны	Липиды
Обычные отруби	8,4—14,3	9,8—15,4	7,7—22,4	7,1—20,6	8,7—11,4	21,8—25,3
Обезжиренные отруби	до 12	10,4—21,0	0,5—0,9	7,4—12,5		
Мучка		12,0	16,5	7,9		

Таблица 4

Содержание органических компонентов и витаминов в плодовых оболочках гречихи [112]

Компонент	Содержание, мг на 100 г сухой массы
Целлюлоза	20000
Крахмал	600
Общие липиды	2,2
Белок	2000
Витамины:	
А	0,003
В ₁	0,16
В ₂	0,084
Р	28,8
Е	2,3

когда было установлено, что эти отходы содержат вещества, предотвращающие заболевание «бери-бери».

Около 80% липидов шелушенного риса находятся в отрубях и мучке. Состав липидной фракции подробно описан в [1, 99, 100]. Сильный антиоксидант γ -оризанол, представляющий собой феруловый эфир ненасыщенных тритерпеноидных спиртов с формулой $C_{30}H_{50}O$, находится в масле отрубей риса в количестве 0,96–2,89% [101]. В липидах обнаружены также холестерин и токоферолы, являющиеся сильными антиоксидантами и обладающие активностью витамина Е.

Наиболее ценными компонентами рисовых отрубей и мучки являются высококачественный белок и пригодное в пищу масло, которым посвящены исследования [1, 2, 99, 101, 102], направленные в том числе на решение проблем по удалению частиц лузги и стабилизации окислительных процессов в отрубях. Первые предприятия по производству рисового масла из отрубей были построены в Гайане и на Тайване. В настоящее время рисовое масло получают в Японии, Бразилии, Бирме, Чили, Индии, США, Филиппинах, Италии и Франции.

В состав неорганических компонентов отрубей и мучки входят кальций, магний, фосфор, калий, натрий, кремний (его содержание здесь значительно ниже, чем в лузге). Кальций, магний и фосфор находятся в отрубях и мучке в виде компонентов фитина [1]. Фитин, или Са/Мg-соль мио-инозитгексафосфорной кислоты, является важным компонентом наружных слоев зерна хлебных злаков. Содержание фитина в рисе составляет 0,85%, а в рисовых отрубях 6,0%. В составе фитиновой кислоты находится около 90% фосфора отрубей, кроме того 2,5% фосфора входит в состав неорганических соединений, 2,3% — в состав углеводов и 1% — в состав фосфатидов. Соли фитиновой кислоты давно используются в медицине для стимуляции обмена веществ и восстановления в организме баланса фосфора, для лечения гастрита [103], в виноделии при производстве вин и коньяков в качестве деметаллизаторов [104].

Сырьем для получения фитина могут служить и другие растения, содержащие инозитгексафосфорную кислоту, в %: конопля — 3,22; подсолнечник — 2,01; клещевина — 1,40; арахис — 1,13; лен — 1,03; ячмень — 0,74; пшеница — 1,52; кукуруза — 0,96; горох — 0,40; чечевица — 0,32; соя — 1,40; хлопковый шрот — 6,5. Наиболее богатым источником сырья фитина являются отходы производства риса и хлопка. Условия извлечения фитина из рисовой мучки (отрубей) хорошо изучены [105, 106].

Отходы производства гречихи

Отходы производства гречихи (солома, шелуха и мучка, отруби) исследованы в литературе в меньшей степени по сравнению с рисовыми. Немногочисленные и технические предложения по их использованию. Сведения, полученные от предприятий по очистке зерна, также свидетельствуют о том, что ее шелуха используется в основном в качестве топлива, наполнителя для подушек, упаковки фруктов и хрупких товаров, кормовой добавки. Для создания комплексной схемы переработки этих отходов необходимы данные о химическом составе сырья и его зависимости от

сорта и места произрастания гречихи, которые еще недостаточно изучены. Большая часть публикаций, посвященных гречихе (растениям видов *Fagopyrum*), связана с селекционированием новых сортов и получением рутина из зеленой массы растений (чаще — цветков и листьев) для медицины [107, 108].

Химический состав соломы и шелухи гречихи отличается от состава аналогичных отходов риса, прежде всего, высоким содержанием органических компонентов (табл. 4). В их состав входят соединения группы флавоноидов (в том числе рутин и кверцетин), липиды, полисахариды. Интерес к биофлавоноидам вызван их положительным влиянием на проницаемость капилляров, они обладают противовоспалительным, бактерицидным, желчегонным, антивирусным действием и малой токсичностью [109–111]. Высшие жирные кислоты и липиды также относятся к ценным биологически активным соединениям [112]. И хотя сведений о составе и содержании флавоноидов и липидов в отходах производства гречихи в зависимости от сорта или климатических условий мало даже для анализа возможности создания комплексной технологической схемы по их переработке, очевидно, что использовать такое сырье в качестве топлива нерационально. Имеются данные о получении из этих отходов полисахаридов [113–115], целлюлозы [116], красителей и пищевых добавок [117, 118], фурфурола [18], лекарственных препаратов [119] и антиоксидантов [120].

Как показывают наши исследования [121], содержание золы, полученной из шелухи при 600 °С, составляет в среднем 2%, а из соломы гречихи 3–11% в зависимости от сорта. Она характеризуется кристаллическим состоянием, чем отличается от золы рисовых отходов. Концентрация в ней кремнезема, который находится в формах α -кварца, тридимита и кахчолонга, не превышает 0,3%. В составе золы обнаружены следующие элементы: калий, натрий, медь, серебро, кальций, магний, цинк, алюминий, марганец, железо, никель, хром, фосфор. Их концентрация зависит от сорта гречихи и вида сырья (плодовые оболочки или солома). Об этом также свидетельствует иной химический состав золы шелухи гречихи, описанный в [122], но во всех случаях содержание калия является преобладающим.

Получение сорбентов из отходов производства риса и гречихи

Современное состояние вопроса очистки жидких сред от различных металлов хорошо освещено в литературе, например [123, 124]. Ассортимент предлагаемых сорбентов довольно широк: фосфаты титана и циркония, титанаты натрия, фосфоромолибдат аммония, клиноптилолит, алюмосодержащий силикагель, ферроцианиды тяжелых металлов, нанесенные на различные подложки (анионообменную смолу, силикагель, клиноптилолит, целлюлозу и вискозу).

Материалы растительного происхождения, накапливающиеся в значительном количестве в виде отходов различных производств (целлюлозно-бумажная промышленность, сельское хозяйство) представляют практический интерес в качестве сырья для получения сорбентов, которые могут использоваться для решения многих экологических задач: очистки сточных вод, газовых выбросов, грунта и т. д. [125]. Низкая стоимость, простая технология приготовления сорбентов стимулирует исследования, направленные на получение новых адсорбционно-активных материалов из растительного сырья.

Многотоннажные отходы производства риса и гречихи могут самостоятельно служить в силу высокой пористости в качестве дешевых сорбентов для очистки разных жидких сред и воздуха, а также использоваться для получения из них углерод-, кремний- или фосфорсодержащих материалов с высокими сорбционными характеристиками. Сведения о получении сорбентов из отходов производства риса касаются в основном проблемы утилизации шелухи. В качестве сорбционных материалов предлагаются как рисовая шелуха, так и получаемые при ее переработке аморфный кремнезем разной степени чистоты, активированный уголь и силикатные продукты. Имеется более 30 работ, посвященных получению углеродсодержащих материалов из шелухи риса [1, 2, 125, 126] с использованием разнообразных активаторов. В области разработки технологий получения активированного угля из рисовой шелухи и адсорбентов на его основе лидирует Япония.

Возможность применения рисовых отходов в качестве сорбентов для очистки воды от красителей, тяжелых металлов и органических веществ исследовалась, например, в работе [127]. Установлено, что обезжиренные отруби риса хорошо очищают растворы от хрома, меди, цинка, а шелуха риса — от стронция, кадмия, никеля, свинца, цинка, кобальта, хрома и алюминия. В работе [128] сообщалось об использовании плодовых оболочек гречихи для сорбции нефти.

Поскольку цветочные пленки риса и солома содержат большое количество аморфного диоксида кремния, то эти отходы могут служить источником получения разных кремнийсодержащих сорбентов, аналогичных сорбентам из природных кремнезёмов (диатомиты, трепелы, опоки) или пирогенного кремнезёма [129]. Высокая поглотительная способность золы рисовой шелухи в отношении масел и жиров давно используется в практике на бензолаправочных станциях, в механических мастерских, для абсорбции каротина из пальмового и фосфолипидов из соевого масел [130, 131]. Описаны способы получения молекулярных сит [132] и цеолитов [133, 134] из шелухи

риса, сравнимых по свойствам с коммерческими типами.

Строение и свойства инозитгексафосфорной кислоты, выделяемой из рисовой мучки, позволяют считать ее перспективным соединением для получения эффективных сорбентов [135].

Вопрос о получении сорбентов из отходов производства риса остается до конца не изученным. Так, сведения о сорбционной способности гидролизных лигнинов, которые могут получаться в качестве отходов при получении, например, силикатов или органических составляющих из шелухи и соломы риса, относятся только к лигнину из рисовой лузги [125]. В то же время известно, что наличие на поверхности лигнинов метоксильных, карбонильных и гидроксильных групп определяет их высокую адсорбционную активность [136], а сорбционная способность гидролизных лигнинов из древесных отходов хорошо изучена [137].

Заключение

Все сказанное выше свидетельствует об актуальности исследований по разработке современных технологий, обеспечивающих комплексное использование отходов производства риса и гречихи как вторичных сырьевых материалов для химической промышленности. Предварительные оценки показывают, что стоимость химических продуктов, которые могут быть получены из тонны упомянутых выше отходов (аморфный диоксид кремния высокой чистоты, ксилоза и ксилит, полисахариды, фитин и другие производные фитиновой кислоты, растительные масла и антиоксиданты, пищевые красители, разные сорбенты, фульфурол) превышает цену тонны зерна риса или гречихи в несколько раз. Большинство из перечисленных выше продуктов закупаются в настоящее время в других странах. Следовательно, организация комплексной переработки отходов производства риса и гречихи может оказаться высокоприбыльным предприятием.

* * *

Работа выполнена при поддержке Минпромнауки Российской Федерации (проект 02.42.9 принят в 2002 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рис и его качество. (Перевод с англ.) Под ред. Е.П. Козьминой. М.: Колос, 1976, 400 с.
2. Govindarao Venketi M.H. J. Sci. and Ind. Res., 1980, v. 19, № 9, p. 495—515.
3. Фесенко Н.В. Селекция и семеноводство гречихи. М.: Колос, 1983, 191 с.
4. Ляховкин Л. Мировое производство и генофонд риса. Ханной, 1992, 226 с.
5. Патент Великобритании № 1508825, 1978 г.
6. Houston D.F., Garrett Vilma H., Hill Beverly, Kester E.B. J. Agr. Food Chem., 1963, v. 11, p. 512—515.
7. Сапрыкин Л.В., Киселева Н.В. Химия древесины (Рига), 1990, № 6, с. 3—14.
8. Земнухова Л.А., Сергиенко В.И., Давидович Р.Л. и др. Вестник ДВО РАН, 1996, № 3, с. 82—87.
9. Воронков М.Г., Зельчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Рига: Зинатне, 1978, 587 с.
10. Rao G. Rama, Sastry A. R. K., Rohagi P. K. Bull. Mater. Sci., 1989, v. 12, № 5, p. 469—479.
11. Yalcin N., Sevinc V. Ceram. Int., 2001, v. 27, № 2, p. 219—224.

12. Armesto L., Bahillo A., Veijonen K. e.a. *Recents Prog. Genie Proceces.*, 2000, v. 14, № 75, p. 313–320.
13. Flanigan V.J., Huang W.E., Sitton O.C., Xu Bing Yan. *Abst. Xth Conf. «Energy Biomass and Wastes»*, Washington, D.C., Apr. 7–10, 1986. London, Chicado, 1987, p. 1651–1652.
14. Сапрыкин Л.В., Киселева Н.В., Темердашев З.А. *Химия древесины*, 1989, № 2, с. 80–82.
15. Никонов Г.К., Бурковская Л.Ф., Артамонова Н.А., Челохсаева Л.Г. *Гидролиз. и лесохим. пром-сть*, 1990, № 7, с. 18–19.
16. Фесенко В.В., Подаревская О.В., Литенко В.А. Тез. докл. Респ. научно-технич. конф. «Разработка и внедрение высокоэффективных ресурсосберегающих технологий, оборудования и новых видов пищевых продуктов в пищевой и перерабатывающей отрасли АПК», 1991, Киев, с. 120.
17. Цирлин Ю.А. Развитие производства фурфурола в СССР (обзор). М.: ОНТИТЭИмикробиопром, 1980, 12 с.
18. Шарков В.И. *Гидролизное производство*, ч. 3. М.—Л.: Гослесбумиздат, 1950, 552 с.
19. Chakraverty A., Mishra P., Banerjee H.D. *Termochim. acta*, 1985, v. 94, № 2, p. 267–275.
20. Ишмухамедова М.С. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, Ташкент, 1971.
21. Sharma D.K. *Indian Cellul. Chem. Technol.*, 1989, v. 21, № 1, p. 45–51.
22. Заявка Японии № 62-248376, 1989.
23. Sengupta A.N. *Fuel Sci. Technol.*, 1983, v. 2, № 1, p. 34–35.
24. Патент Индии № 164973, 1989.
25. Akihiko S. J. *Jap. Soc. Food. Sci. and Technol.*, 1991, v. 38, № 10, p. 891–896.
26. Ишанов М.М., Ибрагимов Ф.К., Жданович А.В. и др. Тез. докл. на Всес. научно-технич. конф. «Охрана окружающей среды на предприятиях Минмедпрома СССР». Ташкент, 1990, с. 29–30.
27. Анিকেева А.И., Зарубинский Г.М., Данилов С.Н. *Успехи химии*, 1976, т. 45, № 1, с. 106–137.
28. Nanda G., Mihra A.K., Banik B. *Indian J. Physiol. and Allied Sci.*, 1982, v. 36, № 4, p. 105–108.
29. Jacopian V., Phillip V., Paul D., Castillo Y. D. *Cienc. y tecn. agric. Arroz.*, 1984, v. 7, № 2, p. 69–78.
30. Singh Amar. *J. Chem. Technol. Biotechnol. Chem. Tecno.*, 1984, v. 34 A, p. 51–56.
31. Juliano B.O., Maningat C.C., Pascual C.G. *Phytochemistry*, 1987, v. 26, № 12, p. 3261–3263.
32. Земнухова Л.А., Томищч С.В., Мамонтова В.А. и др. *Ж. прикл. химии*, 2004 (в печати).
33. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Родзик И.Г. и др. Там же, 1998, т. 71, № 8, с. 1307–1312.
34. Заявка ФРГ № 3439914.3, 1986.
35. Патент США № 670175, 1986.
36. Hsien P.T., Lialo Y.N., Lu W.F., Yeh C.P. *J. Chinese Agr. Chem. Soc.*, 1966, v. 4, p. 9–11.
37. Гладнева А.Н. *Гидролиз. и лесохим. пром-сть*, 1964, № 17, с. 19–21.
38. Савиных А.Г., Исайкина Н.И., Николаева Н.С. и др. Там же, 1967, № 2, с. 19–24.
39. Колесниченко В.Т., Рынкс И.Н., Помазкина Л.В., Шкирпене М.И. *Отходы гидролизных и целлюлозных заводов как удобрения*. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1976, 128 с.
40. Jinwei Yu, Guanhuai Xu, Guopeng Zhao, Sinan Shan. *Guisuanyan Tongbao*, 1996, v. 15, № 3, p. 48–51.
41. Авт. свид. СССР № 94 8984, 1982.
42. Патент Индии № 159019, 1987.
43. Антакова В.Н., Глумова В.А., Медведева Г.В. *Технология древесных плит и пластиков*. Свердловск, 1979, № 6, с. 80–83.
44. Chakraverty A., Banerjee H.D., Pandey S.K. *Termochim. Acta*, 1987, v. 120, p. 241–253.
45. Савиных А.Г., Глазман Б.А., Николаева Н.С., Исайкина Н.И. *Гидролиз растительного сырья*. Сб. тр. ВНИИГидролиз, 1980, вып. 30, с. 36–50.
46. Серых Г.М., Попов А.И., Поздняк Н.З. *Пластические массы*, 1980, № 12, с. 39–40.
47. Заявка Японии № 1-249617, 1989.
48. Patel M., Kumari P. J. *Mater. Sci. Lett.*, 1990, v. 9, № 4, p. 375–376.
49. Chakraverty A., Kaleemullah S. J. *Mater. Sci.*, 1991, v. 26, № 17, p. 4554–4560.
50. Айлер Р. *Химия кремнезема*. (Пер. с англ.) М.: Мир, 1982, ч. 1–2, 1127 с.
51. Эминов А.М., Атакузиев Т.А., Муслимов Б.А. *Стекло и керамика*, 1991, № 11, с. 26–27.
52. Эминов А.М., Атакузиев Т.А., Муслимов Б.А., Зияев А.С. *Докл. АН Уз.ССР*, 1990, № 10, с. 40–42.
53. Nakata Y., Suzuki M., Okutani T. e.a. *J. Ceram. Soc. Jap. Inter. Ed.*, 1989, v. 97, № 8, p. 830–836.
54. Ibrahim D.M., El-Hemaly S.A., Abo-El-Enein S. A. e.a. *Termochim. Acta*, 1980, v. 37, № 3, p. 347–351.
55. Hamad M. A., Khattab I. A. *Ibid.*, 1981, v. 48, № 3, p. 343–349.
56. James J., Rao M. S. *Ibid.*, 1986, v. 97, p. 329–336.
57. Sevgi T., Ismet G. *Chim. acta Turo.*, 1986, v. 14, № 2, p. 225–233.
58. Hanna S. B., Farad L. M. *Termochim Acta*, 1985, v. 47, p. 239–247.
59. Andrew P. J. *Amer. Oil Chem. Soc.*, 1990, v. 67, № 8, p. 576–584.
60. Hanafi S., Abo-El-Enein S.A., Ibrahim D.M., El-Hemaly S.A. *Termochim Acta*, 1980, v. 37, № 2, p. 137–143.
61. Santosh K. *Chem. Age. India*, 1984, v. 35, № 12, p. 929–934.
62. James J., Rao M.S. *Cem. and Concr. Res.*, 1986, v. 16, № 3, p. 296–302.
63. Tosyesi K. *Chem. and chem. Ind.*, 1986, v. 39, № 12, p. 972–973.
64. Williams P.T., Besler S. *Fuel.*, 1993, v. 72, № 2, p. 151–159.
65. Патент Индии № 159066, 1987.
66. Патент Китая № 86-104705, 1988.
67. James J., Subbaro M. *Can. Ceram. Quart.*, 1992, v. 61, № 2, p. 121–127.
68. Chakraverty A., Michra P., Banerjee H.D. *J. Mater. Sci.*, 1988, v. 23, № 1, p. 21–24.
69. Patel M., Karera A., Prasanna P. *Ibid.*, 1987, v. 22, № 7, p. 2457–2464.
70. Авт. свид. СССР № 1699918, 1991.
71. Авт. свид. СССР № 1832114, 1993.
72. Rahman I.A., Ismail J., Osman H. J. *Mater. Chem.*, 1997, v. 7, № 8, p. 1505–1509.
73. Rohatdi K., Prasad S.V., Rohatgi P.K. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1987, v. 6, № 7, p. 829–831.
74. Suran T., Basu P.K., Pal I.B., Ramachundran L.V. *Full. Sci. Technol.*, 1986, v. 5, № 3, p. 155–156.
75. Патент Японии № 62-191254, 1994.
76. Патент России № 2061656, 1994.
77. Патент России по заявке № 2003125691 (решение о выдаче 2004).
78. Егоров А.Г., Федорищева Г.А., Земнухова Л.А., Сергиенко В.И. Тез. докл. на XVII Менделеевском съезде, Казань, 2003 (в 4-х томах). Казань, 2003, т. 3, с. 129.
79. Андриевский Р. А. *Успехи химии*, 1995, т. 64, № 4, с. 311–329.
80. Gupta S.K., Srivastava A.K., Date V.G., Godkhindi M.M. *Trans. Powder Metall. Assoc. India*, 1997, v. 24, p. 60–66.
81. Rahman I.A. *Ceram. Int.*, 1998, v. 24, № 4, p. 293–297.
82. Красильникова Т.П. *Комплексное использование минерального сырья*, 1991, № 1, с. 80–83.
83. Авт. свид. СССР № 1699917, 1991.
84. Авт. свид. СССР № 1696368, 1991.
85. Singh S.K., Stachowicz L., Girshick S.L., Pfender E. J. *Mat. Sci. Let.*, 1993, v. 12, № 9, с. 659–660.
86. Basu P.K., King C.J., Lynn S. *Proc. Symp. Environ. Pollut.*, 1973, p. 255–262.
87. Okutani T., Nakata Y., Ishikawa K., Takeda K. *J. Ceram. Soc. Jap.*, 1991, v. 99, № 4, p. 315–319.

88. Okutani T., Nakata Y., Hino M. J. Ibid., 1991, v. 99, № 8, p. 693—695.
89. Патент России № 2106304, 1996.
90. Hara Naomich. Gyps. and Lim., 1992, № 238, p. 205—210.
91. James J., Rao Subba M. Comments. Cem. Concr. Res., 1987, v. 17, № 14, p. 685—686.
92. Banerjee H.D., Sen S., Acharya H.N. Mater. Sci. Eng., 1982, v. 52, № 2, p. 173—179.
93. Rose D. N., Govindacharyulu P.A., Banerjee H.D. Sol. Energy. Mater., 1982, v. 7, № 3, p. 313—321.
94. Nakata Y., Suzuki M., Okutani T., e.a. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, 1989, v. 97, № 8, p. 842—849.
95. Авт. свид. СССР № 1832114, 1993.
96. Amick J.A. J. Electrochem. Soc., 1982, v.129, 4, p. 864—866.
97. Патент Индии № 159065, 1987.
98. Stallcup O.T. Rice J., 1967, v. 70, № 7, p. 46—48.
99. Bhanja S.K., Verma S.V.S. Asian-Australas. J. Anim. Sci., 2001, v. 14, № 8, p. 1144—1148.
100. Proctor A., Jackson V.M., Scott M., Clark P.K. J. Am. Oil. Chem. Soc., 1994, v. 71, № 11, p. 1295—1296.
101. Kim J.-Sh., Godber J.S., King J.M., Prinyawiwatkul W. J. Ibid., 2001, v. 78, № 7, p. 685—699.
102. Проскурина В. Автореф. ... канд. техн. наук. Краснодар, 1971, 28 с.
103. Fulop L., Szantho K., Vereph I., Vajna E. Rev. Med. (Tirgu-Mures., Rom.), 1984, v. 30, № 1, p. 85—86.
104. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988, 544 с.
105. Бабаходжаева С.А., Ризаев Н.У., Гороховская А.С., Мирзакаримов Р.М. Узб. химич. журн. АН УзССР, 1968, № 5, с. 14—15.
106. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Ж. прикл. химии, 2000, т. 73, № 10, с. 1652—1664.
107. Алексеева Е.С. Селекция подольских сортов гречихи. Черновцы: Рута, 1999, 120 с.
108. Вульф Е.В., Малеева О.Ф. Мировые ресурсы полезных растений: Справочник. Л.: Наука, 1969, 564 с.
109. Киселев В.Е., Коваленко В.И., Минаева Б.Г. Гречиха — как источник флавоноидов. Новосибирск: Наука, 1985, 83 с.
110. Баландина И.А., Кривун Б.А. Хим.-фармацевт. ж., 1980, № 10, с. 61—65.
111. Лубсандоржиева П.Б., Даргаева Т.Д., Патудин А.В., Бодаев А.Б. Растительные ресурсы, 1996, т. 32, № 3, с. 92—96.
112. Гонский Я.И., Кондратюк В.А., Гусар И.В. Генетика, селекция, семеноводство и возделывание крупяных культур. Сб. науч. тр., Кишинев, 1988, с. 122—125.
113. Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз. М.: Лесная пром-сть, 1972, 440 с.
114. Дудкин М.С., Озолина С.А. Химия природ. соедин., 1976, № 4, с. 417—419.
115. Озолина С.А., Дарманьян П.М. Пищевая пром-сть, 1977, № 23, с. 40—42.
116. Дудкин М.С., Озолина С.А., Шкантова Н.Г. Химия древесины, 1980, № 4, с. 18—22.
117. Алейников И.Н., Сергеев В.Н., Русаков А.В., Аганян В.Е. Сырье и добавки, 2001, № 1, с. 30—31.
118. Алейников И.Н., Сергеев В.Н. Пищевая пром-сть, 1998, № 8, с. 43.
119. Капуцкий Ф.Н., Юркитович Т.Л. Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Минск: Университетское, 1989, 111 с.
120. Watanabe M. J. Agric. Food, 1998, v. 46, № 3, p. 839—845.
121. Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Федорищева Г.А. и др. Тез. докл. 3-го Межд. симп. «Химия и химическое образование». Владивосток, 2003, с. 193.
122. Муравьева Д.А. Фармакогнозия (Учебник). М.: Медицина, 1991, с. 399—401, 458—468.
123. Стрелко В.В., Яценко В.В., Марданенко В.К., Мильгрант В.Г. Ж. прикл. химии, 1995, т. 68, № 9, с. 1456—1460.
124. Морозова А.А., Шашкова И.Л., Продан Е.А., Лобович Ю.В. Хим.-фармацевт. ж., 1994, т. 28, № 2, с. 16—19.
125. Смирнова Л.С., Якубова М.Р., Пулатов Б.Х., Абдуазимов Х.А. Химия природ. соедин., 1991, № 3, с. 414—416.
126. Заявка Японии № 51-12363, 1977.
127. Marshall W.E., Champagne E.T., Evans W.J. J. Environ. Sci. Health., 1993, v. 28 A, № 9, p. 1977—1992.
128. Михайлов Б. Изобретатель и рационализатор, 2000, № 2, с. 10—11.
129. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. Под ред. А.А. Чуйко. Киев: Наукова думка, 2003, 415 с.
130. Proctor A., Jackson V.M., Scott M., Clark P.K. J. Am. Oil. Chem., 1994, v. 71, № 11, p. 1295—1296.
131. Proctor A., Tan L.C., Palaniappan S. Ibid., 1992, v. 69, № 10, p. 1049—1050.
132. Borthakur P.C., Sarma P.C., Bhattacharya G.C. e. a. Chem. Age India, 1975, v. 26, № 8, p. 628—630.
133. Kiyuzumi Y., Suzuki K., Shin S. J. Chem. Soc. Jap., 1989, № 3, p. 374—375.
134. Rawtani A.V., Rao M. S., Gokhale K.V.G.K. Ind. and Eng. Chem. Res., 1989, v. 28, № 9, p. 1411—1413.
135. Патент России № 2171808, 2001.
136. Бурушкина Т.Н. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1995, т. 39, № 6, с. 122—134.
137. Далимова Г.Н., Штырлов П.Ю., Якубова М.Р. Химия природ. соедин., 1998, № 3, с. 362—363.