

– 2013. – Т. 21, № 2. – С. 219-225.

4. 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. 42-53.

5. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Химический состав российского мискантуса и качество целлюлозы, полученной из него // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21, № 5. – С. 539-544.

6. Павлов И.Н. Установка для исследования биокаталитического превращения продуктов переработки недревесного сырья // Катализ в промышленности. – 2014. – № 1. – С. 66-72.

7. ГОСТ Р 51135-2003. Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа. Технические требования. Введ. 1998-03-02. – М.: ИУС, 2003. – 116 с.

8. ГОСТ Р 51786-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 8 с.

9. ГОСТ Р 52193-2003. Спирт этиловый-сырец из пищевого сырья. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2005. – 4 с.

10. ГОСТ 17299-78. Спирт этиловый технический. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 4 с.

УДК 547.458.81

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АЗОТНОКИСЛЫМ СПОСОБОМ НАПРЯМУЮ ИЗ СОЛОМЫ ЛЬНА-МЕЖЕУМКА

Гисматулина Ю.А.

*Определен химический состав соломы льна-межеумка. Получена целлюлоза азотнокислым способом напрямую из соломы льна-межеумка. Выделенная целлюлоза характеризуется высоким качеством:  $\alpha$ -целлюлоза 84,63 %, нецеллюлозные компоненты: зольность и массовая доля остаточного лигнина 0,07 % и 1,40 % соответственно. Степень полимеризации целлюлозы 500. ИК-спектр целлюлозы из соломы льна-межеумка показал наличие всех характеристических частот, характерных для целлюлозы:  $3570\text{--}3125\text{ см}^{-1}$ ,  $2940\text{--}2860\text{ см}^{-1}$ ,  $1631\text{ см}^{-1}$ ,  $1433\text{ см}^{-1}$ ,  $1373\text{ см}^{-1}$ ,  $1338\text{ см}^{-1}$ ,  $1163\text{ см}^{-1}$ ,  $1112\text{ см}^{-1}$ ,  $1059\text{ см}^{-1}$ . Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности создания основ технологии переработки отходов масличного льна – соломы льна-межеумка – без разделения на волокно и костру в целлюлозу и продукты ее химической модификации с использованием недорогих и нетоксичных реактивов и стандартного оборудования при атмосферном давлении.*

*Ключевые слова: солома льна-межеумка, зольность, жировосковая фракция, целлюлоза по Кюршнеру, азотнокислый способ, альфа-целлюлоза, остаточный лигнин, степень полимеризации.*

### ВВЕДЕНИЕ

Основным видом природного волокнистого сырья для производства целлюлозных материалов многие десятилетия был и остается до сих пор хлопок. Однако для России хлопок является на 100 % импортируемым сырьем. Таким образом, проблема обеспечения широкого промышленного применения волокнистых материалов, способных составить альтернативу хлопку, чрезвычайно важна. В России для промышленного освоения производства целлюлозы из недревесных источников интерес представляет лен-межеумок, посевы которого ежегодно наращиваются в Алтайском крае, в Центральной России, в южных регионах страны и Тверской

области [1, 2]. Семена используются для производства льняного масла, обладающего ценными пищевыми и лечебными свойствами, а отходы переработки (солома и короткое волокно) из-за отсутствия технологии выделения целлюлозы не находят применения. Урожайность такого низкосортного волокнистого сырья в Алтайском крае составляет 1,2 т/га.

Исследования по переработке биомассы, в том числе льна-межеумка, в спектр конкурентоспособных продуктов и энергию в последнее время обладают высокой популярностью [3]. Биорефайнери (англ. «biorefinery») используют ежегодно возобновляемое растительное сырье для выработки биополимеров и их производных, а также индивидуальных

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АЗОТНОКИСЛЫМ СПОСОБОМ НАПРЯМУЮ ИЗ СОЛОМЫ ЛЬНА-МЕЖЕУМКА

веществ: моносахаридов, спиртов, кислот и мономеров биоразлагаемых полимеров для химической промышленности, энергетики и медицины [4].

По мнению авторов статьи [1] привлекательность льна-межеумка в качестве источника целлюлозы обусловлена следующими факторами: высоким содержанием в волокне  $\alpha$ -целлюлозы (до 80 %); низкой стоимостью луба, поскольку затраты на возделывание льна-межеумка полностью окупаются продукцией переработки семян; высокой степенью полимеризации льняной целлюлозы, что с учетом низкой ее стоимости позволяет расширить спектр вырабатываемых на ее основе целлюлозных материалов.

Информация по выделению целлюлозы непосредственно из соломы льна-межеумка отсутствует за исключением единичных работ [5, 6], но имеются работы по выделению целлюлозы из волокна льна-межеумка [2, 7-11]. Так, в работе [7] приведена схема получения целлюлозы из короткого волокна, льна-межеумка и области применения полученных целлюлоз. Артемов А.В. в своей работе [2] приводит данные по химическому составу короткого волокна льна-межеумка и способы выделения из него целлюлоз. Волкова И.Ю. с коллегами [10] использует для получения целлюлозы из волокна льна-межеумка окислительную делигнификацию. Щербакова Т. П. с коллегами [8, 9] исследует получение и свойства микрокристаллической и порошковой целлюлозы из волокна льна-межеумка.

Целями данной работы являлось получение целлюлозы напрямую из соломы льна-межеумка свежего урожая 2013 года и характеристика выделенной целлюлозы, в том числе с регистрацией ИК-спектра, выделенной целлюлозы методом ИК-Фурье спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были два образца соломы льна-межеумка с одного поля, выращенные в Алтайском крае. Образец № 1 был скошен 1 октября 2013 года, убран с поля 23 января 2014 года, образец № 2 был скошен 3 октября 2013 года, убран с поля 23 января 2014 года. Внешний вид соломы обоих образцов был одинаков, что и логично, так

как скошены они были с разницей в 2 дня. Солома состояла из волокнистой части и из костры, имела золотистый цвет.

Для определения химического состава сырья было предварительно измельчено ножами и подготовлена средняя проба. Определение массовой доли (м.д.): экстрактивных веществ (экстрагент – дихлорметан) – жировосковой фракции (ЖВФ), зольности, м.д. кислотонерастворимого лигнина, м.д. пентозанов, м.д. целлюлозы методом Кюршнера – проводилось по стандартным методикам анализа растительного сырья [12]. Влажность определяли на анализаторе MB 23/MB 25.

Целлюлозу из соломы льна-межеумка получали азотнокислым способом, суть которого заключалась в обработке сырья разбавленным раствором азотной кислоты при атмосферном давлении, с последующей обработкой разбавленным раствором гидроксида натрия.

Анализ зольности, м.д. остаточного (кислотонерастворимого) лигнина, м.д. пентозанов, м.д.  $\alpha$ -целлюлозы проводили по стандартным методикам для полупродуктов и целлюлозы [12]. Степени полимеризации (СП) определяли вискозиметрическим методом в кадоксене [12, 13].

ИК-спектры поглощения целлюлоз регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм-801» в диапазоне частот 4000-500  $\text{см}^{-1}$  в таблетке KBr.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химические составы образцов соломы льна-межеумка (образцы № 1, № 2) приведены в таблице 1.

Достаточно высокое содержание целлюлозы по Кюршнеру в пределах 48,02 % – 48,87 % и удовлетворительное содержание нецеллюлозных компонентов: ЖВФ в пределах 2,11 % – 2,37 %, зольность на уровне 2,75 % – 3,4 %, кислотонерастворимый лигнин 21,50 % – 21,77 %, пентозаны 11,36 % – 11,71 % свидетельствуют о возможности получения целлюлозы непосредственно из соломы льна-межеумка.

Целлюлозу получали непосредственно из соломы льна-межеумка азотнокислым способом.

Таблица 1 – Химические составы образцов соломы льна-межеумка (образец № 1, образец № 2)

Наименование сырья	Целлюлоза по Кюршнеру*, %	ЖВФ*, %	Зольность*, %	Лигнин*, %	Пентозаны*, %
Образец № 1	48,87	2,37	3,41	21,77	11,36
Образец № 2	48,02	2,11	2,75	21,50	11,71

Примечание: \* – в пересчете на а.с.с.

Таблица 2 – Характеристики качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом из соломы льна-межеумка урожая 2013 года

α-целлюлоза*, %	Зольность*, %	Лигнин*, %	Пентозаны*, %	СП
84,63	0,07	1,40	0,83	500

Примечание: \* – в пересчете на а.с.с.

Азотнокислый способ получения целлюлозы известен давно, но не получил широкого распространения и был на время забыт [14, 15]. В настоящее время в связи с отказом от экологически опасных способов выделения целлюлозы (сульфитный, сульфатный, натронный и т.п.) с выбросом хлор- и серосодержащих соединений вновь возник интерес к азотнокислому способу, который лишен данных недостатков.

В таблице 2 приведены характеристики качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом из соломы льна-межеумка.

Целлюлоза характеризуется достаточно высоким качеством, а именно: массовая доля α-целлюлозы 84,63 %, нецеллюлозные компоненты: зольность и массовая доля остаточного лигнина составляют от 0,07 % и 1,40 % соответственно, что свидетельствует о возможности этерификации данной целлюлозы. Кроме того, низкое содержание пентозанов – 0,83 % и удовлетворительная степень полимеризации 500 являются немаловажными критериями для получения качественных эфиров целлюлозы.

ИК-спектр опытной целлюлозы представлен на рисунке 1.

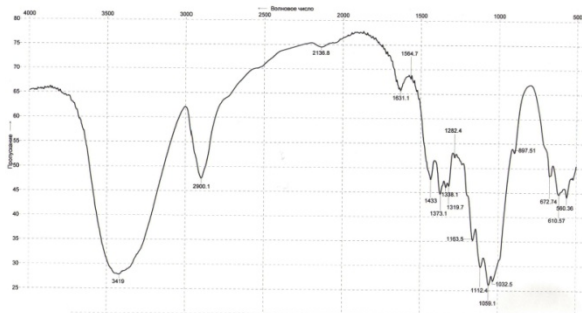


Рисунок 1 – ИК-спектр целлюлозы из соломы льна-межеумка.

ИК-спектр целлюлозы из соломы льна-межеумка показал наличие всех пиков, характерных для целлюлозы, по справочнику [16]. Спектр характеризуется следующими частотами: 3570-3125  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания (ВК) НО-групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связях; 2940-2860  $\text{см}^{-1}$  – ВК связей в группах СН и СН<sub>2</sub>; 1631  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания (ДК) связей Н–О–Н обусловлены присутствием связанной воды; 1433  $\text{см}^{-1}$ , 1373  $\text{см}^{-1}$  – ДК групп СН<sub>2</sub>; 1338  $\text{см}^{-1}$  – ДК О–Н в СН<sub>2</sub>ОН; 1163  $\text{см}^{-1}$ , 1112  $\text{см}^{-1}$ , 1059  $\text{см}^{-1}$  – ВК связей С–О [14]. Колебания в области 1600  $\text{см}^{-1}$ , характерные для ароматических соединений (лигнин) в спектре отсутствуют [17].

Следует отметить, что результаты по качеству целлюлозы, полученной в ходе данной работы, согласуются с ранее опубликованными исследованиями о возможности получения качественных целлюлоз непосредственно из соломы льна-межеумка без предварительного выделения волокна [6], что говорит о достоверности и воспроизводимости результатов, а также о целесообразности переработки такого вида сырья с целью получения целлюлозы, пригодной для дальнейших химических модификаций, в том числе для нитрования.

## ВЫВОДЫ

Определен химический состав свежего урожая и установлено, что он по содержанию целлюлозы по Кюршнеру и массовой доли лигнина соответствует полученным результатам 2011-2012 гг. В ходе данной работы была выделена целлюлоза высокого качества напрямую из соломы льна-межеумка, это свидетельствует о том, что солома льна-

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АЗОТНОКИСЛЫМ СПОСОБОМ НАПРЯМУЮ ИЗ СОЛОМЫ ЛЬНА-МЕЖЕУМКА

межеумка является перспективным целлюлозосодержащим сырьем.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности создания основ технологии переработки отходов масличного сырья – соломы льна-межеумка – без разделения на волокно и костру в целлюлозу и продукты ее химической модификации с использованием недорогих и нетоксичных реактивов и стандартного оборудования при атмосферном давлении.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Артемов А.В. Глубокая переработка льна – область критических технологий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.textileclub.ru/index.php?option=articles&task=viewarticle&artid=360&Itemid=55>.
3. Biorefinery Co-Products / C. Bergeron, D. J. Carrier, S. Ramaswamy. United Kingdom : John Wiley & Sons, 2012. – 361 p.
4. Кузнецова О.Ю. Современные аспекты развития бионано- и/или нанобиотехнологии // Вестник КГТУ. – 2013. – Т. 16, № 3. – С. 156-163.
5. Пат. 2378432 Российская Федерация 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.
6. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Роговой М.С., Мельников А.В. Физико-химические свойства целлюлозы из соломы льна-межеумка // Ползуновский вестник. – 2013 – № 3. – С. 168-173.
7. Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г. Льняная целлюлоза в качестве сырья для изготовления нитратов целлюлозы // Боеприпасы. – 2010. – № 1. – С. 39-44.
8. Щербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцева Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики // Химия растительного сырья. – 2011. – № 3. – С. 33–42.
9. Щербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцева Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Надмолекулярная структура и химический состав порошковых образцов // Химия растительного сырья. – 2012. – № 2. – С. 5–14.
10. Волкова И.Ю., Петрова С.Н., Захаров А.Г. Кинетика окислительной делигнификации волокна льна-межеумка // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы II Всероссийской конференции, г. Барнаул, 21-22 апреля 2005 г. / Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2005. – Книга I. – С. 105-107.
11. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Рогова Н.С. Исследование влияния растворов азотной кислоты на свойства льняной целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 141 – 147.
12. 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.
13. ГОСТ 25438-82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. Издание официальное. – М.: Издательство стандартов, 1982. – 20 с.
14. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 295 с.
15. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. – 711 с.
16. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007. – 1142 с.
17. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.