

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, жиро-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 лечебным 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 схемаполучения 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-

межеумка разных урожаев Алтайского края, а также исследование физико-химических свойств образцов целлюлозы – продуктов азотнокислой и комбинированной (щелочной+азотнокислой) варок непосредственно соломы без разделения на волокно и костру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были две партии соломы льна-межеумка разных урожаев. Первая партия – солома льна-межеумка урожая августа 2011 года, собранная в Алтайском крае в мае 2012 года. Эта солома пролежала в открытом поле практически год и претерпела все погодные явления. Солома состояла как из волокнистой части, так и из костры, но представляла собой достаточно однородное сырье.

Другая партия соломы льна-межеумка была собрана в Алтайском крае в сентябре 2012 года и доставлена в ИПХЭТ СО РАН практически с поля. По внешнему виду эта солома отличалась от предыдущего урожая тем, что имела более толстые и прочные стебли примерно 1 масс. % от всей партии, а также сухие семенные коробочки. После отделения этих прочных стеблей сформировали два образца данной партии сырья: «солома» и «стебли».

Для определения химического состава сырья было предварительно измельчено ножницами и подготовлена средняя проба. Определение массовой доли экстрактивных веществ (экстрагент – дихлорметан, в пересчёте на абсолютно сухое сырьё – а.с.с.) – жировосковой фракции (ЖВФ), зольности (в пересчёте на а.с.с.), массовой доли кислотонерастворимого лигнина (в пересчёте на а.с.с.), массовой доли пентозанов (в пересчёте на а.с.с.), массовой доли целлюлозы методом Кюршнера (в пересчёте на а.с.с.) проводилось по стандартным методикам анализа растительного сырья [7]. Влажность определяли на анализаторе МВ 23/МВ 25.

Целлюлозу из соломы льна-межеумка получали азотнокислым и комбинированным способами в лабораторных условиях. Азотнокислый способ состоял 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 1-3 %-ным раствором гидроксида натрия; обработка 0,5-1,0 %-ным раствором гидроксида натрия; заключительная стадия – кислотка (декаатионирование), заключалась в обработке 0,5-1,0 %-ным раствором азотной кислоты с получением целевой целлюлозы.

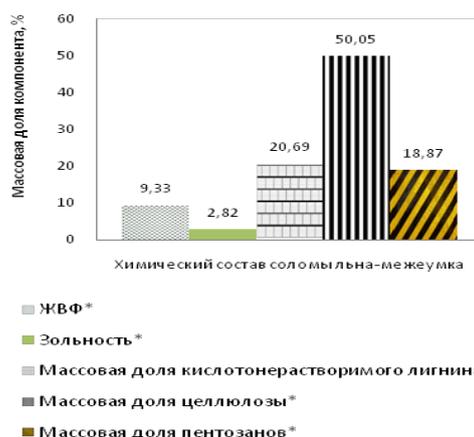
Комбинированный способ предполагал

следующие стадии: предгидролиз – обработка 0,2-0,5 %-ным раствором азотной кислоты, затем варка в 2-6 %-ном растворе гидроксида натрия, после обработка 2-6 %-ным раствором азотной кислотой. После фильтрации непосредственно на воронке целлюлозу для удаления лигнина промывали дважды 1-2 %-ным раствором гидроксида натрия, затем 0,5-1,0 %-ным раствором гидроксида натрия, затем водой. Аналогично вышеизложенному для азотнокислого способа заключительная стадия – кислотка, заключалась в обработке 0,5-1,0 %-ным раствором азотной кислоты.

Определение физико-химических свойств (зольности, массовой доли кислотонерастворимого лигнина) полученных образцов целлюлозы проводились по стандартным методикам анализа продуктов переработки растительного сырья [7]. В некоторых образцах дополнительно определяли массовые доли α-целлюлозы, пентозанов, а также степени полимеризации (СП) целлюлозы (в растворе кадоксена) [7-9]. Влажность определяли на анализаторе МВ 23/МВ 25.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав соломы льна-межеумка урожая 2011 года представлен в виде диаграммы на рисунке 1: влажность 11,1 %; массовая доля ЖВФ 9,33 %; зольность 2,82 %; массовая доля кислотонерастворимого лигнина 20,69 %; массовая доля целлюлозы по Кюршнеру 50,05 %, массовая доля пентозанов 18,87 %.



Примечание: * – в пересчёте на а.с.с.

Рисунок 1 – Химический состав соломы льна-межеумка урожая 2011 года

Массовая доля целлюлозы по Кюршнеру находится на уровне 50 %, что свидетельствует о возможности получения целлюлозы из этого вида сырья. Обнаруженное высокое

ХИМИЯ И ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

содержание ЖВФ в соломе льна-межеумка (9,33%) хорошо согласуется с общими представлениями о масличности отходов переработки масличного сорта льна. Известно, что содержание ЖВФ в сырье более 5 % может

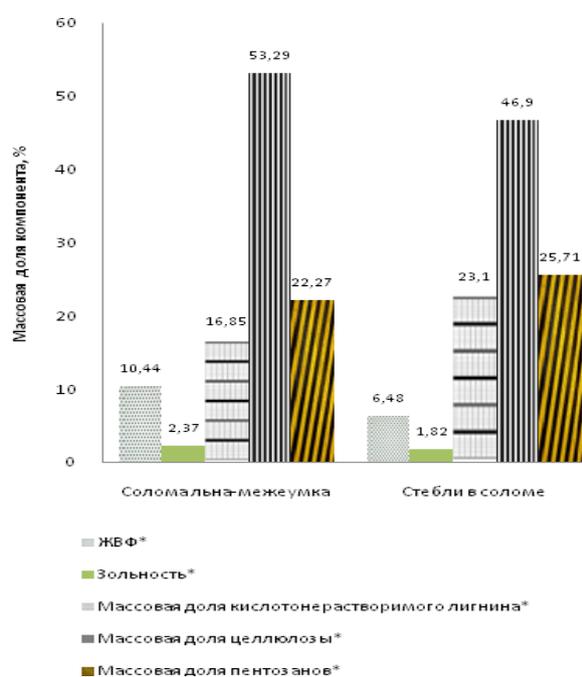
препятствовать выделению чистой целевой целлюлозы [10].

Химические составы соломы льна-межеумка урожая 2012 года и стеблей в соломе представлен в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1 – Химические составы соломы льна-межеумка урожаев 2012 года и стеблей в соломе

Наименование сырья	ЖВФ*, %	Зольность*, %	Лигнин*, %	Целлюлоза по Кюршнеру*, %	Пентозаны*, %
Солома льна-межеумка	10,40	2,37	16,85	53,29	22,27
Стебли в соломе	6,48	1,82	23,10	46,90	25,71

Примечание: * – в пересчете на а.с.с.



Примечание: * – в пересчёте на а.с.с.

Рисунок 2 – Химические составы соломы льна-межеумка урожая 2012 года и стеблей в соломе

Сравнение результатов, представленных на рисунке 2, показывает, что толстые стеб-

ли характеризуются меньшим содержанием целлюлозы по Кюршнеру, чем однородная солома в целом (46,90 % против 53,29 %). Кроме того, стебли имеют повышенное значение массовой доли кислотонерастворимого лигнина (23,10 % против 16,85 %), что обеспечивает особую прочность и создает сложности для измельчения.

Полученные результаты химического состава соломы льна-межеумка урожаев 2011 и 2012 годов, а именно: содержание целлюлозы по Кюршнеру в пределах от 50,05 % до 53,29 %; зольность на уровне 2,37-2,82 %; кислотонерастворимый лигнин от 16,85 % до 20,69 %, массовая доля пентозанов от 18,87 % до 22,27 % свидетельствуют о возможности получения целлюлозы непосредственно из соломы льна-межеумка.

Из соломы льна-межеумка урожая 2011 года получали целлюлозу в лабораторных условиях азотнокислым и комбинированным способами. Для азотнокислой варки солому измельчали ножницами до размера частиц не более 3 см; для комбинированного способа использовали неизмельченное сырье.

В таблице 2 приведены физико-химические свойства образцов целлюлоз, полученных из соломы льна-межеумка урожая 2011 года обоими способами.

Таблица 2 – Физико-химические свойства образцов целлюлоз, полученных из соломы льна-межеумка урожая 2011 года азотнокислым и комбинированным способами

Наименование способа и номер образца	Зольность*, %	Лигнин*, %	α-целлюлоза*, %	Пентозаны*, %	СП, ед.
Азотнокислый, обр. № 603	0,33	0,46	87,07	0,97	580
Азотнокислый, обр. № 606	0,75	1,20	–	–	570
Комбинированный способ**	0,36	1,05	85,74	3,89	530

Примечание: * – в пересчете на абсолютно сухое сырье; ** – из неизмельченного сырья.

ХИМИЯ И ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Средний выход целлюлозы по азотнокислому способу составил – 25,6 %. По внешнему виду целлюлоза светлая и мягкая на ощупь, подобно коротенькой вате. Полученные образцы целлюлозы характеризуются высоким качеством, а именно массовая доля

α-целлюлозы 87,1 %, нецеллюлозные примеси: зольность и массовая доля остаточного

лигнина составляют от 0,33 % до 0,75 % и от 0,46 % до 1,20 % соответственно, что свидетельствует о возможности этерификации данной целлюлозы.

Кроме того, низкое содержание пентозанов – 0,97 % и удовлетворительная степень полимеризации 570-580 ед. являются немаловажными критериями для получения качественных эфиров целлюлозы.

Выход целлюлозы, полученной комбинированным способом из неизмельченного сырья, составил 37,8 %. По внешнему виду целлюлоза получилась более длинноволокнистой, по цвету с желтым оттенком, на ощупь жесткая. Физико-химические свойства данной целлюлозы, близки к азотнокислому образцу

за исключением массовой доли пентозанов (3,89 % против 0,97 % – в 4 раза больше).

Сравнивая характеристики целлюлоз, полученных двумя различными способами можно сделать вывод, что образцы целлюлоз получены в условиях, близких к рациональным, а невысокое содержание α-целлюлозы (85,74-85,07 %) в готовых продуктах можно объяснить природными особенностями сырья: наличием низкомолекулярной фракции целлюлозы. СП обеих целлюлоз – одного порядка составляют 530-580 ед. Содержания золы и кислотонерастворимого лигнина у целлюлоз, полученных разными способами, близки и находятся в пределах 0,33-0,75 % и 0,46-1,20 % соответственно.

Аналогично целлюлозу получали в лабораторных условиях азотнокислым и комбинированным способами из измельченной соломы льна-межеумка урожая 2012 года, исключив толстые стебли из сырья.

В таблице 3 приведены физико-химические свойства образцов целлюлоз, полученных из соломы льна-межеумка урожая 2012 года обоими способами.

Таблица 3 – Физико-химические свойства образцов целлюлоз, полученных из соломы льна-межеумка урожая 2012 года азотнокислым и комбинированным способами

Наименование способа и номер образца	Зольность*, %	Лигнин*, %	α-целлюлоза*, %	Пентозаны*, %	СП, ед.
Азотнокислый, обр. № 623	0,15	0,50	82,58	0,99	623
Азотнокислый, обр. № 627	0,08	0,33	-	-	581
Азотнокислый, обр. № 629	0,06	0,37	79,98	1,06	678
Азотнокислый, обр. № 646	0,11	0,45	-	-	697
Комбинированный, обр. № 625	0,27	1,17	77,7	2,56	465
Комбинированный, обр. № 626	0,24	1,38	-	-	430

Примечание: * – в пересчете на абсолютно сухое сырье.

В этом случае средние выходы целлюлозы по азотнокислому способу составили – 21 % по комбинированному способу – 39%.

Образцы целлюлозы, полученные азотнокислым способом, характеризуются пониженным содержанием массовой доли α-целлюлозы (79,98-82,58 %), но более низкими содержаниями нецеллюлозных примесей, чем целлюлоза с прошлого урожая (табл. 2), а именно: зольность и содержание лигнина составляют от 0,06 % до 0,15 % и от 0,33 % до 0,50 % соответственно. Следует отметить, что у образца № 629 было сокращено время азотнокислой варки на 2 ч, тем не менее этот факт не способствовал сохранению содержания

α-целлюлозы на уровне обр. № 623 – 82,58%.

Физико-химические показатели образцов целлюлозы, полученных комбинированным способом из свежего урожая, мало отличаются от азотнокислых, а именно: массовая доля α-целлюлозы 77,7 %, зольность 0,24-0,27 %, массовая доля остаточного лигнина повыше 1,17-1,38 %, но пентозаны в 3 раза превышают аналогичный показатель азотнокислой целлюлозы – 2,56 %.

Сравнение образцов целлюлозы, полученных из разных урожаев, показывает сходство физико-химических свойств целевых

продуктов. Зольность независимо от урожая и способа получения целлюлозы меньше 1 %. Массовая доля остаточного лигнина колеблется в пределах от 0,33 % до 1,38 %. Содержание α-целлюлозы находится в пределах от 79,98 % до 87,07 %. Содержание пентозанов и СП по азотнокислому способу составляют 0,97-1,06 % и 570-697 ед., по комбинированному: пентозанов больше – 2,56-3,89 %, СП незначительно ниже 430-530 ед., соответственно.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод о возможности получения качественных целлюлоз непосредственно из соломы льна-межеумка без предварительного выделения волокна, причем целлюлоза, полученная азотнокислым способом, характеризуется более высокими показателями качества (остаточный лигнин и пентозаны) и пригодна для дальнейшей этерификации; целлюлоза, полученная комбинированным способом, может быть использована в качестве базового сырья для производства различных сортов бумаги. Очевидно, что после определения оптимальных условий получения целлюлозы данными способами возможно повышение выхода целевого продукта без снижения качества целлюлозы.

ВЫВОДЫ

Определены химические составы соломы льна-межеумка урожаев 2011 и 2012 годов. Установлено, что содержание целлюлозы находится на уровне 50,05-53,29 %; зольность в пределах от 2,37 % до 2,82 %; кислотонерастворимый лигнин от 16,85 % до 20,69 %, массовая доля пентозанов от 18,87 % до 22,27 %. Получены целлюлозы из этих видов сырья в лабораторных условиях азотнокислым и комбинированным (щелочной+азотнокислый) 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. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности создания основ технологии переработки отходов масличного сырья – соломы льна-межеумка – без разделения на волокно и костру в целевые продукты (прежде всего, целлюлозу) с использованием недорогих и нетоксичных реактивов и стандартного оборудования при атмосферном давлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козловски Р. Современное состояние и перспективы на будущее для льна, пеньки на рубеже XX и XXI веков // «Лен – на пороге XXI века»: тез. докл. научно-практ. конф. – М.: ЦНИИЛКА, 2000. – С. 10-30.
2. Изгородин А.К. Исследование возможности использования льна-межеумка в качестве сырья для получения целлюлозы // Химические волокна. – 2004. – № 5. – С. 30-33.
3. Косточко А.В., Шипина О.Т., Валишина З.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. Получение и исследование свойств целлюлозы из травянистых растений // Вестник КГТУ. – 2010. – № 9. – С. 267-275.
4. Морыганов А.П. Перспективные полимерные материалы для химико-текстильного производства // Рос.хим. журн. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2002. – Т. XLVI. – № 1. – С. 58-66.
5. Григорьева Н.П., Нугманов О.К., Нусинович Д.С., Сопин В.Ф., Лебедев Н.А. Технология получения целлюлозы из травянистых растений и ее свойства // Вестник КГТУ. – 2011. – № 3. – С. 165-168.
6. Пат. 2378432 РФ МПК D21C5/00. Способ получения целлюлозы / Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Гайнуллин Н.И., Лебедев Н.А. – № 2008130711/12; заявл. 24.07.08; опубл. 10.01.10, Бюл. № 7. – 6 с.: ил.
7. 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.
8. ГОСТ 595 – 79 Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 14 с.
9. ГОСТ 10820 – 75 Целлюлоза. Метод определения массовой доли пентозанов. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 8 с.
10. Run-Cang Sun Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels - Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose. – Elsevier, 2010. – P. 30.

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), budaevadogiprcet.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.gismatulinadog 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.

Роговой Марк Семенович, директор по развитию Закрытого акционерного общества «СЭУС», пр. Ленина, д. 156-а, а/я 2170, г. Барнаул, 656037, тел. (3852) 50-03-01, факс (3852) 33-51-80.

Мельников Алексей Витальевич, генеральный директор, кандидат технических наук Закрытого акционерного общества «СЭУС», пр. Ленина, д. 156-а, а/я 2170, г. Барнаул, 656037, тел. (3852) 50-03-01, факс (3852) 33-51-80.

УДК 661.728.7:577.152.3

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОГО И ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ПЕЛЛЕТ ИЗ РАПСОВОЙ СОЛОМЫ

В.В. Будаева¹, Е.И. Макарова¹, Е.А. Скиба¹, Г.В. Сакович¹,
В.В. Смирский², Д.Л. Лисовский², О.А. Ивашкевич³

Исследован кислотный и ферментативный гидролиз различными ферментными препаратами и их композициями пеллетированной формы рапсовой соломы. Установлено, что пеллеты могут быть успешно переведены в глюкозо-пентозный гидролизат с преимуществом глюкозы посредством как кислотного, так и ферментативного гидролиза с выходом редуцирующих веществ до 31 % в пересчете на массу сырья или до 58 % в пересчете на массу гидролизующих компонентов. Определены оптимальные условия кислотного гидролиза и наиболее эффективная мультиэнзимная композиция для ферментативного гидролиза пеллет. Показано, что избыток ферментных препаратов способствует росту выхода редуцирующих веществ.

Ключевые слова: рапсовая солома, пеллеты, кислотный гидролиз, ферментативный гидролиз, ферментные препараты, мультиэнзимные композиции, редуцирующие вещества, ксилоза.

ВВЕДЕНИЕ

Из-за высокой прочности клеточной стенки преобразование лигноцеллюлозной биомассы в жидкие биотоплива является сложным процессом и, следовательно, объектом многих исследований [1-3]. Более простым техническим решением является прессование измельченного рыхлого растительного сырья в твердое топливо с плотностью 0,8-1,2 кг/м³ [4] с целью подготовки для сжигания в традиционных печах или котлах особой конструкции. Эти два пути переработки лигноцеллюлозного сырья не являются взаимоисключающими.

В Республике Беларусь отходы переработки злаковых и масличных культур являются самыми распространенными видами недревесного сырья. Сотрудниками НИИ ФХП БГУ разработана технология получения твердого топлива (топливные гранулы – пеллеты) на основе биомассы рапса и соломы злаковых культур. В соответствии с действующей в Республике Беларусь государственной программой «Биоэнергетика» средняя мощность

отдельных предприятий по брикетированию сырья достигла 10000 т гранул в год.

Следует отметить, что исследования гидролиза прессованных форм растительного сырья практически отсутствуют в литературе, за исключением результатов химического гидролиза брикетированных отходов переработки злаков и мискантуса [5, 6].

Ранее нами было показано, что гидролизаты с преимуществом глюкозы можно получать при ферментации технических целлюлоз недревесного сырья на примере плодовых оболочек овса и российского мискантуса [7-9].

Целью данной работы являлось исследование химического и ферментативного гидролиза пеллет из рапсовой соломы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась пеллетированная форма рапсовой соломы, предоставленная сотрудниками Белорусского государственного университета в 2011 году.

Анализ пеллет (зольности, массовой доли