

ПОИСК ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ МНОГОЦЕЛЕВОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

В.К. Шумный¹, Н.А. Колчанов¹, Г.В. Сакович², В.Н. Пармон³, С.Г. Вепрев¹,
Н.Н. Нечипоренко¹, Т.Н. Горячкова¹, А.В. Брянская¹, В.В. Будаева²,
А.В. Железнов¹, Н.Б. Железнова¹, В.Н. Золотухин², Р.Ю. Митрофанов²,
А.С. Розанов¹, К.Н. Сорокина¹, Н.М. Слынько¹, В.А. Яковлев³, С.Е. Пельтек¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт цитологии и генетики
Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия,
e-mail: peltek@bionet.nsc.ru;

² Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических
технологий Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия;

³ Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Новосибирск, Россия

Приведены исследования условий делигнификации мискантуса с целью получения технической целлюлозы. Определены выход и характеристики целевого продукта, описаны свойства беленой целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы. Проведен поиск новых источников целлюлозы, воспроизводимых семенами и приспособленных к разным экологическим нишам.

Ключевые слова: источники целлюлозы, мискантус, делигнификация, натронная и гидротропная варки, отбелка технической целлюлозы, карбоксиметилирование.

Введение

Широкий спектр продуктов, производимых из целлюлозы, определяет необходимость постоянного роста ее производства. По данным Росстата в России производится около 2,3 млн т товарной целлюлозы в год (Сайт Федерального агентства ...). Основным источником целлюлозы является древесина лиственных и хвойных деревьев.

Используются многие виды древесных растений. Это прежде всего ель обыкновенная (*Picea abies*), сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris*), сосна кедровая (*Pinus sibirica*), лиственница сибирская (*Larix sibiricus*). Из лиственных древесных растений можно отметить разнообразные виды дуба (*Quercus*), ясеня (*Fraxinus*), липы (*Tilia*) и березы (*Betula*). Все эти виды имеют довольно высокое содержание целлюлозы, порядка 40–44 % (Электронный справочник ...). Кроме целлюлозы в древесине содержится до 25–30 % лигнина, затрудняющего процессы

извлечения целлюлозы и ее деполимеризации. Выделение технической целлюлозы из древесного сырья осуществляется ее варкой с различными химическими реагентами с целью перевода в растворимое состояние нецеллюлозных компонентов (лигнина и гемицеллюлозы). В качестве альтернативного целлюлозосодержащего сырья (УСС) могут использоваться растения с относительно низким содержанием лигнина, в которых основная масса структурных элементов представлена целлюлозой.

Введение в культуру видов растений, дающих высокие урожаи биомассы с высоким содержанием целлюлозы, выращиваемых традиционными методами сельского хозяйства, может оказаться весьма перспективным способом решения проблем недостатка высококачественной целлюлозы многоцелевого использования. Имеется широкий выбор растений – источников целлюлозы, но сами по себе содержание целлюлозы и урожайность биомассы не являются определяющими. В идеале это должна быть

техническая культура, не требующая вывода под нее плодородных земель. Учитывая, что основным источником целлюлозы является древесина, новая культура должна обладать несомненным преимуществом по накоплению биомассы в цикле восстановления лесных массивов, а также по технологическим свойствам извлечения целлюлозы высокого качества. Технология выращивания такой новой агрокультуры не должна существенным образом отличаться от современных агротехнологий и должна хорошо вписываться в классический цикл сельскохозяйственных работ.

Одним из ярких примеров агропромышленного производства биомассы как целлюлозосодержащего сырья является агрокультура вида из семейства злаковых (Poaceae) мискантус китайский, или веерник (*Miscanthus sinensis*). Мискантус – род многолетних травянистых растений. Растение достигает 3 м в высоту. Для формы *giganteus*, используемой в Европе, продуктивность составляет 11,7–25,3 т сухой биомассы с гектара в год. В Дании зафиксирован сбор 44 т сухой биомассы/га/год. Результаты определения химического состава подтверждают содержание целлюлозы в пределах 44 %, лигнина 17 %, гемицеллюлозы 24 % (IENICA crop data base; Dohleman, Long, 2009). Результатами многолетних исследований по переработке мискантуса за рубежом являются создание технологии производства волокна и энергоносителей (*Miscanthus for Energy ...*, 2001). В научной печати продолжают обсуждаться химическая трансформация целлюлозы из мискантуса (Ye, Farriol, 2005) и глубокой ферментативной переработке его биомассы (de Vrije *et al.*, 2002; Murnen *et al.*, 2007).

В результате поиска альтернативных источников целлюлозосодержащего сырья среди видов, подходящих для выращивания в условиях Западной Сибири по существующим агротехнологиям, в Институте цитологии и генетики СО РАН выделена форма мискантуса (веерника) китайского (*Miscanthus sinensis*) (Шумный и др., 2010). Предложенная технология выращивания новой формы мискантуса в условиях Западной Сибири обеспечивает урожай сухой биомассы (целлюлозосодержащее сырье) на уровне 10–15 т/га/год, что соответствует 4–6 т/га чистой целлюлозы.

Материалы и методы

Мискантус китайский (веерник китайский) – отдел Magnoliophyta, класс Liliopsida, порядок Poales, семейство Poaceae, род *Miscanthus*, вид *sinensis* Andersson (www.plantarium.ru), урожаем 2008 г.

Определение массовых долей влаги, зольности, экстрактивных веществ, лигнина в сырье и продуктах его переработки проводилось по методикам Оболенской и др. (1991).

ИК-спектры целлюлозы и лигнина снимали на ИК Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-801» в таблетке KBr.

Термогравиметрический анализ (ТГА) лигнина и целлюлозы проводили на термоанализаторе Shimadzu-DSC60 в атмосфере воздуха до температуры 700 °С.

Образцы продуктов химической обработки мискантуса исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM-840 фирмы «Jeol» с рентгеновским микроанализатором Link-860 серии II.

Удельная поверхность и пористость структуры беленой целлюлозы определены на приборе «Micromeritics» ASAP 2000.

Анализ целлюлозы для химической модификации проводился по ГОСТ 595-79.

Результаты и обсуждение

Технологические свойства нового вида ЦСС. Исследование условий постадийной химической переработки биомассы мискантуса. Химический состав свежей биомассы мискантуса урожая 2008 г. приведен в табл. 1.

Гидролизат, полученный при обработке сырья 0,7 % соляной кислотой, представляет собой жидкость с красноватым оттенком и приятным запахом. В составе гидролизата из свежего сырья (100 г в 1,5 л): растворимая зола 3,2 %, редуцирующие сахара 6,7 %, пектиновые вещества 2,0 %, сумма флавоноидов в пересчете на рутин (длина волны максимального поглощения комплекса с хлоридом алюминия 400 нм) – 0,2 %.

Основные характеристики сухого сырья, поступившего в химическую переработку: влажность 7,0 %, зольность (а.с.с.) 5,0 %, мас-

Таблица 1

Химический состав свежей биомассы мискантуса урожая 2008 г.

Наименование показателя	Значение
Массовая доля влаги (влажность), %	35,0
Массовая доля золы (а.с.с.) (зольность), %	5,0
Массовая доля веществ, растворимых в 0,7 %-й соляной кислоте при кипячении (а.с.с.), %	18,5
Массовая доля кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.), %	18,0
Массовая доля волокнистого продукта с остаточным лигнином 4,1 % (а.с.с.), %	40,0
Массовая доля абсолютно сухой блененой целлюлозы (а.с.с.), %	36,3

а.с.с. – в пересчете на абсолютно сухое сырье.

совая доля кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.) 19,4 %, пектиновые вещества и пентозаны 37,3 %.

Одной из самых главных технологических характеристик сырья для химической переработки является фракционный состав сечки стебля мискантуса – соломины. При измельчении очень важно, чтобы стебель разрезался между двумя узлами, поскольку раствор реагента быстрее проникает через внутреннюю поверхность соломины, чем через наружную. Поэтому мискантус измельчали разными способами: с помощью ножниц, секатора, лабораторного измельчителя и полупромышленного садового измельчителя, затем фракционировали сечку через стандартный набор сит. Результаты фракционирования приведены в табл. 2.

В результате проведенных исследований были определены оптимальные условия для быстрого измельчения сухого мискантуса, обеспечивающие наличие фракции сечки размером 1–4 мм в количестве 70 %; отсутствие пыли и удовлетворительное «вскрытие» стебля растения.

Известно значительное количество методов химической переработки целлюлозосодержащего сырья, в том числе недревесного, которые по типу реагента делятся на щелочные, кислотные и нейтральные (Лендвил, Морвай, 1978). В промышленности внедрены щелочной, так называемый сульфатный, метод варки (раствор смеси едкого натра и сульфида натрия) и кислотный – сульфитный, способ, в котором варочным реагентом является раствор сернистой кислоты, содержащий бисульфит кальция или магния.

Таблица 2

Результаты фракционирования мискантуса, измельченного различными способами (относительная массовая доля, ОМД)

Измельчение с помощью ножниц									
№ сита, мм	12	8	4	2,5	2	1	0,63	Поддон	Потери
ОМД, %	3,1	15,1	66,3	11,9	2,8	0,1	0,1	0,1	0,5
Измельчение с помощью секатора									
ОМД, %	1,1	2,7	66,5	18,1	7,3	2,8	0,6	0,1	0,8
Измельчение с помощью лабораторного измельчителя									
ОМД, %	13,36	9,04	46,84	3,96	7,86	12,16	2,50	2,54	1,74
6-кратное измельчение с помощью измельчителя садового (сетка с ячейкой 10 мм)									
ОМД, %	15,6	13,3	50,5	14,1	4,3	1,5	0,1	0,1	0,5

Применяемые ныне методы являются экологически неблагоприятными, создают трудно решаемые проблемы на очистных сооружениях.

При использовании накопленного опыта по комплексной переработке соломы и плодовых оболочек злаков (Сакович, 2008; Budaeva *et al.*, 2009) и с целью максимального охвата методов химической переработки мискантуса нами проведена его реагентная обработка при атмосферном давлении в стандартном емкостном оборудовании и под давлением 2–3 атм в автоклаве качающегося типа. Схема химической переработки мискантуса приведена на рис. 1.

Различные способы переработки мискантуса с получением полупродуктов, проведенной при атмосферном давлении и в автоклаве, включают в себя: 1) делигнификацию раствором гидроокиси натрия с получением волокнистого продукта ВП (ЩД); 2) делигнификацию раствором гидроокиси натрия и обработку раствором азотной кислоты (АК), в результате получают волокнистый продукт (ЩД+АК); 3) обработку раствором азотной кислоты с получением лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ); 4) натронную варку при температуре 140 °С с получением волокнистого продукта ВП

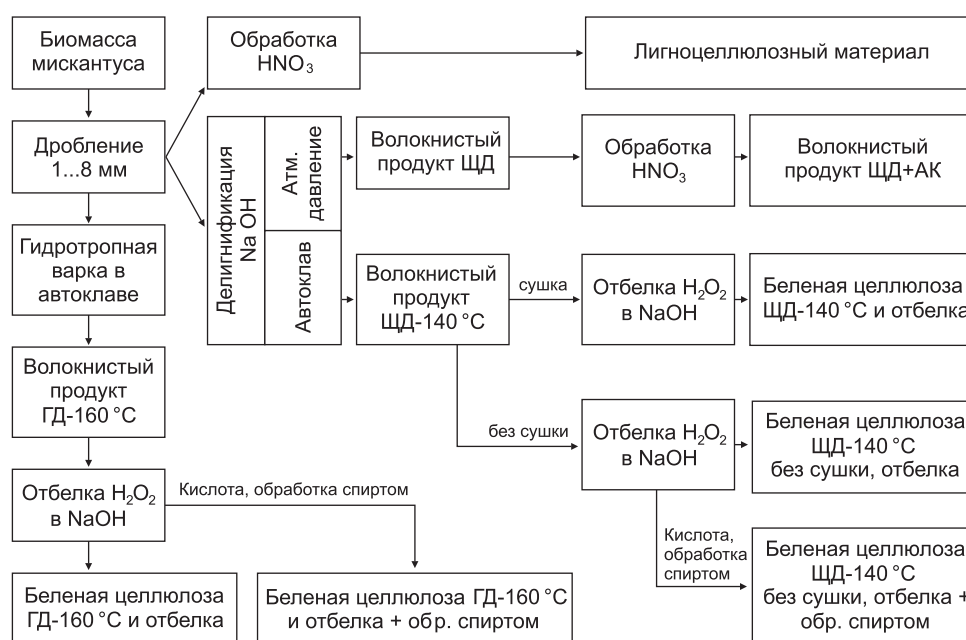


Рис. 1. Схема химической переработки мискантуса.

(ЩД-140 °С); 5) гидротропную варку в 30 %-м растворе бензоата натрия при температуре 140–160 °С с получением волокнистого продукта ВП (ГД).

Гитротропная варка (нейтральный способ получения целлюлозы) впервые проведена для переработки мискантуса. Гидротропное вещество бензоат натрия значительно увеличивает растворимость лигнина в варочном растворе, при этом один и тот же раствор можно использовать для четырех и более варок. Выход и характеристика полученных продуктов по способам 1–4 приведены в табл. 3.

Сравнение результатов анализа волокнистых продуктов, полученных одностадийными делигнификациями при атмосферном давлении и в автоклаве, показывает преимущество обработки сырья под давлением: при близких выходах продукта содержание остаточного лигнина снижается с 8,7 % до 4,1 %, хотя зольность ВП (ЩД-140 °С) выше 5,1 %.

Переработка мискантуса в автоклаве в силу конструктивных особенностей и режима работы приводит к дополнительному измельчению сырья. Поэтому степень измельчения сырья для варки не играет первостепенной роли и

Таблица 3

Выход и характеристика волокнистых продуктов ВП (ЩД) и ВП (ЩД+АК), лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ), полученных из мискантуса при атмосферном давлении

Наименование	Выход, %	Влажность, %	Зольность, %	Остаточный лигнин*, %
ВП (ЩД)	40,1	5,0	2,4	8,7
ВП (ЩД+АК)	40,3	6,2	0,9	4,2
ЛЦМ	54,7	5,0	4,9	15,5
ВП (ЩД-140 °С)	40,0	5,6	5,1	4,1

* Массовая доля кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.).

определяется лишь удобством загрузки сырья в автоклав. Кроме того, делигнификация в автоклаве значительно снижает продолжительность процесса с 6–8 ч до 1 ч, но вносит дополнительные трудности при фильтрации и промывке целевого продукта. Использование центрифуги (или фильтр прессы) поможет решить проблему фильтрации волокнистого продукта (Будаева, Сакович, 2009).

Выбор реагентов делигнификации (2–4 %-й раствор гидроксида натрия и 30 %-й раствор бензоата натрия) обусловлен возможностью получения второго биополимера – лигнина. В литературе отсутствуют сведения о физико-химических свойствах лигнина мискантуса. Щелочной лигнин получают в процессе щелочной делигнификации при атмосферном давлении и осаждают при нейтрализации маточного раствора кислотами. Гидротропный лигнин выделяют без реактивов – разбавлением варочного раствора водой. Щелочной и гидротропный лигнины мискантуса представляют собой порошок от светло-коричневого до коричневого цвета. Лигнины, полученные из мискантуса, идентифицированы методом ИК-спектроскопии и термогравиметрическим анализом (ТГА) (Будаева и др., 2009а).

Следует обратить внимание на более низкий выход лигнина в сравнении с приведенными ранее нашими результатами получения лигнина из соломы и плодовых оболочек злаков (Сакович и др., 2008). При наличии в сырье лигнина в пределах 20–24 % методом щелочной делигнификации в мягких условиях выделяли 9–13 %, т. е. не менее 50 %. В случае получения

щелочного лигнина удалось выделить лишь 37 % от содержания лигнина в мискантусе. Это можно объяснить тем, что лигнин мискантуса более водорастворим, т.е. является более низкомолекулярным полимером, именно поэтому при выделении и промывке осадка большая часть лигнина остается в растворе.

С целью получения чистой целлюлозы волокнистые продукты подвергали отбелке пероксидом водорода в 1 %-м растворе NaOH при температуре от 40 до 60 °С. Параметры отбелки, выход и характеристика беленой целлюлозы из волокнистого продукта натронной и гидротропной варки приведены в табл. 4.

С целью получения беленой целлюлозы с наименьшим остаточным лигнином (1,3 %) была проведена отбелка волокнистого продукта (ЩД-140 °С) с дополнительной стадией обработки 96 %-м этиловым спиртом после стадии кислотки. Исследования образцов целлюлозы до и после обработки спиртом методами ТГА и СЭМ подтвердили факты увеличения доли волокон целлюлозы с температурой разложения 333–360 °С и удаления аморфного вещества, склеивающего волокна целлюлозы, которое было затем выделено и проанализировано.

Анализ пористости структуры беленых целлюлоз до и после обработки спиртом двух концентраций – 96 %-й и 83 %-й (регенерированным) выявил увеличение в 4 раза удельной поверхности образцов (с 1,8 до 8,0 м²/г) и объема пор (с 0,005 до 0,02 см³/г) при обработке 96 %-м спиртом. Отсутствие увеличения пористости у образца целлюлозы, обработанного регенерированным 83 %-м этиловым спиртом

Таблица 4

Параметры отбелки, выход и характеристика беленой целлюлозы из волокнистого продукта натронной (ВП ШД-140 °С) и гидротропной варок ВП (ГД)

Показатели	Способ получения беленой целлюлозы	
	(ВП ШД-140 °С)	ВП (ГД)
Время отбелки, мин.	95	120
Расход H ₂ O ₂ , мл	20	45
Выход, %	41,4	37,4
Влажность, %	3,1	4,0
Зола, %	4,4	1,6
Массовая доля кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.), %	1,3	4,7

(удельная поверхность 2,1 м²/г и объем пор 0,006 см³/г), позволяет сделать выводы о том, что «взрыхление» целлюлозы обосновано не только удалением склеивающей примеси, но и удалением воды.

Аналогичные результаты получены при отбелке волокнистого продукта после гидротропной варки. В частности, введение операции обработки 96 %-м этиловым спиртом позволило увеличить удельную поверхность целлюлозы в пять раз с 2,3 до 11,4 м²/г и объема пор (с 0,007 до 0,03 см³/г).

В результате проведенных исследований были наработаны лабораторные образцы волокнистых продуктов и беленых целлюлоз из мискантуса по перечисленным выше методам переработки недревесного ЦСС для последующей химической модификации (Будаева и др., 2009б).

В декабре 2009 г. на опытно-промышленной установке в ИПХЭТ СО РАН была проведена наработка технической целлюлозы из мискантуса азотнокислым способом с выходом 38 %. Содержание α-целлюлозы – 90,3 % степень полимеризации (по ГОСТ 9105-74) – 607 ед. Отбелка технической целлюлозы перекисью водорода в щелочной среде позволила получить целлюлозу с выходом 34 % (на исходный мискантус) со следующими характеристиками: зольность 0,5 %, остаточный лигнин 2,6 %, степень полимеризации (по ГОСТ 9105-74) – 536 ед.

Химическая модификация целлюлозы мискантуса

В качестве модельной химической модификации целлюлозы мискантуса проведено кар-

Таблица 5

Физико-химические свойства волокнистого продукта ВП (ШД+АК) и беленой целлюлозы БЦ из ВП (ШД-140 °С), направленных на карбоксиметилирование

Показатель	ВП (ШД+АК)	БЦ из ВП (ШД-140 °С)
Массовая доля альфа-целлюлозы, %	87,7	86,9
Смачиваемость, г	9,0	48,4
Массовая доля воды, %	6,3	4,5
Массовая доля золы, %	1,25	0,39
Массовая доля кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.), %	4,86	0,86
Динамическая вязкость, сПз (сантипуаз)	17	54
Степень полимеризации, ед. (по ГОСТ 9105-74)	684	863

Таблица 6

Физико-химические характеристики натрий-КМЦ, полученных из волокнистого продукта и беленой целлюлозы мискантуса

Наименование показателей натрий-КМЦ	Натрий-КМЦ из ВП(ЩД+АК)	Натрий-КМЦ из БЦ
Степень замещения по карбоксиметильным группам, γ	70	66
Массовая доля основного вещества в абсолютно сухом техническом продукте, %	43	41
Степень полимеризации, ед.	464	530
Растворимость в воде в пересчете на абсолютно сухой технический продукт, %	96,4	95,2
Массовая доля воды, %	8,0	4,3
Активность водородных ионов (рН) водного раствора натрий-КМЦ с массовой долей 1,5 % при температуре 20 °С	7,9	8,1
Внешний вид	Материал желтого цвета, содержащий волокна	Материал кремового цвета, содержащий волокна

боксиметилирование лабораторных образцов волокнистого продукта и беленой целлюлозы, физико-химические свойства которых приведены в табл. 5.

Получение натрий-карбоксиметилцеллюлозы (натрий-КМЦ) было проведено твердофазным способом в смесителе типа «Вернер-Пфляйдерер» постадийной обработкой раствором гидроокиси натрия и порошком монохлоруксусной кислоты с выдержкой в технологических режимах, определенных ранее для хлопковой целлюлозы.

Физико-химические характеристики синтезированных продуктов приведены в табл. 6.

Сравнение характеристик натрий-КМЦ из мискантуса с нормами по действующей в России нормативно-технической документации на карбоксиметилцеллюлозу позволяет классифицировать новые продукты в соответствии с маркой 75/400, в обозначении марки числитель означает среднюю степень замещения по карбоксиметильным группам, знаменатель – степень полимеризации. Синтезированные продукты на основе целлюлозы из мискантуса могут найти применение в горно-химической промышленности.

Поиск новых возобновляемых источников целлюлозы среди растений сибирской флоры

Перспективность организации агропромышленного производства целлюлозосодержащего сырья на основе технологии выращивания технической культуры мискантуса китайского как дополнительного источника высококачественной целлюлозы несомненна, но набор подобных технических культур должен расширяться. Необходимы поиск и изучение нетрадиционных для земледелия видов с целью разработки технологий их выращивания и переработки. Данные химического анализа по содержанию целлюлозы некоторых видов растений Сибири, имеющихся в коллекции Института цитологии и генетики СО РАН, показывают, что таких видов достаточно много. В основном это злаки, размножающиеся семенами, многие из них введены в культуру. В табл. 7 представлены характеристики выделенных нами наиболее перспективных видов.

Данные этой таблицы показывают, что некоторые виды сибирской флоры, такие, как кострец безостый (*Bromopsis inermis* Leys.), канареечник

Таблица 7

Данные урожайности зеленой массы и химического анализа по содержанию целлюлозы некоторых видов растений Сибири

Вид	Урожайность зеленой массы, т/га	Экстрактивность (а.с.с.), %	Содержание целлюлозы (а.с.с.), %
Амарант печальный – <i>Amaranthus hypochondriacus</i> L.	55–60	17,7	29,2
Амарант (с. Янтарь*) – <i>Amaranthus hypochondriacus</i> L.	55–60	7,4	34,4
Астрагал нутовый – <i>Astragalus cicer</i> L.	29–30	14,9	35,2
Ежа сборная – <i>Dactylis glomerata</i> L.	33–38	3,3	55,4
Золотарник обыкновенный – <i>Solidago virgaurea</i> L.	33–39	5,1	42,2
Канареечник канарский – <i>Phalaris canariensis</i> L.	16–20	15,5	43,9
Канареечник канарский – <i>Phalaris canariensis</i> L. (Испания*)	22–23	9,4	47,2
Канареечник канарский – <i>Phalaris canariensis</i> L. (Турция*)	20–23	11,6	47,8
Канареечник тростниковидный – <i>Phalaroides arundinaceae</i> Rausch.	30–35	23,6	44,2
Кострец безостый – <i>Bromopsis inermis</i> Leys.	20–22	4,5	43,1
Крапива двудомная – <i>Urtica dioica</i> L.	25–28	5,9	49,4
Леймус гигантский – <i>Leyms giganteus</i> Vahl.	40–45	2,2	35,8
Леймус кистевидный – <i>Leymus racemosus</i> Tzvel.	50–55	11,7	43,0
Лен-долгунец – <i>Linum usitatissimum</i> L.	15–20	11,7	50,6
Лопух войлочный – <i>Aretium lappa</i> L.	65–70	13,7	46,6
Люпин многолетний – <i>Lupinus polyphylus</i> Lindl.	20–30	10,8	41,0
Люцерна посевная – <i>Medicago sativa</i> L.	10–15	7,4	44,7
Мальва мелюка – <i>Malva meluca</i> Graebn	30–40	22,3	33,0
Мискантус китайский – <i>Mischantus sinensis</i> Anders.	75–80	13,9	44,0
Окопник шероховатый – <i>Symphytum asperum</i> Lepech.	50–60	15,1	35,9
Овсяница тростниковидная – <i>Festuca arundinacea</i> Schreb.	40–45	5,5	39,0
Полынь обыкновенная – <i>Artemisia absinthium</i> L.	30–40	17,5	40,3
Пустырник пятилопастной – <i>Leonurus quinquelobatus</i> Gilib.	35–38	8,3	43,9
Райграс высокий – <i>Lolium multiflorum</i> Lam.	15–20	16,1	35,0
Ревень волнистый – <i>Rheum undulatum</i> L.	50–60	6,4	38,5
Сидя гермафродитная – <i>Sida hermaphroditic</i> Rusby.	39–45	14,1	40,0
Синяк обыкновенный – <i>Echium vulgare</i> L.	45–50	19,5	44,8
Топинамбур – <i>Helianthus tuberosus</i> L.	40–50	7,5	43,3
Тростник обыкновенный – <i>Phragmites communis</i> Trin.	55–60	21,2	48,7
Эспарцет песчаный – <i>Onobrychis arenaria</i> DC.	35–40	14,0	48,6

* Географическое расположение исходной популяции.

тростниковидный (*Phalaroides arundinaceae* Rausch.), канареечник канарский (*Phalaris canariensis* L.) и леймус кистевидный (*Leymus racemosus* Tzvel.), приближаются по тестируемому признаку к ранее известным источникам целлюлозы, таким, как лангас прекрасный (*Languas speciosa* Small.) – 49,9 %; арундо тростниковый (*Arundo donax*) – 50 %; мелоканна бамбуковая (*Melocanna bambusoides*) – 63 % целлюлозы, но не произрастающим в условиях Сибири в силу своих биологических особенностей.

Выводы

1. Впервые из мискантуса получены различными способами и охарактеризованы волокнистые продукты: беленая целлюлоза и лигнин.

2. Проведена наработка технической целлюлозы на опытно-промышленной установке ИПХЭТ СО РАН.

3. Впервые исследованы условия гидротропной варки мискантуса, позволяющей получить не только волокнистый продукт, но и гидротропный лигнин приемлемого качества.

4. Проведена модельная химическая модификация волокнистого продукта и целлюлозы мискантуса, получены твердофазным способом натрий-карбоксиметилцеллюлозы, определены свойства и возможная область применения.

5. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о перспективности мискантуса, нового для России вида ЦСС, и могут быть использованы для разработки научно-технических основ технологии постадийной химической переработки этого сырья в ряд других целевых продуктов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 73 при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 31.

Литература

- Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Переработка мискантуса китайского // Ползуновский вестник. 2009а. № 3. С. 328–335.
Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Современные проблемы

технической химии: Матер. докл. Всерос. науч.-тех. и метод. конф., Казань, 7–9 октября 2009 г. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009б. С. 275–281.

Будаева В.В., Сакович Г.В. Химическая переработка мискантуса // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Матер. IV Всерос. конф., Барнаул, 21–23 апреля 2009 г. В 2 кн. / Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. Кн. 1. С. 35–37.

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

Лендвил П., Морваи Ш. Химия и технологии целлюлозного производства: Пер. с нем. Ф.Б. Дубовицкий / Под ред. А.Ф. Тищенко. М.: Лесн. пром-сть, 1978. 544 с.

Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.

Сайт Федерального агентства лесного хозяйства, <http://www.rosleshoz.gov.ru/> Электронный справочник по химии, www.chemport.ru/

Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Василишин М.С. и др. Результаты комплексной переработки биомассы // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 259–266.

Шумный В.К., Вепрев С.Г., Нечипоренко Н.Н. и др. Новая форма мискантуса китайского (веерника китайского, *Miscanthus sinensis* Anders.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Информ. вестник ВОГиС. 2010. Т. 14. № 1. С. 122–126.

Budaeva V., Zolotuhin V., Mitrofanov R. *et al.* Obtaining technical cellulose from straw and cereals seed shells // J. of Mountain Agriculture in the Balkans – Bulgaria // Res. Inst. Mountain Stockbreeding and Agric., Troyan, 2009. V. 12. № 5. P. 1027–1039.

de Vrije T., de Haas G.G., Tan G.B. *et al.* Pretreatment of Miscanthus for hydrogen by Thermotoga elfti IJHE. 2002. 27. P. 1381–1390.

Dohleman F.G., Long S.P. More productive than maize in the midwest: how does Miscanthus do it? // Plant Physiol. 2009. V. 150(4). P. 2104–2115.

ИЕНИКА crops database, www.ienica.net/cropsdatabase.htm

Miscanthus for Energy and Fibre / Eds M.B. Jones, M. Walsh. London: James and James, 2001. 192 p.

Murnen H.K., Balan V., Chundawat S.P.S. *et al.* Optimization of ammonia fiber expansion (AFEX) pretreatment and enzymatic hydrolysis of Miscanthus × giganteus to fermentable sugars // Biotechnol. Prog. 2007. 23. P. 846–850.

Ye D., Farriol X. Preparation and characterisation of methylcelluloses from *Miscanthus sinensis* // Carbohydrate Polymers. 2005. V. 62. P. 258–266.

SEARCH FOR RENEWABLE SOURCES OF MULTI-PURPOSE CELLULOSE

**V.K. Shumny¹, N.A. Kolchanov¹, G.V. Sakovich², V.N. Parmon³, S.G. Veprev¹,
N.N. Nechiporenko¹, T.N. Goryachkovskaya¹, A.V. Bryanskaya¹, V. V. Budaeva²,
A.V. Zheleznov¹, N.B. Zheleznova¹, V.N. Zolotukhin², R.Yu. Mitrofanov², A.S. Rozanov¹,
K. N. Sorokina¹, N.M. Slynko¹, V.A. Yakovlev³, S.E. Peltek¹**

¹ Institute of Cytology and Genetics, SB RAS, Novosibirsk, Russia, e-mail: peltek@bionet.ru;

² Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, SB RAS, Biysk, Russia;

³ G.K. Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk, Russia

Summary

Conditions of miscanthus delignification in the course of cellulose production were studied. The yield and parameters of the product, as well as the properties of bleached pulp and carboxymethylcellulose, were determined. Search for new cellulose sources reproducible by seeds and adapted to various environmental settings was conducted.

Key words: sources of cellulose, miscanthus, delignification, soda pulping and hydrotropic pulping, pulp bleaching technology, carboxymethylation.