

ГИДРОТРОПНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ ВТОРИЧНОГО СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО СЫРЬЯ

М.Н. Денисова

В работе представлены результаты исследования гидротропной делигнификации вторичного сельскохозяйственного сырья, а именно соломы пшеницы и овса. Приведены выходы и основные характеристики образцов целлюлозы в зависимости от условий делигнификации – температуры и продолжительности. Показано, что минимальным содержанием нецеллюлозных компонентов характеризуются образцы целлюлозы, полученные при температуре 180 °С в течение 3 ч.

Ключевые слова: солома пшеницы, солома овса, гидротропная делигнификация, техническая целлюлоза.

ВВЕДЕНИЕ

Такие страны, как Китай, Голландия, Индия, Испания, США (южные штаты) и страны Латинской Америки, испытывают дефицит древесины и избыток растительной биомассы, поэтому в них развиваются технологии производства травяной целлюлозы. Известно, что с одного гектара посевов травяных культур (включая и сельскохозяйственные посадки) собирают в 8–20 раз больше целлюлозы, чем с одного гектара леса, при учете, что дереву необходимо 50–70 лет для созревания, а недревесное сырье возобновляется ежегодно [1, 2].

Отходы растениеводства представляют большой практический интерес. В нашей стране ежегодно после уборки урожая зерновых отходов сельскохозяйственной переработки составляют свыше 200 млн. т. В свою очередь, Алтайский край занимает первое место в России по посевной площади (5,4 млн. га) и относится к агропромышленному региону РФ, в котором воспроизводство крупяных и хлебных злаков является одной из основных отраслей деятельности. Стратегией развития Алтайского края до 2025 г. предусмотрено увеличение валового сбора зерна до 7 млн. т, или в 1,5 раза, соответственно [3]. Исходя из этого, увеличится количество растительных отходов зернопереработки, которые составляют до 28 % от общего объема выращиваемых злаков. В настоящее время отходы сельскохозяйственных культур не находят квалифицированного применения, так как большая часть их остается на полях или сжигается. Основным достоинством такого сырья является его ежегодная воспроизводимость и невысокая стоимость. В то же время, однолетние растения являются источ-

ником ряда ценных продуктов природного происхождения, в том числе и целлюлозы.

Известны исследования по переработке растительных отходов сельского хозяйства в целлюлозу различными методами и дальнейшее применение выделенной целлюлозы в получении полезных продуктов. Проводится делигнификация соломы пшеницы пероксидом водорода [4, 5] и смесью уксусной кислоты [6, 7]. Солому риса подвергают обработке в субкритических условиях и с применением муравьиной кислоты [8, 9]. Исследована возможность получения целлюлозы из соломы и шелухи овса щелочно-окислительно-органосольвентным способом [10]. Предлагается комплексная переработка отходов производства риса и гречихи [11, 12]. Проводятся исследования процесса переработки пшеничной соломы в ароматические альдегиды и левулиновую кислоту [13]. Известен способ получения микрокристаллической целлюлозы из соломы злаковых [14]. Показана перспективность использования соломы пшеницы в качестве химического сырья для получения сорбентов и связующих веществ в производстве древесных плит [15]. Целлюлозу из стеблей рапса и сои исследуют на возможность получения бумаги [16].

Число подобных исследований по переработке недревесного растительного сырья и дальнейшему применению целлюлозы, несомненно, будет расти. Перспективными из них являются экологически малоопасные способы, в которых применяются нейтральные реагенты или органические растворители.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса делигнификации соломы пшеницы и овса с применением экологически безопасного реагента – бензоата натрия.

Целью работы является исследование влияния температуры и продолжительности гидротропной делигнификации соломы пшеницы и овса на выход и основные характеристики целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовалась солома пшеницы и овса, урожая 2015 г., собранная с полей Алтайского края.

Перед началом работы солома была измельчена до размера частиц 5–10 мм.

Гидротропная делигнификация соломы пшеницы и овса проведена в универсальной термобарической установке объемом 2,3 л. В качестве варочного реагента использован 30 % раствор бензоата натрия, известный как пищевая добавка Е 211. Модуль проведения процесса 10:1. Варку проводили по следующему режиму: подъем до температуры 160 °С – 35 мин, до температуры 180 °С – 40 мин, варка при 160–180 °С – от 1 ч до 3 ч.

После проведения процесса варки образцы целлюлозы подверглись промывке

чистым раствором бензоата натрия с целью предотвращения оседания лигнина на волокно целлюлозы. Целесообразность промывки целлюлозы чистым раствором бензоата натрия была обоснована в ранних работах [17, 18].

Химический состав сырья и основные характеристики полученных образцов целлюлозы (массовые доли целлюлозы по Кюршнеру, α-целлюлозы, лигнина, пентозанов, золы, экстрактивных веществ) определяли по стандартным методикам анализа [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в ИПХЭТ СО РАН были проведены исследования по получению целлюлозы из легковозобновляемого сырья (на примере мискантуса, плодовых оболочек овса, соломы льна-межеумка) в условиях гидротропной варки [17, 18, 20]. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности работ в данном направлении.

Солома пшеницы и овса урожая 2015 г. была проанализирована по основным показателям. Химический состав сырья приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав соломы пшеницы и овса

Вид сырья	Массовая доля*, %				
	целлюлозы по Кюршнеру	лигнина	золы	пентозанов	экстрактивных веществ**
Солома пшеницы	48,5	20,7	4,3	23,6	2,7
Солома овса	46,9	18,2	6,6	22,4	5,6

* – в пересчете на абсолютно сухое сырье
 ** – экстрагент – метилен хлористый

Содержание целлюлозы составляет более 47 %, что позволяет рассматривать выбранные объекты исследования в качестве сырья для получения целлюлозы. Установлено, что отходы зернового производства характеризуется высокой зольностью до 7 %. Содержание лигнина составляет от 18 % до 21 % в зависимости от вида сырья. Гемическая составляющая не превышает 24 %. Солома овса характеризуется более высоким содержанием экстрактивных веществ (более 5 %), по сравнению с соломой пшеницы (около 3 %).

Изучено влияние температуры и продолжительности процесса гидротропной делигнификации на выход и основные характеристики полученных образцов целлюлозы соломы пшеницы и овса. Результаты исследования представлены в таблицах 2, 3.

На основании проведенных ранее исследований по гидротропной делигнифика-

ции недревесного растительного сырья [18] был выбран диапазон проведения процесса варки: температура 160 °С и 180 °С и продолжительность 1 ч и 3 ч.

Ввиду выделения органических кислот из сырья в процессе варки, кислотность гидротропного варочного раствора изменяется с рН 7,4 до рН 6,1. Наличие слабых кислот в варочном растворе, высокая температура и время варки (1–3 ч) оказывают гидролитическое действие на лигноуглеводный комплекс и легкогидролизуемые углеводы.

При вариации температуры и продолжительности гидротропной делигнификации выход образцов целлюлозы изменяется от 43 % до 60 %. С повышением температуры и продолжительности процесса варки наблюдается снижение выхода образцов целлюлозы, что объясняется гидролизом гемичеселлюлоз в продуктах варки. Стоит отметить, что удале-

ГИДРОТРОПНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ ВТОРИЧНОГО СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО СЫРЬЯ

ние гемицеллюлоз прошло более полно при максимальной выдержке сырья при температуре 180 °С в течение 3 ч, содержание пенто-

занов составляет до 7 %, как для образца целлюлозы соломы пшеницы, так и для образца соломы овса.

Таблица 2 – Влияние параметров гидротропной делигнификации на выход и основные характеристики образцов гидротропной целлюлозы соломы пшеницы

№	Параметры процесса варки		Выход*, %	Массовые доли*, %				
	Температура, °С	Продолжительность, ч		α-целлюлозы	лигнина	пентозанов	зола	экстрактивных веществ**
1	160	1	58,6	62,4	13,6	20,5	2,55	0,82
2		3	51,8	73,2	9,8	13,6	2,45	0,81
3	180	1	49,5	73,8	10,5	12,4	2,41	0,79
4		3	42,6	81,4	8,6	7,0	2,18	0,73

* – в пересчете на абсолютно сухое сырье
 ** – экстрагент – метилен хлористый

Таблица 3 – Влияние параметров гидротропной делигнификации на выход и основные характеристики образцов гидротропной целлюлозы соломы овса

№	Параметры процесса варки		Выход*, %	Массовые доли*, %				
	Температура, °С	Продолжительность, ч		α-целлюлозы	лигнина	пентозанов	зола	экстрактивных веществ**
1	160	1	59,7	60,6	13,1	20,2	4,91	1,04
2		3	51,4	71,0	10,0	13,3	4,64	0,98
3	180	1	51,1	72,2	10,3	11,9	4,53	0,96
4		3	42,5	79,2	8,3	6,8	4,73	0,83

* – в пересчете на абсолютно сухое сырье
 ** – экстрагент – метилен хлористый

Содержание лигнина в образцах целлюлозы заметно снижается уже при проведении процесса варки при температуре 160 °С в течение 1 ч, по сравнению с его содержанием в исходном сырье. Повышение температуры и продолжительности варки приводит к уменьшению массовой доли лигнина в конечном продукте и, следовательно, повышению степени делигнификации.

Наименьшим содержанием лигнина 8,6 % и 8,3 % характеризуются образцы целлюлозы соломы пшеницы и овса, полученные при температуре 180 °С в течение 3 ч, соответственно. Полученные при этих условиях образцы технической целлюлозы представляют собой волокнистую массу светло-коричневого цвета.

Так как гидротропное действие бензоата натрия направлено на лигнин, а условия варки (рН, температура и продолжительность) влияют на гидролиз углеводной части, поэтому содержание золы остается в полученных образцах

образцах в одном диапазоне: около 2,5 % для целлюлозы из соломы пшеницы и около 5 % для целлюлозы из соломы овса.

Проведенные эксперименты по гидротропной делигнификации соломы пшеницы и овса способствуют концентрированию целлюлозы в полученных образцах за счет удаления примесей нецеллюлозного характера.

Выделенные образцы технической целлюлозы могут быть отбелены с целью проведения дальнейшей этерификации, а также исследованы в качестве субстратов для ферментативного гидролиза в доброкачественные глюкозные гидролизаты.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование влияния температуры и продолжительности гидротропной делигнификации соломы пшеницы и овса на выход и основные характеристики целлюло-

зы. Установлено, что выход образцов целлюлозы составляет от 43 % до 60 %, в зависимости от параметров процесса варки. При температуре 180 °С и продолжительности 3 ч получены образцы целлюлозы соломы пшеницы и овса с минимальным содержанием нецеллюлозных компонентов: лигнина около 8 %, пентозанов около 7 %, экстрактивных веществ менее 1 %. Показано, что варьирование параметров гидротропной обработки не оказывает влияния на содержание золы в образцах целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels / Sun, Run-Cang – London : Elsevier, 2010. – 292 p.
2. Нугманов, О. К. Начало нашей эры / О. К. Нугманов, Н. А. Лебедев // Химический журнал. – 2009. – № 12. – С. 30–33.
3. Россия: Алтайский край к 2025 году намерен увеличить производство зерна в 1,5 раза [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.arkinform.com/ru/news/1003371#.VqGuOPmLSUk>.
4. Пен, Р. З. Делигнификация растительного сырья пероксидом водорода: экологический аспект / Р. З. Пен, А. В. Бывшев, А. А. Полютков // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2008. – Вып. 4. – С. 278–280.
5. Sun, X. F. Isolation and characterization of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw / X. F. Sun, R. C. Sun, J. Tomkinson // Carbohydrate Polymers. – 2004. – № 55. – P. 379–391.
6. Кузнецов, Б. Н. Делигнификация соломы пшеницы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора / Б. Н. Кузнецов, В. Г. Данилов, И. Г. Судакова, О. В. Яценкова, Н. И. Гарынцева, Е. Ф. Ибрагимова // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 39–44.
7. Pan, X. J. Acetic acid pulping of wheat straw under atmospheric pressure / X. J. Pan, Y. Sano // Journal of Food Science. – 1999. – № 45. – P. 319–325.
8. Pourali, O. Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials / O. Pourali, F. Asghari, H. Yoshida // Food Chemistry. – 2009. – № 115. – P. 1–7.
9. Lam, H. Q. Formic acid pulping of rice straw / H. Q. Lam, Y. L. Bigot, M. Delmas, E. G. Avignon // Industrial Crops and Products. – 2001. – № 14. – P. 65–71.
10. Вураско, А. В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органо-сольвентным способом / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Э. В. Мертин, Г. В. Астратова // Fundamental research. – 2012. – № 11. – С. 586–592.
11. Сергиенко, В. И. 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 // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 3. – С. 116–124.
12. Вураско, А. В. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Л. А. Земнухова, А. Р. Галимова // Химия растительного сырья. – 2007. – № 2. – С. 21–25.
13. Тарабанько, В. Е. Исследование процесса переработки пшеничной соломы в ароматические альдегиды и леулиновую кислоту / В. Е. Тарабанько, Н. В. Коропачинская, А. В. Кудряшев, Е. П. Первышина, Б. Н. Кузнецов, С. В. Поляков, В. Н. Золотухин // Химия растительного сырья. – 1998. – № 3. – С. 59–64.
14. Пат. 2312110 Россия, С 1. Способ получения микрокристаллической целлюлозы из соломы злаковых / Кузнецов Б. Н., Данилов В. Г., Яценкова О. В., Ибрагимова Е. Ф. – № 2006126226/04; заявл. 19.07.2006; опубл. 10.12.2007, Бюл. № 34. – 5 с.
15. Кузнецов, Б. Н. Состав и применение растворимых продуктов каталитической окислительной делигнификации соломы пшеницы / Б. Н. Кузнецов, И. Г. Судакова, Н. В. Гарынцева, Н. М. Иванченко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – № 19. – С. 527–533.
16. Торгашов, В. И. Получение и бумагообразующие свойства целлюлозы из стеблей рапса и сои / В. И. Торгашов, Е. В. Герт, О. В. Зубец, Ф. Н. Капуцкий // Вестник БГУ. – 2008. – Сер. 2., № 2. – С. 12–20.
17. Denisova, M. N. Characteristics of cellulose produced using a hydrotropic method in a universal thermobaric unit / M. N. Denisova, V. V. Budaeva // Chemistry for Sustainable Development. – 2013. – Т. 21. – С. 509–513.
18. Денисова, М. Н. Гидротропная делигнификация недревесного сырья: диссертация ... на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.21.03 / Сибирский государственный технологический университет. Бийск, 2014.
19. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
20. Denisova, M. N. Pulps isolated from Miscanthus, oat hulls, and intermediate flax straw with sodium benzoate / M. N. Denisova, V. V. Budaeva, I. N. Pavlov // The Korean Journal of Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 32, № 2. – P. 202–205.

Денисова М.Н., кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории био-конверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: aniram-1988@mail.ru, тел.: (3854) 30-59-85.