

**Т.В. Ткаченко¹, В.О. Євдокименко¹, Д.С. Каменських¹,
М.М. Філоненко², В.В. Вахрін³, В.І. Кашковський¹**

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, вул. Мурманська, 1, Київ-94, 02094, Україна,
+380 44 558 5388, +380 44 573 2552,

kash54vik@gmail.com, ttv13ttv@gmail.com, vay.77@ukr.net, kam04@ukr.net

² Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова, вул. Пирогова, 9, Київ, 01601, Україна,
+380 44 239 3071, m.m.filonenko@npu.edu.ua

³ ТОВ «Полікрystal», вул. проф. Підвисоцького, 10/10, офіс 60, Київ, 01103, Україна,
+380 44 587 8702, uralvad@rambler.ru

ПЕРЕРОБКА РОСЛИННИХ ВІДХОДІВ РІЗНОГО ПОХОДЖЕННЯ



Вступ. Біомаса переважно застосовується як енергетичне джерело, тоді як вона є цінною хімічною сировиною. На сьогодні виділено 20 базових сполук, які можна отримати із рослинної біомаси та яких достатньо для виготовлення широкого асортименту продукції хімічної промисловості.

Проблематика. Незважаючи на значний потенціал рослинних відходів для промисловості, в Україні роботам у цьому напрямку приділяється недостатньо уваги.

Мета. Створення ефективного технологічного рішення, яке забезпечить комплексну практично безвідходну переробку відходів рослинного походження з одержанням ліквідних продуктів.

Матеріали й методи. В дослідженні використано метод орґано-сольвентної варки, метод вибухового автогідролізу, гетерогенного каталізу, низку аналітичних методів (технічний, елементний, структурний аналіз).

Результати. Показано, що обробка рослинної сировини в умовах автогідролізу дозволяє зруйнувати вихідну компактну, міцну структуру та розкласти її на індивідуальні складові. Для мікрокристалічної целюлози (МКЦ) відбувається зростання загальної конверсії на 6–18 % із високим індексом кристалічності (ІК) — 0,81. Встановлено, що при лужній обробці рисової лузги спостерігається «екстракція» неорґанічної складової та зменшення її вмісту, а також часткова делігніфікація з одночасним збільшенням вмісту целюлози. Методом орґано-сольвентної варки лузги, з якої попередньо видалено кремнієві сполуки, виділено максимальну кількість МКЦ (100 % від теоретично можливого), з ІК 0,77, ступенем полімеризації 560,5 та чистотою 99,3 %. Разом з тим одержано зразок діоксиду кремнію, з вмістом SiO₂ не менше 99,99 %.

Висновки. Наведено спосіб одержання целюлози з відходів рослинництва методом орґано-сольвентної варки та встановлено вплив процесу попередньої обробки лігноцелюлозної біомаси на фізико-хімічні характеристики одержаної целюлози.

Ключові слова: вибуховий автогідроліз, целюлоза, лігнін, мікрокристалічна целюлоза, діоксид кремнію.

Однією з характерних рис сьогодення є численні спроби інтеграції рослинної біомаси в енергетичний та сировинний сектор економіки [1]. Невибагливість багатьох культур до погодних умов, широкі можливості їх селекції,

суттєві показники енергетичності та широкий спектр хімічного складу — фактори, які дозволяють розглядати рослинну біомасу як потенційне джерело альтернативної енергії та сировини. У багатьох країнах світу, особливо екваторіального поясу, рослинна біомаса наразі є одним із основних джерел енергії (переважно просте її спалювання) [1], а загалом її

частка в енергобалансі коливається від 3 до 35 %. Однак глобальна орієнтація на рослинні енергетичні ресурси, на наше переконання, не тільки неможлива, а й недоцільна. Значно ефективнішим є розвиток сировинного напрямку, оскільки високий вміст целюлози, геміцелюлози, лігніну, пентозанів, крохмалю, цукрів, пектину дозволяє при відносно невисоких затратах отримувати низку ліквідних продуктів, які знаходять широке застосування в харчовій, медичній, парфумерній та хімічній промисловостях. Щорічно в результаті діяльності агропромислового комплексу утворюється значна кількість лігноцелюлозних відходів, які не використовуються або утилізуються без будь-якої передобробки, що призводить до суттєвого забруднення навколишнього середовища. Проте вони можуть бути перетворені у цінну сировину, зокрема целюлозу, моно- та олігоцукри, різноманітні біологічно активні речовини [2].

Відомо, що відходи виробництва рису (солома та квіткові лусочки) є, на відміну від інших культур, концентраторами кремнію, що входить до складу рослини у фазі повної стиглості у вигляді аморфного діоксиду кремнію [2–6]. Рисова лузга переважно складається з лігніну, целюлози, геміцелюлози, SiO_2 і незначної кількості оксидів металів [7–10].

Походження кремнію у рисовому лушпинні неодноразово досліджувалося вченими, більшість з яких вважає, що кремній накопичується у рослині у вигляді монокремнієвої кислоти, яка транспортується до зовнішньої поверхні рослинних тканин. Тут вона внаслідок випаровування концентрується і в результаті полімеризації перетворюється у целюлозно-кремнеземну мембрану [11].

Через відсутність поживних речовин та негативний вплив на стан здоров'я великої рогатої худоби, що зумовлено складністю процесів перетравлення, використовувати лушпиння як корм, незважаючи на низьку вартість, недоцільно [12].

Проте рисову лузгу можна застосовувати для одержання низки органічних та неорганічних продуктів: сполук кремнію — діоксиду, карбіду, нітриду, тетрахлориду, чистого кремнію, силікатів, вуглецю, ксилолів, поліцукрів, фурфуролу, целюлози тощо [3–5, 13–15]. Проте нині, незважаючи на недоліки, найбільш поширеним способом утилізації рисової лузги є енергетичний напрямок (спалювання).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Метою роботи було створення ефективного технологічного рішення, яке забезпечить комплексну, практично безвідходну переробку залишків рослинного походження для одержання ліквідних продуктів.

Як лігноцелюлозну сировину використано рисову лузгу, качани кукурудзи [16] та надземну частину лозовидного проса (*Panicum virgatum* L.) [17]. Хімічний склад досліджуваної біомаси наведено у таблиці 1, визначення якого виконано за раніше описаними методами [16, 17].

Головною відмінністю лузги рису від решти лігноцелюлозної біомаси є високий вміст неорганічної складової. Виконання неруйнівного енергодисперсійного рентгено-флюорисцентного аналізу золи рису на прицевійному аналі-

Таблиця 1
Склад вихідної сировини для подальших досліджень, масова частка, %

Вихідна сировина	Рисова лузга	Качани кукурудзи [16]	Просо лозовидне [17]
Целюлоза	39,7	43,2	46,7
Геміцелюлоза	13,3 *	26,4	23,0
Розчинні речовини	8,2	4,2	7,7
Лігнін Класона	20,2	23,4	13,8
Смоли й жири	0,3	0,5	2,0
Зола	18,2	1,5	5,4
Інше	0,1	0,8	1,4
Всього	100,0	100,0	100,0

* Сумарно геміцелюлоза та протеїни.

заторі “Expert 3L”, показало, що основним неорганічним компонентом є діоксид кремнію (табл. 2), що узгоджується з літературними даними [2–6]. Отже, рисова лузга, на відміну від качанів кукурудзи та лозовидного проса, є цінним джерелом не лише природних полімерів, а й аморфного діоксиду кремнію.

Наступним етапом роботи було розділення сировини на окремі компоненти.

Раніше було показано ефективність використання процесу вибухового автогідролізу для розділення на певні складові для качанів куку-

Таблиця 2

Хімічний склад зольного залишку рисової лузги

Хімічний елемент	Масова частка, %	Речовина	Масова частка, %
O	51,477 ± 0,812		
Mg	2,146 ± 0,298	MgO	3,559
Si	42,982 ± 0,719	SiO ₂	91,953
S	0,172 ± 0,006	SO ₂	0,344
K	1,944 ± 0,056	K ₂ O	2,342
Ca	1,143 ± 0,028	CaO	1,599
Fe	0,061 ± 0,001	Fe ₂ O ₃	0,087
Cu	11 ± 1 × 10 ⁻⁶	CuO	14 × 10 ⁻⁶
Zn	5 ± 1 × 10 ⁻⁶	ZnO	57 × 10 ⁻⁶

Таблиця 3

Склад вихідної сировини після вибухового автогідролізу масова частка, %*

Вихідна сировина	Качани кукурудзи [16]	Просо лозовидне [17]	Рисова лузга
Целюлоза	50,8	53,4	44,2
Геміцелюлоза	1,7	3,8	1,5 **
Розчинні речовини	28,5	23,8	13,6
Лігнін Класона	16,6	10,9	20,3
Смоли й жири	0,5	2,0	0,3
Зола	1,5	5,0	20,0
Інше	0,4	1,1	0,1
Всього	100,0	100,0	100,0

* Умови процесу вибухового автогідролізу: температура — 220 °C, тривалість — 15 хв. ** — сумарно геміцелюлоза та протеїни.

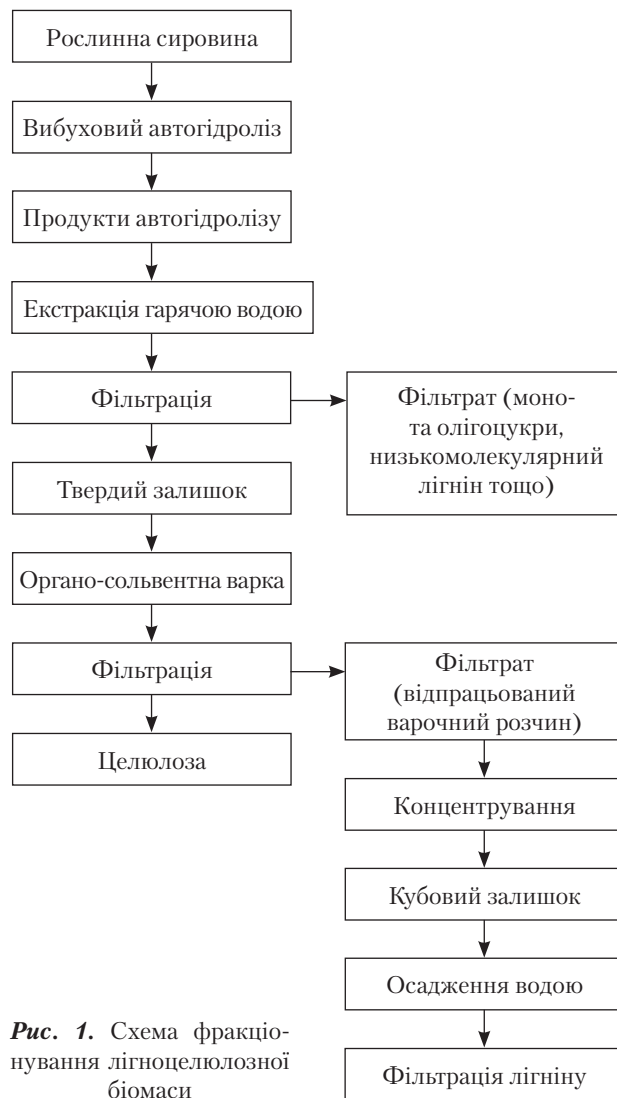


Рис. 1. Схема фракціонування лігноцелюлозної біомаси

рудзи [16] та лозовидного проса [17]. Тому було проведено фракціонування продуктів вибухового автогідролізу обраних відходів сільського господарства (табл. 3) за схемою наведеною на рис. 1.

Органо-сольвентна варка, що лежить в основі одержання мікрокристалічної целюлози (МКЦ), описана низкою робіт [1, 18, 19]. У результаті виокремлено целюлозу з качанів кукурудзи (рис. 2, а) та лозовидного проса (рис. 2, б), основні характеристики якої наведено у табл. 4.

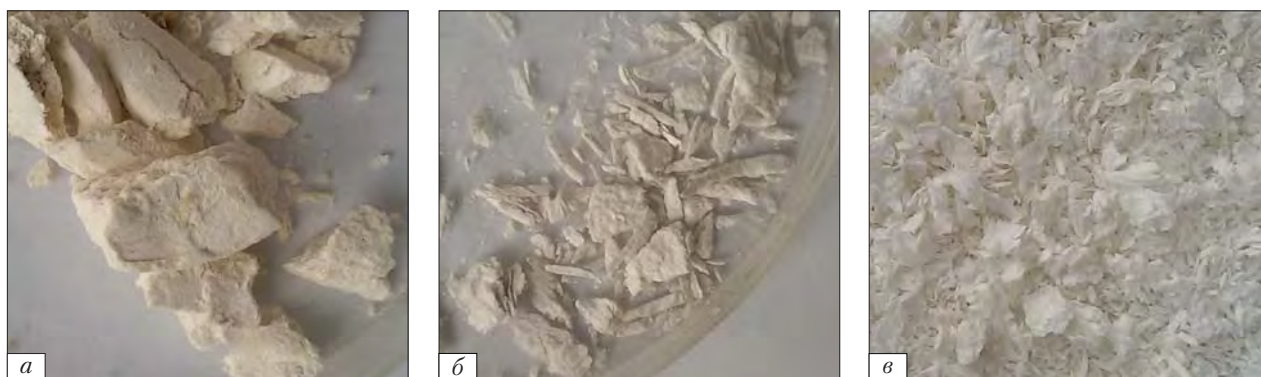


Рис. 2. МКЦ, виділена з качанів кукурудзи (а), проса лозовидного (*Panicum virgatum* L.) (б) та рисової лузги (в)

Встановлено, що вихід МКЦ зростає при використанні вибухового автогідролізу як стадії підготовки для одержання кінцевого продукту (табл. 4). Вміст залишкового лігніну в одержаних зразках МКЦ визначали за стандартною методикою [20]. Ступінь полімеризації (СП) МКЦ визначали за ГОСТ 9105-74 на капілярному віскозиметрі типу ВПЖ-3 з постійною швидкістю $0,01665 \text{ мм}^2/\text{с}^2$ за методикою [21].

Надмолекулярну структуру МКЦ аналізували дифрактометром *MiniFlex 300/600* у випромінюванні мідного аноду з нікелевим фільтром в первинному пучку. Для проведення рентгенографічних експериментів досліджувані матеріали у вигляді дрібнодисперсних порошків розміщували в кювети завтовшки 0,2–0,3 мм. Реєстрацію розсіяної інтенсивності проводили в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 5° до 60° з кроком $0,02^\circ$. На дифрактограмах зразків целюлози (рис. 3)

спостерігаються максимуми в області кутів 2θ : $14-16^\circ$; $22-23^\circ$; $34-35^\circ$, що відносяться до відображення площин 10–1, 101; 002; 040 целюлозної кристалічної ґратки відповідно. Піки в області $2\theta = 15-16^\circ$ пов'язані з дифракцією рентгенівських променів від площин 10–1 і 101 кристалічної ґратки целюлози І. Інтенсивність пікового рефлексу в області $2\theta = 22-23^\circ$ відповідає площині 002 кристалічної ґратки природної целюлози І. Рентгенограма «профілю» аморфного розсіювання целюлози має характерний дифузійний характер з максимумом $2\theta = 18,5-19^\circ$.

Для характеристики будови целюлози було введено поняття «індексу кристалічності» (ІК) і розроблено кілька методів його визначення [22]. Визначений рентгенографічними дослідженнями ІК характеризує частку регулярно упакованих молекул, сукупність яких зумовлює появу на дифракційній картині брегівських відображень. Хаотично орієнтовані моле-

Таблиця 4

Вплив вибухового автогідролізу на вихід та структурні характеристики МКЦ

Сировина	Параметри автогідролізу			Одностадійна делігніфікація біомаси			
	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$\tau, \text{хв}$	вміст лігніну, % мас	вихід МКЦ, %	ІК	ступінь полімеризації
Просо лозовидне	—	—	—	1,2	40,2	0,74	577,5
	220	3,0	15	0,9	42,5	0,81	569,0
Качани кукурудзи	—	—	—	1,1	38,7	0,77	569,0
	220	3,0	15	1,0	49,8	0,78	560,5

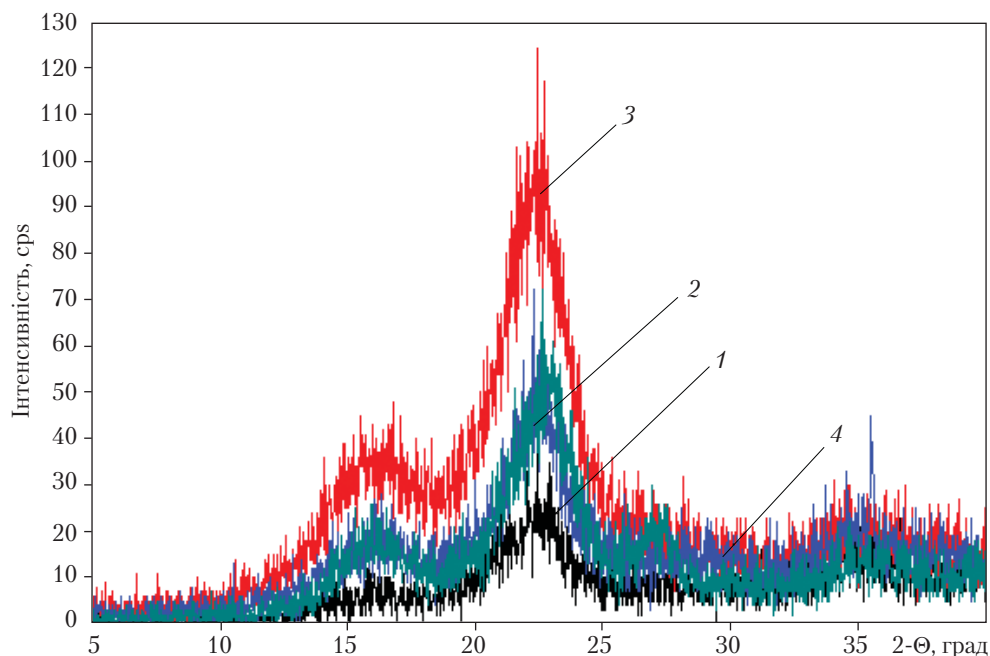


Рис. 3. Рентгенограми целюлози з качанів кукурудзи (1, 2) та проса лозовидного (3, 4), виділеної різними способами: 1, 3 — окисно-гідролітичним способом без попередньої обробки; 2, 4 — окисно-гідролітичним способом після вибухового автогідролізу

кули розсіюють випромінювання дифузійно. Індикатором структурного стану кристалічної частини целюлози при екваторіальній дифракції можуть слугувати, переважно, параметри рефлексу 002. Підвищення індексу кристалічності відповідає зменшенню вмісту лігніну й аморфних компонентів. Підвищення відносного вмісту кристалічного компоненту відбувається при видаленні лігновуглеводного комплексу [23]. Зміну ІК розраховували за методикою Іоєловича у модифікації за методом Сегала [23–27].

Розраховані значення ІК одержаних зразків МКЦ дорівнюють 0,74–0,81 (табл. 4), що є близьким не лише для сульфатної та сульфитної целюлози з деревини (0,65–0,68), а й до целюлози, одержаної з бавовни (0,8) [24].

В ІЧ-спектрах целюлози з качанів кукурудзи (рис. 4, криві 1, 2) і проса лозовидного (рис. 4, криві 3, 4), порівняно з літературними даними [28], присутні характерні смуги поглинання (СП) в областях 3000–3600, 2700–3000, 1300–1500, 1000–1200 см^{-1} , які відпові-

дають валентним коливанням —OH і —CH , —CH_2 груп та деформаційним і валентним коливанням CO і C—O—C целюлозного кільця відповідно [29]. Адсорбована вода проявляється смугою поглинання в області 1630–1640 см^{-1} [30]. Відсутність СП при 1511,28 см^{-1} , що є характерним для скелетних коливань ароматичного кільця, свідчить про зменшення кількості лігніну в продуктах. Смуга в області поглинання при 900 см^{-1} характеризує асиметричні коливання в протифазі й коливання атому C1 та чотири оточуючих його атомів β -глікозидних структур. Цю смугу називають смугою аморфності [31]. В ІЧ-спектрах (рис. 4) одержаних зразків відсутні характерні СП фенілпропанових одиниць лігніну (1605–1593, 1515–1495, 1470–1460 см^{-1}). Це свідчить про протікання глибоких окиснювальних перетворень фенольних структур та ефективної дифузії продуктів делігніфікації у розчин за умов проведення експерименту [28].

Рисова лузга, як і попередні рослинні об'єкти дослідження, після вибухового автогідролізу

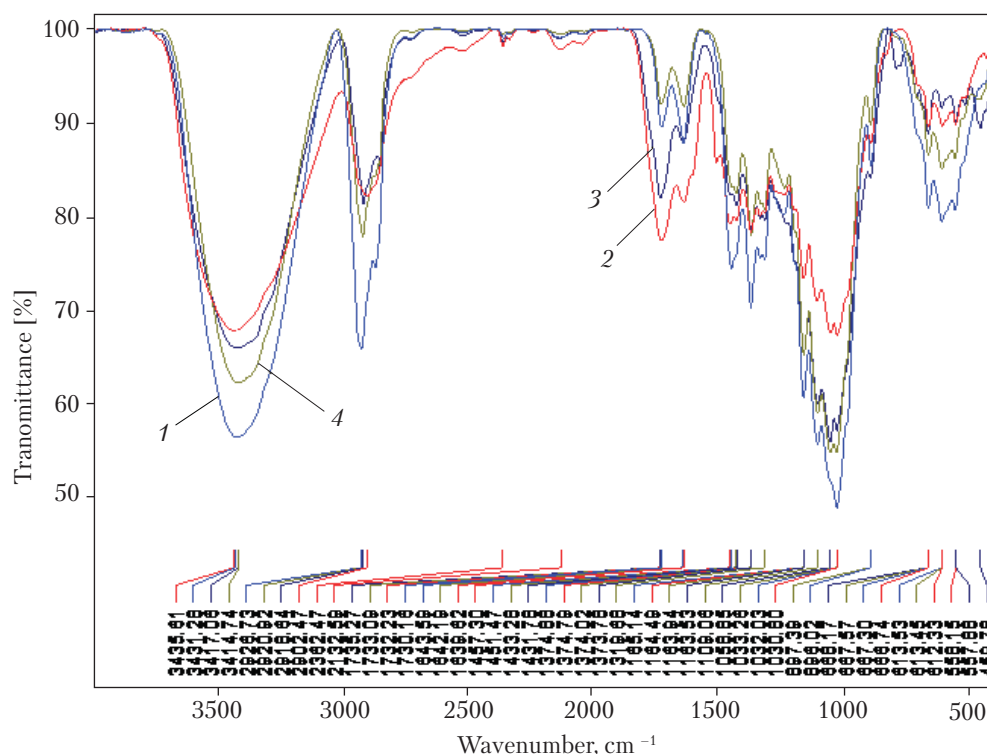


Рис. 4. ІЧ-спектр МКЦ з качанів кукурудзи (1, 2) та проса лозовидного (3, 4), виділеної різними способами: 1, 3 — окисно-гідролітичним способом без попередньої обробки; 2, 4 — окисно-гідролітичним способом після вибухового автогідролізу

зу має суттєві морфологічні зміни, які помітно навіть неозброєним оком (рис. 5, а, б). Під час процесу не лише відбувається подрібнення лусочок, що помітно на СЕМ-фотографіях (дослідження виконано на скануючому електронному мікроскопі марки *EVO MA-10* фірми *Carl Zeiss*) (рис. 5 в, г), а й відбувається руйнування зовнішнього шару епідермісу лусочок (рис. 5, г), яке проявляється у вигляді тріщин, відшарувань та появи лакун. Крім того спостерігається зміна кольору рисової лузги після вибухового автогідролізу (рис. 5, б), що зумовлено зміною складу основних компонентів лігноцелюлозної біомаси (табл. 1, 2). Також спостерігається незначне збільшення кількості неорганічних складових у рисовій лузги після вибухового автогідролізу (табл. 5). Помітним стало збільшення вмісту заліза та поява нікелю й алюмінію, що може бути зумовлено процесами корозії, які виникають за

рахунок низьких значень рН та паробаричних впливів. Саме це може впливати на забарвлення золи рисової лузги після вибухового авто-

Таблиця 5

Зольний залишок рисової лузги після вибухового автогідролізу

Хімічний елемент	Масова частка, %	Речовина	Масова частка, %
O	51,966 ± 0,299		
Mg	1,348 ± 0,298	MgO	2,235
Si	0,256 ± 0,066	Al ₂ O ₃	8 × 10 ⁻⁶
S	43,599 ± 0,267	SiO ₂	93,273
K	0,141 ± 0,004	SO ₂	0,283
Ca	0,375 ± 0,033	K ₂ O	0,452
Fe	0,640 ± 0,019	CaO	0,895
Fe	1,590 ± 0,011	Fe ₂ O ₃	2,274
Fe	70 ± 3 × 10 ⁻⁶	Ni ₂ O ₃	98 × 10 ⁻⁶
Cu	122 ± 4 × 10 ⁻⁶	CuO	153 × 10 ⁻⁶
Zn	0,060 ± 0,001	ZnO	0,074

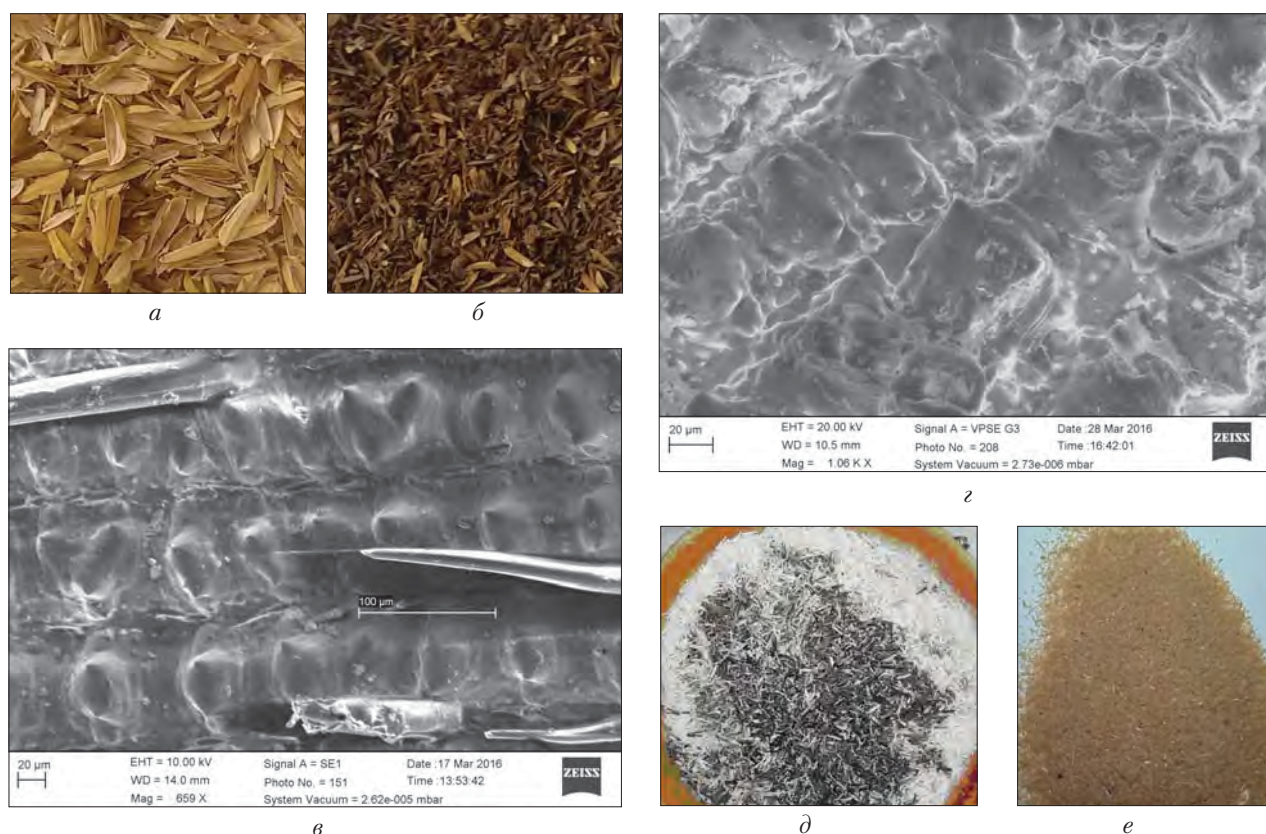


Рис. 5. Макро- (а, б, д, е) та мікрофотографії (в, з) вихідної (а, в) та обробленої вибуховим автогідролізом (б, з) рисової лузги та її зольного залишку (д, е) до (д) та після (е) термобаричної обробки

гідролізу (рис. 5, е) порівняно з золою вихідної сировини (рис. 5, д).

Методом органо-сольвентної варки з рисової лузги одержано целюлозу (рис. 2, в), основні характеристики якої наведено у таблиці 6.

Як видно з табл. 6, при органо-сольвентній варці відбувається повна делігніфікація рисової лузги. За рахунок чого було отримано вибілену целюлозу, що на третину складається з неорганічного компоненту, а саме з діоксиду кремнію, який і проявляється при рентгенос-

труктурних дослідженнях одержаної сировини (рис. 6).

Як видно з дифрактограми (рис. 6, крива 2) виділеної целюлози, вона має аморфну будову й містить у своєму складі аморфний діоксид кремнію, про що свідчить характеристичний пік в області $2\theta = 22,5^\circ$, який присутній і у дифрактограмі вихідної сировини (рис. 6, крива 1) [32].

Таким чином, використання рисової лузги для одержання мікрокристалічної целюлози

Таблиця 6

Склад целюлози одержаної органо-сольвентним способом

Час органо-сольвентної варки, год	Вихід на сировину, %	Вихід від теоретично можливого, %	Ступінь полімеризації	Склад продукту, %		
				Целюлоза	Лігнін	Зола (SiO ₂)
4	57	99	577,5	69	0	31 (99,98)

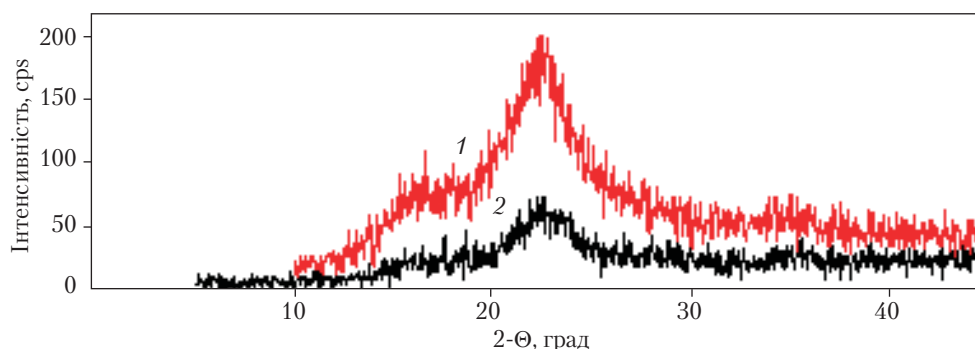


Рис. 6. ІЧ-спектр МКЦ з качанів кукурудзи (1, 2) та проса лозовидного (3, 4), виділеної різними способами: 1, 3 — окисно-гідролітичним способом без попередньої обробки; 2, 4 — окисно-гідролітичним способом після вибухового автогідролізу

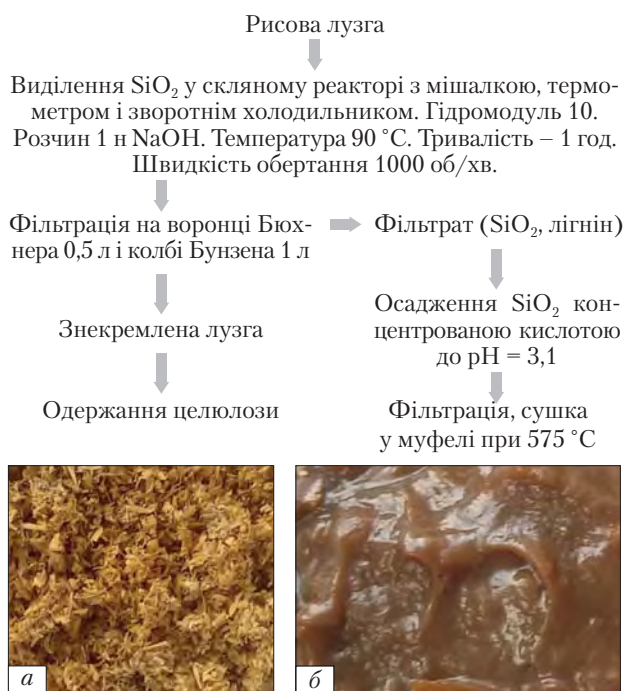


Рис. 7. Схематичне зображення процесу вилугування кремнію та фотографії отриманої рисової лузги (а) та фільтрату (б)

не є доцільним, оскільки утворюється кінцевий продукт з високим ступенем аморфності за рахунок наявності великої кількості (близько 30 % (мас.)) неорганічного компоненту у вигляді діоксиду кремнію. Тому, при одержанні целюлози необхідно спочатку виокремити цю речовину з рисової лузги. Виділення SiO_2 виконано за схемою, наведеною на рис. 7.

Одержана в такий спосіб рисова лузга (рис. 7, а) містить 62,63 % (мас. на абсолютну суху речовину (а.с.)) целюлози, 16,71 % (мас. а. с.) лігніну та 1,6 % (мас. а. с.) зольного залишку, тоді як вміст останнього для початкової сировини становив 18 % (мас. а. с) (табл. 1).

Таблиця 7

Зольний залишок фільтрату

Хімічний елемент	Масова частка, %	Речовина	Масова частка, %
O	47,858 ± 1,032		
Mg	1,153 ± 0,289	MgO	1,912
Si	40,773 ± 0,810	SiO_2	87,227
S	0,394 ± 0,011	SO_2	0,787
Cl	8,825 ± 0,177	Cl	8,825
K	0,769 ± 0,044	K_2O	0,926
Fe	0,202 ± 0,005	Fe_2O_3	0,288
Ni	$19 \pm 2 \times 10^{-6}$	Ni_2O_3	27×10^{-6}
Cu	$107 \pm 4 \times 10^{-6}$	CuO	134×10^{-6}
Zn	$53 \pm 2 \times 10^{-6}$	ZnO	66×10^{-6}

Таблиця 8

Вплив часу обробки лузги без оксиду кремнію на вихід і структурні характеристики МКЦ

Час органо-сольвентної варки, год	Одностадійна делігніфікація біомаси		
	вихід МКЦ, %	ІК	СП
1	62,7	0,77	560,5
2	60	0,73	565,0
3	61	0,79	569,0

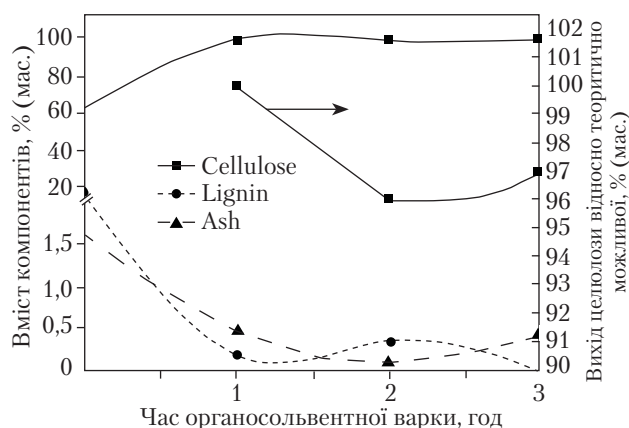


Рис. 8. Залежність зміни вмісту основних компонентів рисової лузги від часу обробки

Зменшення вмісту останніх двох компонентів порівняно з целюлозою вказує на те, що при обробці лугом вилучається з сировини не лише діоксид кремнію, а й лігнін. Про це може свідчити навіть зовнішній вигляд осаду, який одержано після вилуговування та обробки кислотою (рис. 7, б). Про те, що він містить не лише неорганічні компоненти (табл. 7) свідчить величина його зольності — 10 % (мас. а.с.).

Оскільки, як показано вище, при лужному виділенні оксиду кремнію відбувається часткова делігніфікація та вилучення неорганічних компонентів, було досліджено можливість прискорення процесу одержання мікрокри-

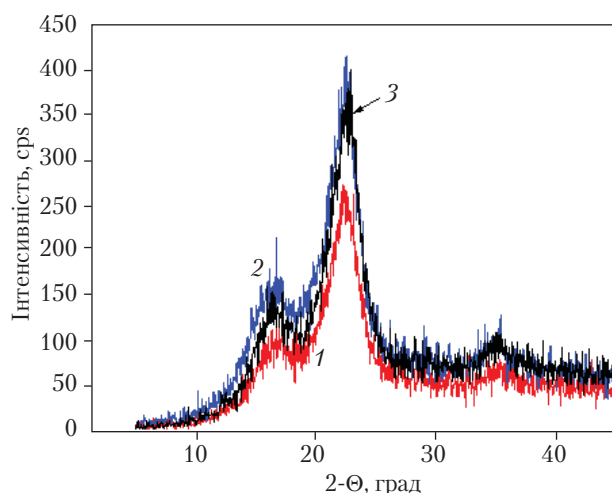
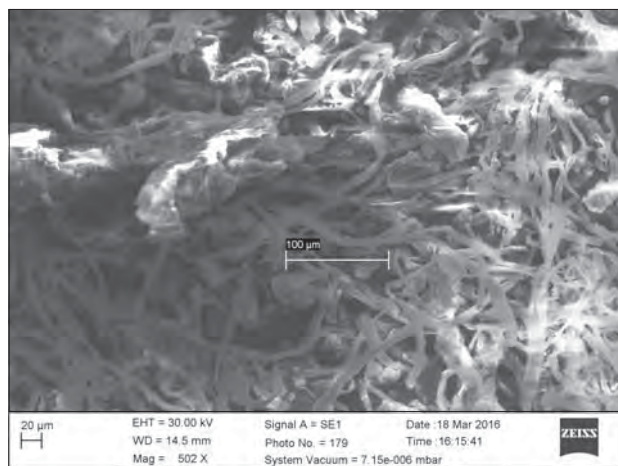
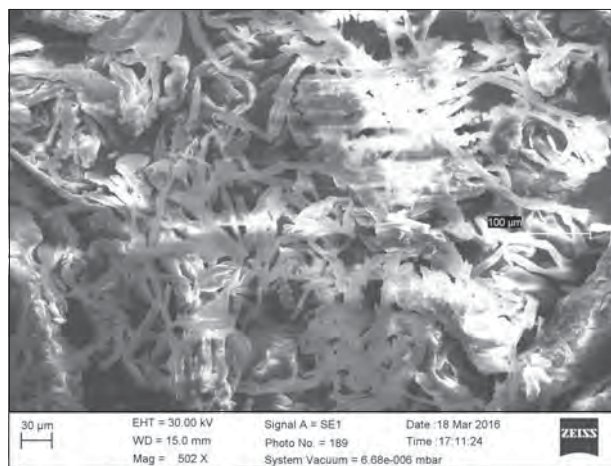


Рис. 9. Рентгенограми целюлози, одержаної з безкремнієвої рисової лузги залежно від часу обробки: 1 — 1 год, 2 — 2 год, 3 — 3 год

талічної целюлози за рахунок зменшення часу органосольвентної варки. Встановлено, що час обробки целюлози впливає не лише на склад одержаної целюлози, а й на її кількісний вихід (рис. 8, табл. 8). Вже через 1 годину обробки спостерігається стрімке зменшення вмісту лігніну та неорганічних компонентів, кількість яких при більш тривалій обробці змінюється не суттєво (рис. 8). Визначено ступінь полімеризації одержаної целюлози (табл. 8), що майже вдвічі вищий за необхідну величину для



а



б

Рис. 10. Мікрофотографії МКЦ, виділеної з безкремнієвої рисової лузги з різним часом обробки: а — 1 год; б — 3 год

Таблиця 9

Вихід оксиальдегідів у процесі окиснення молекулярним киснем лігнінів різної природи

Сировина	Умови		Виходи, % (мас. на лігнін)	
	Температура, °C	парціальний тиск O ₂ , МПа	ванілін	4-гідроксибензальдегід
Гідролізний лігнін	170	0,9	2,84	0,05
Просо		0,3	0,48	0,45
Лозовидне		0,9	3,25	0,03
Качани		0,3	1,05	1,46
Кукурудзи		0,9	4,84	0,36
Рисова лузга		0,3	3,59	0,99
		0,9	10,68	0,003

Таблиця 10

Склад неорганічної частини, вилученої із золотого залишку рисової лузги

Формула	Масова частка, %	Масова частка, %
SiO ₂	99,994	99,994
Fe ₂ O ₃	56 × 10 ⁻⁶	50 × 10 ⁻⁶
ZnO	—	5 × 10 ⁻⁶

мікрокристалічної целюлози рослинного походження (200–300) [33]. Проте це не єдиний критерій оцінки кристалічності целюлози, тому було проведено ще додаткові фізико-хімічні дослідження.

Надмолекулярна структура одержаної МКЦ з рисової лузги встановлена методом рентгенівської дифрактометрії (рис. 9).

Розраховані значення ІК одержаних зразків МКЦ становлять 0,73–0,79 (табл. 8), що, як згадувалося вище, відповідає значенням промислових зразків [24].

За допомогою СЕМ досліджено морфологію волокон одержаної целюлози (рис. 10). Визначено, що час обробки не суттєво змінив структуру волокон і їх довжина в середньому становить 200–300 мкм, що відповідає вимогам до волокон мікрокристалічної целюлози (до 400 мкм) [33].

Таким чином, в ході роботи із рисової лузги, попередньо позбавленої оксиду кремнію, за спрощеною методикою одержано целюлозний продукт, що за двома показниками (індекс кристалічності та довжина волокон) з трьох (окрім, ступеню полімеризації) можна віднести до мікрокристалічної целюлози.

Згідно з літературними даними, при окисненні лігнінів трав'янистих рослин спостерігається утворення найбільш складної для розділення суміші трьох альдегідів — ваніліну, бузкового та пара-гідроксибензальдегіду з незначними сумарними виходами (3–24 %) [34]. Для дослідження впливу процесу окиснення на лігнін як початкову лігнінвмісну сировину було використано качани кукурудзи, лозовидне просо, рисову лузгу та гідролізний лігнін за методикою описаною у [35, 36]. Одержані експериментальні результати наведено у табл. 9.

Підтверджено вплив концентрації молекулярного кисню на вихід ваніліну, а також 4-гідроксибензальдегіду. Про вплив концентрації окиснювача на утворення останнього літературні дані відсутні. Як видно з наведених у табл. 9 даних, при підвищенні парціального тиску кисню в три рази вихід ваніліну зростає у 3–6 рази залежно від лігнінвмісної сировини, що вказує на різний груповий склад лігнінів, що узгоджується з літературними даними [35, 36]. У той же час вихід 4-гідроксибензальдегіду знижується, що, очевидно, свідчить про підвищення селективності процесу утворення ваніліну при підвищенні парціального тиску молекулярного кисню. На жаль на сьогодні відсутні дані стосовно одержання ваніліну реагентними методами з наведеної у табл. 9 рослинної лігноцелюлозної біомаси. Вихід ваніліну при окисненні осики молекулярним киснем з парціальним тиском 0,2 МПа протягом 60 хв становить 2,66 % (на лігнін) [37], що близький до отриманих виходів при окисненні рисової лузги (табл. 9).

З неорганічної частини рисової лузги, склад якої наведено у табл. 2, за методикою описаною у [38] одержано високочистий діоксид

кремнію з наступними характеристиками (табл. 10). Аналіз XRD (рентгенівська дифракція) показав, що отримуваний порошок діоксиду кремнію на 100 % знаходиться в аморфній фазі.

ВИСНОВКИ

Досліджено спосіб одержання целюлози з недеревної сировини (качанів кукурудзи, проса лозовидного, рисової лузги) методом орґано-сольвентної варки. Встановлено вплив процесу попередньої обробки лігноцелюлозної біомаси на фізико-хімічні характеристики одержаної целюлози. Одержано целюлозу методом чотиригодинної орґано-сольвентної варки з качанів кукурудзи та проса лозовидного з 90 та 86 % виходом целюлози від теоретично можливого, індексом кристалічності 0,74 і 0,77, ступенем полімеризації 569,0 та 577,5 відповідно. Показано, що обробка рослинної сировини в умовах автогідролізу дозволяє розділити початкову компактну, міцну структуру на індивідуальні складові, які при подальшій обробці дають кінцеві продукти із виходами значно вищими, ніж при класичній переробці. Для целюлози відбувається зростання загальної конверсії на 6–18 % із високим індексом кристалічності 0,81 (просо лозовидне). Встановлено, що при лужній обробці рисової луз-

ги спостерігається екстракція неорґанічної складової і зменшення її вмісту з 18 до 1,6 % (мас. а. с.), а також часткова делігніфікація (вміст лігніну знизився з 20,2 до 16,7 % (мас. а. с.)) з одночасним збільшенням вмісту целюлози з майже 40 до 63 % (мас. а. с.), що, у свою чергу, дозволило одержати мікрокристалічну целюлозу всього лише через 1 годину орґано-сольвентної варки зі 100 % виходом від теоретично можливого, індексом кристалічності 0,77, ступенем полімеризації 560,5 та чистотою 99,3 % (вміст лігніну менше 0,2 % (мас. а. с.) та зольністю менше 0,5 % (мас. а. с.)). Досліджено вихід альдегідів для різних видів лігноцелюлозної біомаси. Показано, що найвагоміший вихід ваніліну досягається при окисненні киснем повітря рисової лузги при парціальному тиску окисника 0,9 МПа. З'ясована зворотна залежність виходу 4-гідроксибензальдегіду від кількості окисника. Одержано високочистий діоксид кремнію, вміст якого становить не менше 99,99 %, що підтверджено різними сучасними методами фізико-хімічного аналізу.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках науково-технічного проекту «Розробка технологічного рішення комплексної переробки відходів агропромислового комплексу» (за договором № 8/1і-16) у 2016 році.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И., Гришечко Л.И., Селзард А. Интегрированный каталитический процесс получения жидких топлив из возобновляемой лигноцеллюлозной биомассы. *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54, № 3. С. 358–367.
2. Ikawo O.E. Conversion of agrowastes to bioproducts. 2013. 56 p.
3. Supitcha Rungrodmitchai, Wachira Phokhanusai, Natthapong Sungkhaho Preparation of Silica Gel from Rice Husk Ash Using Microwave Heating. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2009. V. 19, № 2. P. 45–50.
4. Земнухова Л.А., Будаева В.В., Федорищева Г.А., Кайдалова Т.А., Куриленко Л.Н., Шкорина Е.Д., Ильясов С.Г. Неорґанические компоненты соломы и шелухи овса. *Химия растительного сырья*. 2009. № 1. С. 147–152.
5. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мозырева Е.А., Земнухова Л.А., Галимова А.Р., Гулемина Н.Н. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозных материалов при переработке отходов сельскохозяйственных культур. *Химия растительного сырья*. 2006. № 4. С. 5–10.
6. Jose James M. Subba Rao Silica from rice husk through thermal decomposition *Thermochimica Acta*. 1986. Vol. 97. P. 329–336.
7. Pat. GB 1508825. Refratech Albert GmbH. A method of production low-carbon, white husk ash.

8. Сорока П.И., Тертышный О.А., Смирнова Е.С., Гриднева Т.В. Получение соединений кремния из отходов рисового производства. *Наукові праці Одеської нац. академії харчов. технологій*. 2006. Т. 2. № 28. С. 4–10.
9. Матковский П. Кремний в мире человека. *The Chemical Journal*. 2011. С. 36–39.
10. Гриднева Т. В., Сорока П. И., Тертышный О. А., Рябик П. В., Смирнова Е. С. Получение диоксида кремния из рисовой шелухи. *Екологічні аспекти та ресурсозберігаючі технології*. 2010. № 3. С. 100–102.
11. *Рис и его качество*. Под ред. Е.П. Козминой. Москва, 1976. 400 с.
12. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2004. Т. XLVIII, № 3. С. 116–124.
13. Цой Е.А. *Кремнийсодержащие соединения из соломы риса: состав, строение, свойства*. Автореф. на дис... канд. хим. наук. Владивосток, 2015, 20 с.
14. Naoran Chen. *Biogenic silica nanoparticles derived from rice husk biomass and their applications*. A dissertation submitted to the Graduate Council of Texas State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy with a Major in Materials Science, Engineering, and Commercialization. 2013. 197 p.,
15. Андриевский Р.А. Нитрид кремния — синтез и свойства. *Успехи химии*. 1995. Т. 64, № 4. С. 311–329.
16. Каменських Д.С, Ткаченко Т.В., Євдокименко В.О., Кашковський В.І. Вибуховий автогідроліз пентозановмісної сировини. *Катализ и нефтехимия*. 2015. № 24. С. 90–95.
17. Tigunova O.O., Beiko N. E., Kamenskyh D.S., Tkachenko T.V., Yevdokymenko V.O., Kashkovskiy V.I., Shulga S. M. Lignocellulosic Biomass after Explosive Autohydrolysis as Substrate for Butanol. *Biotechnologia Acta*. 2016. V. 9, № 4. P. 28–34.
18. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е., Кузнецова С.А. Новые каталитические методы в получении целлюлозы и других химических продуктов из растительной биомассы *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49, № 4. 541–551.
19. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Гарынцева Н.В., Яценкова О.В. Интегрированная каталитическая переработка древесины осины в жидкие и твердые биотоплива. *J. Siber. Fed. Univ. Chem*. 2013. V. 6, № 3. P. 286–298.
20. ГОСТ 26177-84 Корма. Комбикорма. Метод определения лигнина. 3 с.
21. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. Москва: Экология, 1991. 321 с.
22. Sunkyu Park, John O. Baker, Michael E. Himmel, Philip A. Parilla and David K. Johnson. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*. 2010, V. 3, № 10. URL: <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/10> (дата звернення: 01.11.2017).
23. Барышникова С.В., Шарыпова В.И., Жижаяева А.М., Береговцова, Н.Г.; Кузнецов, Б.Н. Изменения структурной упорядоченности древесины осины в процессе ее механохимической активации и гидролиза. *J. Siber. Fed. Univ. Chem*. 2012. V. 2, № 3. P. 120–127.
24. Данилов В.Г., Яценкова О.В., Кузнецов Б.Н. *Получение микрокристаллической целлюлозы из автогидролизованной древесины осины*. Лесной и химический комплексы — проблемы и решения. Т. 2. Сб. ст. по материалам Всероссийской научно-практической конференции (25–26 октября 2012 г., Красноярск). Красноярск, 2012. С. 80–84.
25. Голязинова О.В., Политов А.А., Ломовский О.И. Увеличение эффективности измельчения лигноцеллюлозного растительного сырья с помощью химической обработки. *Химия растительного сырья*. 2009. № 2. С. 53–57.
26. Шевчук О.М., Зильберглейт М.А., Шишаков Е.П. Рентгеноструктурный анализ сульфатных целлюлоз различных производителей. *Химия растительного сырья*. 2013. № 3. С. 43–47.
27. Nicoleta Terinte, Roger Ibbett, Kurt Christian Schuster. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose. I Structure studied by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*. 2011. V. 89. P. 118–131.
28. Кушнир Е.Ю., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г. Получение микрокристаллической целлюлозы непосредственно из древесины под воздействием микроволнового излучения. *Химия растительного сырья*. 2014. № 2. С. 41–50.
29. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. *Методы исследования древесины и ее производных*. Барнаул, 2002. 160 с.
30. Кузнецов Б.Н., Судачова И.Г., Гарынцева Н.В., Иванченко Н.М. Делигнификация древесины пихты пероксидом водорода в мягких условиях в присутствии сернокислотного катализатора. *J. Siber. Fed. Univ. Chem*. 2013. V. 4, № 6. P. 361–371.
31. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Экологически безопасный способ получения из древесины ели целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы. *Химия растительного сырья*. 2014. № 2. С. 35–40.
32. Xinsheng Wang, Zhenlin Lu, Lei Jia, Jiangxian Chen. Physical Properties and Pyrolysis Characteristics of Rice Husks in Different Atmosphere. *Results in Physics*. 2016. V. 6. P. 866–868.

33. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор). *Химия растительного сырья*. 2013. № 3. С. 33–41.
34. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Кудряшев А.В., Первышина Е.П., Кузнецов Б.Н., Поляков С.В., Золотухин В.Н. Исследование процесса переработки пшеничной соломы в ароматические альдегиды и левулиновую кислоту. *Химия растительного сырья*. 1998. № 3. С. 59–64.
35. Гоготов А.Ф., Рыбальченко Н.А., Маковская Т.И., Бабкин В.А. Каталитическое нитробензольное окисление лигнинов. *Изв. АН. Сер. хим.* 1996. № 12. С. 3004–3007.
36. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н. Влияние природы линина на эффективность каталитического окисления в ванилин и сиреневый альдегид. *Изв. АН. Сер. хим.* 1995. № 2. С. 375–379.
37. Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Ильин А.А., Коропачинская Н.В. *Переработка отходов производства биотоплива в ванилин и другие продукты тонкого органического синтеза*. Матер. всер. конф. «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (21–23 ноября 2012 г., Кемерово). Кемерово, 2012. С. 263–265.
38. Заявка на патент на винахід України № а 201706242. Євдокименко В.О., Каменських Д.С., Кашковський В.І., Вахрін В.В. Спосіб одержання аморфного діоксиду кремнію з рисового лущиння. Заявл. 19.06.17.

Стаття надійшла до редакції 20.12.17

REFERENCES

1. Kuznetsov, B. N., Sharypov, V. I., Grishechko, L. I., Celzard, A. (2013). Integrated catalytic process for obtaining liquid fuels from renewable lignocellulosic biomass. *Kinetics and Catalysis*, 54(3), 344–352 [in Russian].
2. Ikawo O. E. (2013). *Conversion of agrowastes to bioproducts*. Lagos. 56 p.
3. Supitcha Rungrodnimitchai, Wachira Phokhanusai, Natthapong Sungkhaho. (2009). Preparation of Silica Gel from Rice Husk Ash Using Microwave Heating. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 19(2), 45–50.
4. Zemnukhova, L. A., Budaeva, V. V., Fedorishcheva, G. A., Kaydalova, T. I., Kurilenko, L. N., Shkorina, E. D., Ilysov, S. G. (2009). Inorganic components of straw and hull of an oats. *Himija rastitel'nogo syr'ja (Chemistry of plant raw material)*, 1, 147–152 [in Russian].
5. Vurasko, A. V., Driker, B. N., Mozyreva, E. A., Zemnukhova, L. A., Galimova, A. R., Gulemina, N. N. (2006). Resurso-sberegayushchaya tekhnologiya polucheniya tsellyuloznykh materialov pri pererabotke otkhodov sel'skokhozyaystvennykh kul'tur. *Himija rastitel'nogo syr'ja (Chemistry of plant raw material)*, 4, 5–10 [in Russian].
6. Jose James, M. Subba Rao. (1986). Silica from rice husk through thermal decomposition. *Thermochimica Acta*, 97, 329–336.
7. Pat. GB 1508825. Refratech Albert GmbH. A method of production low-carbon, white husk ash.
8. Soroka, P. I., Tertyshnyj, O. A., Smirnova, E. S., Gridneva, T. V. (2006). Poluchenie soedineniy kremniya iz otkhodov risovogo proizvodstva. *Naukovi pratsi Odes'koi nats. akademii harchov. tekhnologii*, 2(28), 4–10 [in Russian].
9. Matkovsky, P., Yarulin, R. (2011). Silica in human world. *The Chemical Journal*, 1, 36–39.
10. Gridneva, T. V., Soroka, P. I., Tertyshnyj, O. A., Ryabik, P. V., Smirnova, E. S. (2010). Poluchenie dioksida kremniya iz risovoy sheluhi. *Ekologichni aspekty ta resursozberigayuchi tekhnologii*, 3, 100–102 [in Russian].
11. Koz'mina, E. P. (ed.). (1976). *Ris i ego kachestvo*. Moskva: Kolos [in Russian].
12. Sergienko, V. I., Zemnukhova, L. A., Egorov, A. G., Shkorna, E. D., Vassilynk, N. S. (2004). Renewable sources of chemical raw materials & complex processing of the wastes of rice and buckwheat. *Russian chem. j. (of Russian chem. Society named after D. I. Mendeleev)*. XLVII(3), 116–124 [in Russian].
13. Tsoi, E. A. (2015). *Silicon containing material from rice straw: compound, structure and properties*. PhD (Ecol.) Vladivostok [in Russian].
14. Haoran Chen. (2013). *Biogenic silica nanoparticles derived from rice husk biomass and their applications*. A dissertation submitted to the Graduate Council of Texas State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy with a Major in Materials Science, Engineering, and Commercialization. 197 p.
15. Andrievskii, R. A. (1995). Silicon nitride: synthesis and properties. *Uspekhi Khimii*, 64(4), 311–329 [in Russian].
16. Kamenskyh, D. S., Tkachenko, T. V., Yevdokymenko, V. O., Kashkovskiy, V. I. (2015). Explosive autohydrolysis of pentosan-containing raw material. *Catalysis and Petrochemistry*, 24, 90–95 [in Ukrainian].
17. Tigunova, O. O., Beiko, N. E., Kamenskyh, D. S., Tkachenko, T. V., Yevdokymenko, V. O., Kashkovskiy, V. I., Shulga, S. M. (2016). Lignocellulosic Biomass after Explosive Autohydrolysis as Substrate for Butanol. *Biotechnologia Acta*, 9(4), 28–34.
18. Kuznetsov, B. N., Taraban'ko, V. E., Kuznetsova, S. A. (2008). New catalytic methods for obtaining cellulose and other chemical products from vegetable biomass. *Kinetics and Catalysis*, 49(4), 517–526.

19. Kuznetsov, B. N., Chesnokov, N. V., Garyntseva, N. V., Yatsenkova, O. V. (2013). Integrated catalytic processing of aspen wood into liquid and solid biofuels. *J. Siber. Fed. Univ. Chem.*, 3, 286–298 [in Russian].
20. GOST 26177-84. Fodder, mixed feeds. Method for determination of lignin. 3 p. [in Russian].
21. Obolenskaya, A. V., El'nitskaya, Z. P., Leonovich, A. A. (1991). *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory Works on Wood and Cellulose Chemistry]. Moskva [in Russian].
22. Sunkyu Park, John O. Baker, Michael E. Himmel, Philip A. Parilla and David K. Johnson. (2010). Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*, 3(10). URL: <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/10> (Last accessed: 01.11.2017).
23. Baryshnikov, S. V., Sharypov, V. I., Zhyzhaev, A. M., Beregovtsova, N. G., Kuznetsov, B. N. (2012). Variation a Structural Order of Aspen Wood During its Mechanochemical Activation and Hydrilysis. *J. Siber. Fed. Univ. Chem.*, 2(3), 120–127 [in Russian].
24. Danilov, V. G., Yatsenkova, O. V., Kuznetsov, B. N. (2012, October). *Obtaining of the microcrystalline cellulose from steam-explosion aspen wood*. Lesnoy i himichesky komplekсы — problemy i resheniya. Sbornyk statey po materialam Vserossiyskogo nauchno-prakticheskoy konferentsii. 80–84 [in Russian].
25. Golyazimova, O. V., Politov, A. A., Lomovsky, O. I. (2009). Intensification of raw material grinding with chemical treatment. *Himija rastitel'nogo syr'ya* (Chemistry of plant raw material), 2, 53–57 [in Russian].
26. Shevchuk, O. M., Zil'bergleit, M. A., Shishakov, E. P. (2013). The X-ray analysis of sulfate cellulose from different manufacturers. *Himija rastitel'nogo syr'ya* (Chemistry of plant raw material), 3, 43–47 [in Russian].
27. Nicoleta Terinte, Roger Ibbett, Kurt Christian Schuster. (2011). Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose. I Structure studied by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*, 89, 118–131.
28. Kushnir, E. J., Autlov, S. A., Bazarnova, N. G. (2014). Preparation of microcrystalline cellulose directly from wood under microwave irradiation. *Himija rastitel'nogo syr'ya* (Chemistry of plant raw material), 2, 41–50 [in Russian].
29. Bazarnova, N. G., Karpova, E. V., Katrakov, I. B., Markin, V. I., Mikushina, I. V., Ol'hov, J. A., Khudenko, S. V. (2002). *Analysis of wood and it's derivative*. Barnaul [in Russian].
30. Kuznetsov, B. N., Sudakova, I. G., Garyntseva, N. V., Ivanchenko, N. M. (2013). Abies wood delignification by hydrogen peroxide at mild conditions in the presence of sulfuric acid catalyst. *J. Siber. Fed. Univ. Chem.*, 4(6), 361–371 [in Russian].
31. Levdansky, V. A., Levdansky, A. V., Kuznetsov, B. N. (2014). Ecology safe method of obtaining from firwood the cellulosic product with high content of alfa-cellulose. *Himija rastitel'nogo syr'ya* (Chemistry of plant raw material), 2, 35–40 [in Russian].
32. Xinsheng Wang, Zhenlin Lu, Lei Jia, Jiangxian Chen. (2016). Physical Properties and Pyrolysis Characteristics of Rice Husks in Different Atmosphere *Results in Physics*, 6, 866–868.
33. Autlov, S. A., Bazarnova, N. G., Kushnir, E. J. (2013). Preparation of microcrystalline cellulose directly from wood under microwave irradiation. *Himija rastitel'nogo syr'ya* (Chemistry of plant raw material), 3, 33–41 [in Russian].
34. Taraban'ko, B. E., Koropachinskaya, N. B., Kudryashev, A. B., Pervyshina, E. N., Kuznetsov, B. N., Polyakov, S. V., Zolotuhin, V. N. (1998). Investigation of wheat straw's treatment to aromatic aldehyde and levulinic acid. *Himija rastitel'nogo syr'ya* (Chemistry of plant raw material), 3, 59–64 [in Russian].
35. Gogotov, A. F., Rybal'chenko, N. A., Makovskaya, T. I., Babkin, V. A. (1996). Catalytical nitrobenzene oxidation of lignins. *Russian Chemical Bulletin*, 45(12), 2854–2857.
36. Taraban'ko, V. E., Koropachinskaya, N. V., Kudryashev, A. V., Kuznetsov, B. N. (1995). Influence of lignin origin on the efficiency of the catalytic oxidation of lignin into vanillin and syringaldehyde. *Russian Chemical Bulletin*, 44(2), 367–371.
37. Kaygorodov, K. L., Taraban'ko, V. E., Chelbina, Yu. V., Iljin, A. A., Koropachinskaya, N. V. (2012, November). *Pere-rabotka othodov proizvodstva biotopliva v vanalin I drugie produkty tonkogo organicheskogo sinteza*. Mater. vser. konf. «Khimiya i Khimicheskaya tekhnologiya: dostigeniya i perspektivy». Kemerovo [in Russian].
38. *Patent application for invention of Ukraine № a 201706242* Yevdokymenko V. O., Kamenskyh D. S., Kashkovskiy V. I., Vakhryn V. V. Method of obtaining of the amorphous silicon dioxide from rice husk [in Ukrainian].

Received 20.12.17

*Tkachenko, T.V.¹, Yevdokymenko, V.A.¹, Kamensky, D.S.¹,
Filonenko, M.M.², Vakhryn, V.V.³, and Kashkovsky, V.I.¹*

¹ Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, the NAS of Ukraine,
1, Murmanska St., Kyiv 94, 02094, Ukraine,
+380 44 558 5388, 380 44 573 2552,

kash54vik@gmail.com, ttv13ttv@gmail.com, vay.77@ukr.net, kam04@ukr.net
² Dragomanov National Pedagogical University, 9, Pyrogov St., Kyiv, 01601, Ukraine,
+380 44 239 3071, m.m.filonenko@npu.edu.ua

³ Polycrystal LLC, 10/10, Prof. Podvysotskogo St., office 60, Kyiv, 01103, Ukraine,
+380 44 587 8702, uralvad@rambler.ru

PROCESSING VEGETABLE WASTE OF DIFFERENT ORIGIN

Introduction. Biomass is primarily used as energy source, however, it is a valuable chemical raw material. As of today, there are about 20 basic compounds that are sufficient to provide a wide range of chemical products can be obtained from vegetable raw materials.

Problem Statement. Despite a huge capacity of vegetable waste recycling for the industrial needs, so far research in this area has received a little attention in Ukraine.

Purpose. To create an effective technological solution that ensures a comprehensive, waste-free processing of vegetable waste to produce marketable products.

Materials and Methods. The methods of organic solvent pulping, explosion autohydrolysis, heterogeneous catalysis, and numerous analytical techniques (technical, elemental, structural analysis) have been used for the study.

Results. The autohydrolysis treatment of plant material has been shown to enable destroying the original compact and strong structure into individual components. For microcrystalline cellulose (MCC), total conversion increases by 6–18% with a high crystallinity index (CI) of 0.81. As a result of alkaline treatment of rice husks, the inorganic component has been established to be "extracted" and to decrease in content. This is accompanied by partial delignification and a simultaneous increase in the content of cellulose. Using the method of organic solvent pulping of silica-free husk, the maximum amount of MCC (100% theoretically possible yield) with a CI of 0.77, a polymerization of 560.5, and a purity of 99.3% has been extracted. Silicon dioxide with a purity of, at least, 99.99% has been obtained.

Conclusions. A way for obtaining cellulose from vegetable waste by the organic solvate pulping method has been described and the effect of pretreatment of lignocellulose biomass on the physical and chemical properties of obtained cellulose has been established.

Keywords: explosion autohydrolysis, cellulose, lignin, microcrystalline cellulose, and silicon dioxide.

*T.B. Ткаченко¹, В.А. Евдокименко¹, Д.С. Каменских¹,
М.Н. Филоненко², В.В. Вахрин³, В.И. Кашковский¹*

¹ Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
ул. Мурманская, 1, Киев-94, 02094, Украина,
+380 44 558 5388, +380 44 573 25 52,

kash54vik@gmail.com, ttv13ttv@gmail.com, vay.77@ukr.net, kam04@ukr.net

² Национальный педагогический университет имени М.П. Драгоманова,
ул. Пирогова, 9, Киев, 01601, Украина,
+380 44 239 3071, m.m.filonenko@npu.edu.ua

³ ООО «Поликристал», ул. проф. Подвысоцкого, 10/10, офис 60, Киев, 01103, Украина,
+380 44 587 8702, uralvad@rambler.ru

ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Введение. Биомасса в большинстве случаев используется как энергетический источник, тогда как она является ценным химическим сырьем. На сегодня выделено 20 базовых соединений, полученных из растительного сырья и которых достаточно для изготовления большого ассортимента химической продукции.

Проблематика. Не смотря на существенный потенциал растительных отходов для промышленности, в Украине работам в этом направлении уделяется недостаточно внимания.

Цель. Создание эффективного технологического решения, которое обеспечит комплексную практически безотходную переработку отходов растительного происхождения с получением ликвидных продуктов.

Материалы и методы. В исследовании использован метод органо-сольвентной варки, метод взрывного автогидролиза, гетерогенного катализа, ряд аналитических методов (технический, элементный, структурный анализ).

Результаты. Показано, что обработка растительного сырья в условиях автогидролиза позволяет разрушить исходную компактную, крепкую структуру и разделить ее на индивидуальные составляющие. Для микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) происходит увеличение общей конверсии на 6–18 % с высоким индексом кристалличности (ИК) — 0,81. Установлено, что при щелочной обработке рисовой шелухи наблюдается «экстракция» неорганической составляющей и уменьшение ее содержания, а также частичная делигнификация с одновременным увеличением содержания целлюлозы. Методом органо-сольвентной варки из предварительно очищенной от соединений кремния шелухи выделено максимальное количество МКЦ (100 % от теоретически возможного), с ИК 0,77, степенью полимеризации 560,5 и чистотой 99,3 %. Вместе с тем, получено образцы диоксида кремния с содержанием SiO_2 не меньше 99,99 %.

Выводы. Приведен способ получения целлюлозы из растительных отходов методом органо-сольвентной варки и установлено влияние процесса предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы на физико-химические характеристики полученной целлюлозы.

Ключевые слова: взрывной автогидролиз, целлюлоза, лигнин, микрокристаллическая целлюлоза, диоксид кремния.