

зано, что при деполимеризации ацетонлигнина метанолом в сверхкритических условиях, наилучшие результаты получены с использованием катализатора – никеля Урушибары.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. Получение ацетонлигнина из мискантуса китайского // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 236-240.
2. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В., Пархоменко Д.А. Получение ацетонлигнина из гидротропного лигнина // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 152–156.
3. Физер Л. Реагенты для органического синтеза / Л. Физер, М. Физер. – Т. VII, пер. с англ.; под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Мир, 1978. – 725 с.
4. Saadi A., Lanari K., Bachari K., Halliche D., Rabia C. Catalytic Reduction of Benzaldehyde Under Hydrogen Flow over Nickel-Containing Mesoporous Silica Catalysts // Open Journal of Physical Chemistry. – 2012. – № 2. – Р. 73-80.
5. Казанцев И.В., Ильясов С.Г., Зайковский В.И. Синтез наноразмерного оксида меди // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 20-24.

6. Казанцев И.В., Ильясов С.Г., Синтез наноразмерного оксида железа // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 31–34.

Ильясов Сергей Гаврилович, заместитель директора по научной работе, д.х.н Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1 (Россия), тел./факс: (3854) 30-59-37, e-mail: ilsow@ipcet.ru.

Черкашин Виктор Александрович, ведущий инженер Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1 (Россия); тел.: (3854) 30-14-89, e-mail: vikt12009@yandex.ru.

Сакович Геннадий Викторович, Советник РАН, научный руководитель института, академик РАН Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1 (Россия); тел.: (3854) 30-59-55, факс (3854) 30-30-43, e-mail: admin@ipcet.ru.

УДК 676.16.022.6.034

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ АЗОТНОКИСЛЫМ СПОСОБОМ В ЛАБОРАТОРНЫХ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ ИЗ МИСКАНТУСА

В.В. Будаева¹, Ю.А. Гисматулина¹, В.Н. Золотухин¹, Г.В. Сакович¹,
С.Г. Вепрев², В.К. Шумный²

Определен химический состав мискантуса урожая 2011 года с плантации Новосибирской области возрастом четыре года: растения в целом, листа и стебля отдельно. Показано, что большая доля нецеллюлозных компонентов содержится в листе, а целлюлоза сосредоточена в стебле. Получены целлюлозы из мискантуса азотнокислым способом в лабораторных и опытно-промышленных условиях с выходом 61 % и 52 % в пересчете на нативную целлюлозу соответственно. В полученных образцах определены показатели качества целлюлоз и установлено, что образцы лабораторной целлюлозы характеризуются меньшими значениями содержания золы и лигнина в сравнении с целлюлозой с опытного производства, но и меньшей степенью полимеризации, а именно: 650-912 против 780-1060.

Ключевые слова: мискантус, плантация Новосибирской области, жирно-восковая фракция, целлюлоза по Кюршнеру, зольность, азотнокислый способ, лабораторные условия, опытно-промышленные условия, альфа-целлюлоза, остаточный лигнин, степень полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

С целью сбережения лесного богатства исследователи всего мира рассматривают в качестве целлюлозосодержащего сырья (ЦСС) недревесные растения. Одним из таких промышленно значимых растений является Мискантус (лат. *Miscanthus*). В настоящее время за рубежом активно ведутся исследования

по переработке различных видов мискантуса, в основном Мискантуса китайского (*Miscanthus sinensis*) и Мискантуса гигантского (*Miscanthus giganteus*). Эти растения позиционируют в качестве перспективного целлюлозосодержащего сырья для производства целлюлозы, биотоплива и химикатов [1, 2].

В России мискантус выращивали для по-

садки на берегах засыхающих озёр с целью спасения озерной флоры и фауны, очистки воды, для борьбы с эрозией почв. В результате популяционно-генетических и селекционных исследований мискантуса в Институте цитологии и генетики Сибирского отделения РАН (ИЦиГ СО РАН, г. Новосибирск) была выведена необычная форма растения с очень длинными корневищами, которые после посадки в рядки быстро колонизируют почвенное пространство и создают ровную плантацию мискантуса, представляющую собой уже на третий год посадки сплошные заросли высотой до 2,5 м. Изучение биологии новой формы мискантуса – Мискантуса китайского (веерника китайского, *Miscanthus sinensis* - Anders.) показало возможность создания агропромышленной технологии производства целлюлозосодержащего сырья в качестве альтернативного источника целлюлозы многоцелевого назначения в условиях Западной Сибири [3].

В короткий период (2009-2013 гг.) получены успешные результаты по разработке способов получения из российского мискантуса целлюлозы [4-6] и продуктов ее химической модификации на примере простых и сложных эфиров [7-9], а также доброкачественных ферментативных гидролизатов с масштабированием процесса по объему [10-12], сбраживания гидролизатов и идентификации этанола [12]. Для обоснования целесообразности внедрения российского мискантуса в хозяйственную деятельность страны междисциплинарные исследования данного энергетического растения продолжаются.

Целями работы являются определение химического состава мискантуса урожая 2011 года: растения в целом, листа и стебля отдельно, получение из него целлюлозы азотнокислым способом в лабораторных условиях и на опытно-промышленном производстве, исследование характеристик полученных образцов целлюлоз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся мискантус урожая 2011 года, привезенный в феврале 2012 года с плантации возрастом четыре года из Новосибирской области. Урожай был сволкован, поэтому растения в основном были смяты и раздавлены. Сырье в целом было окрашено в желто-коричневый цвет с зелеными вкраплениями, причем стебли – в бледно-желтый, а листья – в темно-коричневый. Масса одного растения около 20 г.

Отбор средней пробы для определения

химического состава сырья был выполнен из нескольких мест сволкованного сырья. Исследовали состав растения целиком, а также образцов листьев и стеблей отдельно. Измельчение всех образцов сырья проводили ножницами.

Определение всех показателей выполнено в пересчете на абсолютно сухое сырьё (а.с.с.): массовой доли (м.д.) экстрактивных веществ (экстрагент – дихлорметан) – жировосковой фракции (ЖВФ), зольности, м.д. кислотонерастворимого лигнина, м.д. целлюлозы методом Кюршнера, в соответствии со стандартными методиками анализа растительного сырья [13]. Влажность определяли на анализаторе MB 23/MB 25.

Целлюлозу из мискантуса получали азотнокислым способом в лабораторных и опытно-промышленных условиях [4]. Способ состоит из следующих стадий: предгидролиз – обработка 0,2-0,4 %-ным раствором азотной кислоты при температуре 90-95 °С; варка в 3-6 %-ном растворе азотной кислоты при атмосферном давлении; щелочная обработка 1-6 %-ным раствором гидроксида натрия; обработка 0,5-1,0 %-ным раствором гидроксида натрия; кислотка (декатионирование).

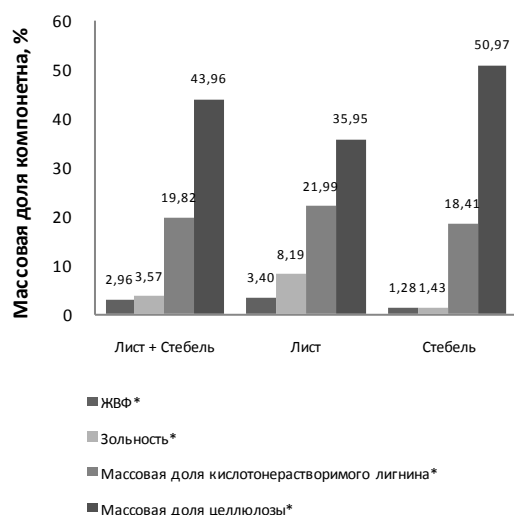
После каждой стадии опытного производства и полного цикла лабораторного способа получения целлюлозы проводились следующие анализы продуктов: определение влажности, зольности (а.с.с.), м.д. кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.) по стандартным методикам анализа продуктов переработки растительного сырья [13]. В некоторых образцах дополнительно определяли м.д. α-целлюлозы (а.с.с.), пентозанов (а.с.с.), а также степени полимеризации (СП) целлюлозы (в растворе кадоксена) [14-15]. Влажность определяли на анализаторе MB 23/MB 25.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В зарубежной литературе приведены данные по химическому составу мискантуса различных разновидностей и генотипов в целом или стебля отдельно, из которых можно сделать следующие выводы: целлюлоза (40-60 % м.д.) с ее уникальной структурой формирует каркас и является главным ресурсом, гемицеллюлозы (20-40 % м.д.) являются матричным веществом, состоящим из различных полисахаридов; лигнин (10-30 % м.д.) включает в себя три трехмерных полимера, которые обеспечивают жесткость структуры, целостность и предотвращают набухания лигноцеллюлоз [2].

Ранее нами был исследован химический состав отдельных урожаев: мискантус урожая 2008 года (плантация возрастом 9 лет), мискантус урожая 2009 года (плантация возрастом 1 год), мискантус урожая 2009 года (плантация возрастом 2 года), которые выращены на плантациях ИЦиГ СО РАН в Новосибирской области и предоставлены в ИПХЭТ СО РАН для исследований [16], а также выращенный в Бийске мискантус урожая 2011 года (плантация возрастом 1 год) [17].

Химический состав мискантуса урожая 2011 года (плантация возрастом 4 года): растения в целом, листа и стебля отдельно – представлен в виде диаграммы на рисунке 1.



Примечание: * – на а.с.с.

Рисунок 1. Химический состав мискантуса урожая 2011 года (плантация возрастом 4 года): растения в целом, листа и стебля отдельно.

Как следует из представленных на рисунке 1 результатов, растение в целом характеризуется нецеллюлозными компонентами: ЖВФ – 2,96 %, зола – 3,57 %, лигнин – 19,82 %, м.д. целлюлозы – на уровне 44 %. Сравнение компонентных составов стебля и листа показывает, что большая доля нецеллюлозных компонентов (ЖВФ – 3,4 % против 1,28 %, зола – 8,19 % против 1,43 %, кислотонерастворимый лигнин – 21,99 % против 18,41 %) находится в листе, а целлюлоза (51 % против 36%) сосредоточена в стебле. Аналогичные результаты были получены нами при определении химического состава мискантуса-одногодка урожая 2011 года, выращенного на плантации в Бийске [17]. Следует отметить, что содержание целлюлозы в российском мискантуса 44 % находится на уровне зарубежных данных.

В ИПХЭТ СО РАН разработано несколько способов получения целлюлозы из мискантуса: гидротропный (параллельно можно получить и реакционноспособный лигнин) [5], азотнокислый [4], комбинированный [18], гидротермобарический [6]. Среди них азотнокислый способ занимает особое положение в связи с возможностью получить целлюлозу с наименьшими содержаниями нецеллюлозных примесей.

Для лабораторного способа сырье целиком измельчали ножницами до размера частиц не более 3 см. В таблице 1 приведены характеристики целлюлоз, полученных из мискантуса урожая 2011 года (плантация возрастом 4 года) азотнокислым способом в лабораторных условиях.

Таблица 1 – Характеристики целлюлоз, полученных из мискантуса урожая 2011 года (плантация возрастом 4 года) азотнокислым способом в лабораторных условиях

№ образца	Зольность*, %	Лигнин*, %	α-целлюлоза*, %	Пентозаны*, %	СП
Обр. № 598-12	0,67	0,74	91,24	1,24	650
Обр. № 608-12	0,30	1,23	–	–	912

Примечание: * – а.с.с.

Выход целлюлозы, полученной в лабораторных условиях, составил 27 % в пересчете на массу сырья и 61 % в пересчете на нативную целлюлозу. Целлюлоза характеризуется зольностью на уровне 0,30-0,67 %, остаточным лигнином в пределах 0,74 – 1,23 %, пентозанами – 1,24 %. М.д. α-целлюлозы составляет 91,24 %, СП составляет 650-912.

Для опытно-промышленного способа сырье измельчали на промышленной соломорезке «Gardena», фракционный состав мискантуса для варки – 50 % с размером частиц от 2 до 12 мм. Характеристики промежуточных и целевых продуктов получения целлюлозы на опытном производстве для трех операций приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики промежуточных и целевых продуктов, полученных из мискантуса урожая 2011 года (плантация возрастом 4 года) азотнокислым способом в опытно-промышленных условиях

№ ОП	Продукты	Массовые доли компонентов*, %				СП
		Зола	Лигнин	α-целлюлоза	Пентозаны	
ОП-1; 10 кг; 2 % NaOH	ЦСП	2,00	20,86	–	–	–
	ЛЦМ	3,70	8,75	79,88	4,70	–
	ТЦ	6,84	2,57	89,58	1,30	1000
	ТЦ + кисловка	2,09	2,97	97,61	1,22	1060
ОП-2; 11 кг; 2 % NaOH	ЛЦМ	4,66	11,57	84,36	5,08	–
	ТЦ	6,74	3,00	92,41	1,97	980
	ТЦ + кисловка	2,88	2,65	97,23	1,54	870
ОП-3; 11 кг; 4 % NaOH	ЛЦМ	4,69	11,95	78,56	6,01	–
	ТЦ	8,24	3,55	92,45	2,16	1010
	ТЦ + кисловка	2,87	2,57	95,38	1,79	780
Примечание: * – а.с.с.; ЦСП – целлюлозосодержащий продукт; ЛЦМ – лигноцеллюлозный материал; ТЦ – техническая целлюлоза.						

Условия проведенных операций (ОП) отличались друг от друга незначительно. В первом случае загрузка сырья составила 10 кг, при получении технической целлюлозы использовался 2 %-ный раствор NaOH. Вторая операция отличалась от первой тем, что загрузка сырья была увеличена на 1 кг и составила 11 кг. Третья операция отличалась от второй тем, что при получении технической целлюлозы вместо 2 %-ного раствора NaOH использовался 4 %-ный раствор NaOH.

На примере операции ОП-1 можно отметить, что первая стадия заключалась в предварительном гидролизе исходного сырья с получением целлюлозосодержащего продукта (ЦСП). На этой стадии происходила обработка сырья разбавленной азотной кислотой, вследствие чего уменьшалась зольность (с 3,23 % до 2,00 %) и незначительно возрастал лигнин (с 19,82 % до 20,86 %). Следующая стадия заключалась в обработке ЦСП раствором азотной кислоты (1-6 %) с целью удаления гемицеллюлоз, окислительного нитрования лигнина. Продуктом этой стадии являлся лигноцеллюлозный материал (ЛЦМ), мягкий на ощупь, окрашенный в желто-красный цвет, который характеризовался зольностью 3,70 % и массовой долей кислотонерастворимого лигнина 8,75 %. ЛЦМ были исследованы в качестве субстратов для ферментативного гидролиза доступными ферментами [19]. Третья стадия заключалась в обработке ЛЦМ 2 %-ным раствором гидроксида натрия с целью получения технической целлюлозы (ТЦ). При реализации этой стадии продукты нитрования и окисления лигнина удалялись, поэтому массовая доля

лигнина в ТЦ уменьшалась с 8,75 % до 2,57 %, а зольность повышалась с 3,70 % до 6,84 %. Заключительным этапом получения целлюлозы являлась кисловка, необходимая для снижения зольности в технической целлюлозе (с 6,84 % до 2,09 %). Более подробно вышеизложенные стадии описаны в следующих работах [20, 21].

Средний выход целлюлозы в опытно-промышленных условиях составил – 23 % в пересчете на массу сырья и 52 % в пересчете на нативную целлюлозу. При этом характеристики целлюлоз находятся на следующем уровне: зольность от 2,09 % до 2,88 %, остаточный (кислотонерастворимый) лигнин в пределах от 2,57 % до 2,97 %, пентозаны от 1,22 % до 1,79 %, м.д. α-целлюлозы – от 95,38 % до 97,61 %, СП составляет 780-1060.

В целом целлюлозы, полученные на опытном производстве, характеризуются удовлетворительным качеством, но значения зольности и массовой доли лигнина в целлюлозе для нитрования должны быть не более 1 %. С целью снижения этих показателей целлюлоза после кисловки ОП-1 была доработана разными приемами: обработкой 2 %-ным раствором HNO₃ при 80 °С, с последующей промывкой водой; обработкой 4 %-ным раствором HNO₃ при 80 °С, с последующей промывкой водой; обработкой 2 %-ным раствором NaOH при 80 °С, затем обработкой 2 %-ным раствором HNO₃ при 80 °С, с последующей промывкой водой; обработкой 4 %-ным раствором NaOH при 80 °С, затем обработкой 2 %-ным раствором HNO₃ при 80 °С, с последующей промывкой водой; обработкой 5 %-ным раствором

NaOH при 80 °С, затем обработкой 2 %-ным раствором HNO₃ при 80 °С, с последующей промывкой водой. Но ни один из проведенных методов не привел к желаемому результату: зольность и массовая доля остаточного лигнина оставались на прежнем уровне.

Размышление авторов о таких результатах обработок привело к необходимости проведения опыта, в котором была исследована зола, полученная при определении зольности целлюлоз (остаток после озоления), в условиях определения массовой доли кислотонерастворимого лигнина. Установлено, что массовая доля вещества в золе, поведение которого в условиях анализа аналогично кислотонерастворимому лигнину, составляет 82,0 %. Следовательно, содержание лигнина в образцах ТЦ завышено и может быть скорректировано в сторону снижения на величину зольности, умноженной на коэффициент 0,82. Следует отметить, что необходимо продолжить улучшение качественных характеристик ТЦ с помощью проведения процедур, удаляющих золу из образцов. Данная проблема связана напрямую с отсутствием информации о составе неорганических компонентов российского мискантуса.

При сравнении целлюлоз, полученных в лабораторных и опытно-промышленных условиях установлено, что выход целлюлозы в лабораторных условиях немного выше показателя с опытного производства (27 % против 23 %). Качество же целлюлозы, полученной в лабораторных условиях, значительно выше. Например, образец ТЦ № 598 характеризуется низкими содержаниями золы и лигнина, а именно: 0,67 % и 0,74 % соответственно, что в 4 раза ниже в сравнении с целлюлозой с опытного производства (2,61 % и 2,73 %). Во втором образце ТЦ № 608 зольность еще меньше и составляет 0,30 %, лигнин имеет значение выше 1,23 %, но в целом ниже значений лигнина целлюлоз с опытного производства. Этот факт может быть напрямую связан с качеством промывки и отжима целлюлозы, поскольку осуществить промывку и отжим на опытном производстве на вакуум-воронке намного сложнее, чем в лабораторных условиях на воронке Бюхнера. Положительный результат в производстве можно достигнуть, применяя пресс-отжим или центрифугу. Следует отметить, что СП образцов лабораторной целлюлозы находится в пределах 650-912 против 780-1060 (ОП), что можно объяснить более высокой температурой в процессе азотнокислой варки 102 °С.

Полученные образцы целлюлозы после доработки были переданы для нитрования.

ВЫВОДЫ

Определен химический состав мискантуса урожая 2011 года (плантация возрастом 4 года): растения в целом, листа и стебля отдельно. Сравнение компонентных составов стебля и листа показало, что большая доля нецеллюлозных компонентов (ЖВФ – 3,4 % против 1,28 %, зола – 8,19 % против 1,43 %, кислотонерастворимый лигнин – 21,99 % против 18,41%) находится в листе, а целлюлоза (51 % против 36%) сосредоточена в стебле, следовательно, наиболее подходящим сырьем для получения целлюлозы является урожай мискантуса с наименьшей массовой долей листа (т.е. выращенный на плантации с максимальной плотностью посадки).

Получены целлюлозы в лабораторных и опытно-промышленных условиях азотнокислым способом. Определены выход и характеристики целлюлоз и установлено, что выход и качество целлюлозы в лабораторных условиях немного выше соответствующих показателей с опытного производства. Образцы лабораторной целлюлозы имеют содержание золы и лигнина 0,30-0,67 % и 0,74-1,23 % соответственно, что значительно ниже в сравнении с целлюлозой с опытного производства (2,61 % и 2,73%). Но степень полимеризации лабораторной целлюлозы меньше, чем у опытно-промышленных образцов: 650-912 против 780-1060.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michael B. Jones, Mary Walsh. *Miscanthus: For Energy and Fibre*. Published by Earthscan, 2001. – 192 p.
2. Brosse N., Dufour A., Meng X., Sun Q., Ragauskas A. *Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production* // *Biofuels, Bioprod., Bioref.* – 2012. – V. 6. – No. 5. – P. 580-598. DOI: 10.1002/bbb.
3. Шумный В.К., Вепрев С.Г., Нечипоренко Н.Н., Горячковская Т.Н., Слынько Н.М., Колчанов Н.А., Пельтек С.Е. Новая форма Мискантуса китайского (веерника китайского, *Miscanthus sinensis* - Anders.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // *Вавиловский журнал генетики и селекции.* – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 122-126.
4. Пат. 2448118 Россия, С 1. Способ получения целлюлозы из недревесного растительного сырья с содержанием нативной целлюлозы не более 50 % и способ получения из нее карбоксиметилцеллюлозы / Будаева В.В., Обрезкова М.В., Золотухин В.Н., Сакович Г.В., Сысолятин С.В. – № 2010145721; заявлено 09.11.2010; опубл. 20.04.2012, Бюл. № 11. – 10 с.
5. Пат. 2456394 Россия, С 1. Способ переработки целлюлозосодержащего сырья / В.В. Буда-

ева, М.Н. Денисова, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович. – № 2010150360/05; заявлено 08.12.2010; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. – 12 с.

6. Пат. 2472808 Россия, С 1. Способ получения целлюлозы (варианты) и устройство для его осуществления / Будаева В.В., Цуканов С.Н., Сакович Г.В. – № 2011134207/05, заявлено 15.08.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. – 10 с.

7. Будаева В.В. Золотухин В.Н., Томильцева Н.А., Севодина А.А. Метилирование целлюлозы, полученной азотнокислым способом // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 231-236.

8. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: Издательство КГТУ. – 2011. – № 7. – С. 205-212.

9. Денисова М.Н., Огиенко А.Г., Будаева В.В. Исследование структур мискантуса, гидротропной целлюлозы и нитратов, полученных из нее // Химия растительного сырья. – 2012. – № 4. – С. 19-27.

10. Макарова Е.И. Результаты ферментации целлюлозы мискантуса в ацетатном буфере и водной среде // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – № 2. – С. 219-225.

11. Сакович Г.В., Будаева В.В., Скиба Е.А., Макарова Е.И., Павлов И.Н., Кортусов А.Н., Золотухин В.Н. Опыт масштабирования ферментативного гидролиза технических целлюлоз мискантуса и плодовых оболочек овса // Ползуновский вестник. – 2012. – № 4. – С. 173-177.

12. Скиба Е.А., Будаева В.В., Павлов И.Н., Макарова Е.И., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Получение ферментативных гидролизатов технических целлюлоз мискантуса и их спиртовое брожение // Биотехнология. – 2012. – № 6. – С. 42-52.

13. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 73-75, 79-80, 106-107, 119-120, 161-164, 200-203, 229, 250-254.

14. ГОСТ 595 – 79 Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 14 с.

15. ГОСТ 10820 – 75 Целлюлоза. Метод определения массовой доли пентозанов. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 8 с.

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

17. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Химический состав российского мискантуса-первогодка урожая 2011 года / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф., Барнаул, 24-26 апреля 2012 г. / Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – С. 22-24.

18. Золотухин В.Н., Будаева В.В. Сравнительная характеристика целлюлоз, полученных щелочной делигнификацией из нетрадиционного сырья / Новые достижения в химии и химической техно-

логии растительного сырья: материалы V Всерос. конф., Барнаул, 24-26 апреля 2012 г. / Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – С. 75-77.

19. Макарова Е.И., Будаева В.В., Скиба Е.А. Влияние химической обработки мискантуса на реакционную способность к ферментации / Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: тезисы докладов IV Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева, 24-25 октября 2012, г. Москва. – В 2-х т. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева: ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, 2012 г. – Т. 1. – С. 54-56.

20. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Получение целлюлозы из мискантуса урожая 2011 года / Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 5-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, 24-26 мая 2012 г., г. Бийск. – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2012. – Часть 1. – С. 181-186.

21. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Получение и свойства целлюлозы, пригодной для нитрования / Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: доклады IV науч.-техн. конф. молодых ученых, Бийск, 27-28 сентября 2012 года. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2012. – С. 30-44.

Будаева Вера Владимировна, заведующая лабораторией биоконверсии, кандидат химических наук, доцент Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), budaeva@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85, факс (3854) 30-17-25.

Гисматулина Юлия Александровна, студент Бийского технологического института АлтГТУ им. И.И. Ползунова, практикант-дипломник 2013 года в лаборатории биоконверсии, подрядчик по договору подряда ДП № 29п-13 от 25.12.2012 по теме «Получение образцов целлюлоз из стеблей мискантуса и соломы льна-межеумка» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), julja.gismatulina@rambler.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85.

Золотухин Владимир Николаевич, старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, кандидат технических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-15-28.

Сакович Геннадий Викторович, научный руководитель ИПХЭТ СО РАН, советник РАН, доктор

технических наук, академик РАН Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), admin@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-55, факс (3854) 31-17-25.

Вепрев Сергей Григорьевич, заместитель директора по научной работе, кандидат биологических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института цитологии и генетики Сибирского отделения Российской ака-

демии наук (ИЦиГ СО РАН), veprev@bionet.nsc.ru, пр. Академика Лаврентьева, 10, г. Новосибирск, 630090, Россия. Тел. (383) 363-49-82, факс (383) 333-12-78.

Шумный Владимир Константинович, советник РАН, доктор биологических наук, академик РАН Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института цитологии и генетики Сибирского отделения Российской академии наук (ИЦиГ СО РАН), shumny@bionet.nsc.ru, пр. Академика Лаврентьева, 10, г. Новосибирск, 630090, Россия. Тел. (383) 363-49-91, факс (383) 333-12-78.

УДК 677.11.08

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ ЛЬНА-МЕЖЕУМКА

В.В. Будаева¹, Ю.А. Гисматулина¹, В.Н. Золотухин¹, М.С. Роговой²,
А.В. Мельников²

Определены химические составы соломы льна-межеумка разных урожаев. Впервые получены целлюлозы непосредственно из соломы льна-межеумка азотнокислым и комбинированным (щелочной+азотнокислым) способами. В результате определения физико-химических свойств образцов целлюлоз установлено, что целлюлозы, полученные азотнокислым способом, характеризуются высоким качеством и могут быть пригодными для этерификации; а также целлюлозы, полученные комбинированным способом, отличаются от азотнокислых образцов пониженным содержанием α-целлюлозы и повышенным содержанием пентозанов.

Ключевые слова: солома льна-межеумка, зольность, жирно-восковая фракция, целлюлоза по Кюршнеру, азотнокислый способ, комбинированный (щелочной+азотнокислым) способ, альфа-целлюлоза, остаточный лигнин, степень полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для получения целлюлозы наметилась тенденция к использованию недревесного целлюлозосодержащего сырья (ЦСС) [1]. В России для промышленного освоения производства недревесной целлюлозы определенный интерес представляет солома льна-межеумка [2, 3]. В связи с возрастающей потребностью на семена и целевое льняное масло, обладающее ценными пищевым и лечебными свойствами, выращивание масличных сортов льна приобретает агропромышленные масштабы не только в Алтайском крае, но и по всей Сибири.

Привлекательность льна-межеумка в качестве источника целлюлозы обусловлена следующими факторами: высоким содержанием в волокне α-целлюлозы (до 80%); низкой стоимостью стейки (луба), поскольку затраты на возделывание льна-межеумка полностью окупаются продукцией переработки семян; удовлетворительной степенью полимеризации льняной целлюлозы, что с учетом низкой ее сырьевой

стоимости позволяет расширить гамму вырабатываемых на ее основе целлюлозных материалов [4]. Но в качестве ЦСС лен-межеумок в настоящее время не находит применения из-за отсутствия технологии получения волокна аналогично переработке льна-долгунца [2], а также получения целлюлозы непосредственно из соломы. Стоит отметить, что в работе [5, 6] предложена принципиальная технологическая схема получения целлюлозы, пригодной для химпереработки, производства ваты, в бумажной промышленности, из ряда травянистых растений с высокой степенью заостренности, включая солому льна-межеумка. Схема предполагает последовательное замачивание сырья в щелочном растворе с концентрацией 1-6 %, термомеханохимическую обработку в двухшнековом аппарате, на валах которого размещены чередующиеся нагнетательные и тормозящие шнековые насадки, затем промывку, отбелку перекисью водорода, промывку, отжим и сушку.

Целями данной работы являются определение химических составов соломы льна-