

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ  
ОТХОДОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА  
МЕТОДОМ ПАРОВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ НАГРЕВА**

Л. А. Сергеевко<sup>1\*</sup>, В. С. Болтовский<sup>1</sup>, Н. М. Горбачев<sup>2</sup>, Д. С. Макаренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> УО «Белорусский государственный технологический университет», Минск

<sup>2</sup> Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

Национальной академии наук Беларуси, Минск

\*E-mail: kanapelka.lidziya@gmail.com

*Аннотация.* Автогидролиз-взрыв соломы тритикале при давлении 1,65-2,1 МПа, температуре 180-195 °С, продолжительности 3-10 мин в атмосфере азота или диоксида углерода позволяет получить порошковую целлюлозу с достаточно большим содержанием  $\alpha$ -целлюлозы и невысоким содержанием лигнина, обеспечить гидролиз гемицеллюлоз и получить растворимую фракцию лигнина, удаляемую дальнейшей обработкой 4 %-ым раствором гидроксида натрия или перекиси водорода. Применение микроволнового излучения в качестве альтернативы конвективному нагреву позволяет значительно интенсифицировать процесс, избежать вторичных превращений редуцирующих веществ за счет сокращения времени выхода на режим. Определены характеристики и свойства полученного продукта.

*Ключевые слова:* лигноцеллюлозный материал, паровзрывной автогидролиз, микроволновое излучение, порошковая целлюлоза.

Основным по количественному содержанию полисахаридным компонентом растительной биомассы является целлюлоза, получение которой имеет важное значение для различных отраслей промышленности. К отходам сельскохозяйственного производства относятся: солома различных злаковых и масличных культур (пшеницы, ржи, тритикале, гречихи и др.), стрелки кукурузных початков, плодовые оболочки овса, сои, риса, лузга семян подсолнечника, свекловичный жом и т.д.

Состав некоторых видов сельскохозяйственных отходов приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав некоторых видов лигноцеллюлозного сырья [1 – 3]

Компонент	Целлюлоза	Лигнин	Пентозаны	Гексозаны	ЛГПС <sup>1</sup>	ТГПС <sup>2</sup>	Зола
Стержни кукурузных початков	31,5 – 45,0	14,5 – 18,6	32,6 – 34,8	36,7	34,0 – 38,0	32,0 – 35,4	1,1 – 1,3
Солома пшеницы	30,0 – 38,2	15,0 – 25,1	23,6 – 24,8	38,8	20,0 – 25,9	37,4	1,4 – 10,2
Солома тритикале	37,6	19,2	12,9	38,2	17,0	37,0	5,5
Солома ржи	32,0 – 38,0	22,9 – 24,5	27,7 – 31,0	–	27,7 – 28,8	40,4 – 49,3	3,1 – 4,1
Свекловичный жом	4,7	0,8 – 3,0	–	–	72,9	24,0	3,0
Багасса сахарного тростника	36,0 – 43,0	19,0 – 24,0	23,9 – 27,5	–	24,7	42,2	3,0 – 7,0
Рисовая шелуха	21,5 – 27,9	14,6 – 19,0	15,5	32,0	18,1	29,0	18,0
Лузга семян подсолнечника	33,8	28,2 – 29,1	17,2 – 18,4	28,0	19,7 – 21,9	25,1 – 28,7	2,1 – 2,4
Плодовые оболочки овса	28,9	17,2	33,6	28,9	34,7	28,6	7,7

Примечание: <sup>1</sup> – легкогидролизуемые полисахариды, <sup>2</sup> – трудногидролизуемые полисахариды

Целлюлоза, волокнистые целлюлозосодержащие полуфабрикаты и лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ) являются ценным источником сырья для получения других продуктов их глубокой переработки с высокой добавленной стоимостью, в частности, порошкообразных целлюлозных материалов, к которым относят порошок (ПЦ), микрокристаллическую (МКЦ), нанокристаллическую, микро- и нанофибрилярную целлюлозу [4, 5].

Среди способов получения ПЦ и МКЦ – механический, химический, термомеханический, осаждение целлюлозы в виде порошка из ее растворов [6] – наиболее распространенным является кислотный гидролиз целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов водными растворами минеральных кислот (соляной, серной, азотной), а также гидролиз без внесения катализаторов. В условиях кислотного гидролиза, необходимого для получения МКЦ, происходит деструкция химических связей преимущественно в аморфных участках волокон целлюлозы (а в лигноцеллюлозных материалах и гидролиз гемицеллюлоз). Среди недостатков этого способа можно выделить значительный расход реактивов на единицу продукта и, как следствие, значительный объем сточных вод.

Для повышения эффективности процесса и улучшения качества продукта разработаны различные способы обработки ЛЦМ: паровой взрыв, автогидролиз, выделение целлюлозы паровзрывной обработкой растительных отходов с последующей делигнификацией и гидролизом, химически активная экструзия, ферментативный гидролиз или его сочетание с кислотным гидролизом.

Наиболее перспективный способ – автогидролиз-взрыв, который представляет собой обработку исходного материала насыщенным паром под давлением, создаваемым паром, при температуре 170-200 °С с последующим быстрым сбросом давления до атмосферного (эффект парового взрыва). Существенным преимуществом этого способа является осуществление процесса в течение непродолжительного времени и без внесения катализаторов. К основным недостаткам можно отнести сложность оборудования и трудность контроля технологических условий для оптимизации выхода и качества получаемого продукта. В таких условиях происходит гидролиз гемицеллюлоз, часть лигнина переходит в растворимую форму, волокнистые аморфные части полимерных цепей целлюлозы гидролизуются, а кристаллические сегменты остаются в неизменном состоянии.

Конвективный способ нагрева требует значительного времени выхода на температурный режим выдерживания. Существенно интенсифицировать процесс можно применением нагрева с использованием СВЧ-энергии [7], которая обеспечивает интенсивный, равномерный и практически безынерционный нагрев в массе материала, исключает получение и применение традиционных теплоносителей и связанных с этим процессов и оборудования, а также уменьшает загрязнение атмосферного воздуха.

В качестве сырья для проведения исследований были выбраны солома тритикале и солома пшеницы как одни из наиболее распространенных отходов сельскохозяйственного производства. Паровзрывной автогидролиз (ПВАГ) предварительно измельченной до фракции 1-2 мм соломы тритикале проводили на установке (рис. 1), обеспечивающей нагрев и выдерживание влажных (гидромодуль 1: 5) образцов под давлением 1,65-2,1 МПа в атмосфере диоксида углерода, азота и водяного пара в течение 3-10 мин с последующим мгновенным сбросом давления (1-2 с) до атмосферного при различных параметрах выдерживания:

- 1) СВЧ-нагрев до 145-150 °С; давление 1,00-1,05 МПа в атмосфере CO<sub>2</sub>, продолжительность 1,5-3,5 мин;
- 2) конвективный нагрев до 195-215 °С; давление 1,60-1,80 МПа в атмосфере CO<sub>2</sub>, продолжительность 6 мин;
- 3) нагрев водяным паром до 180-195 °С; давление 1,65-2,10 МПа, продолжительность 10 мин.

Полученные продукты отфильтровывали, высушивали и определяли влажность, содержание α-целлюлозы и лигнина, насыпную плотность и степень полимеризации.

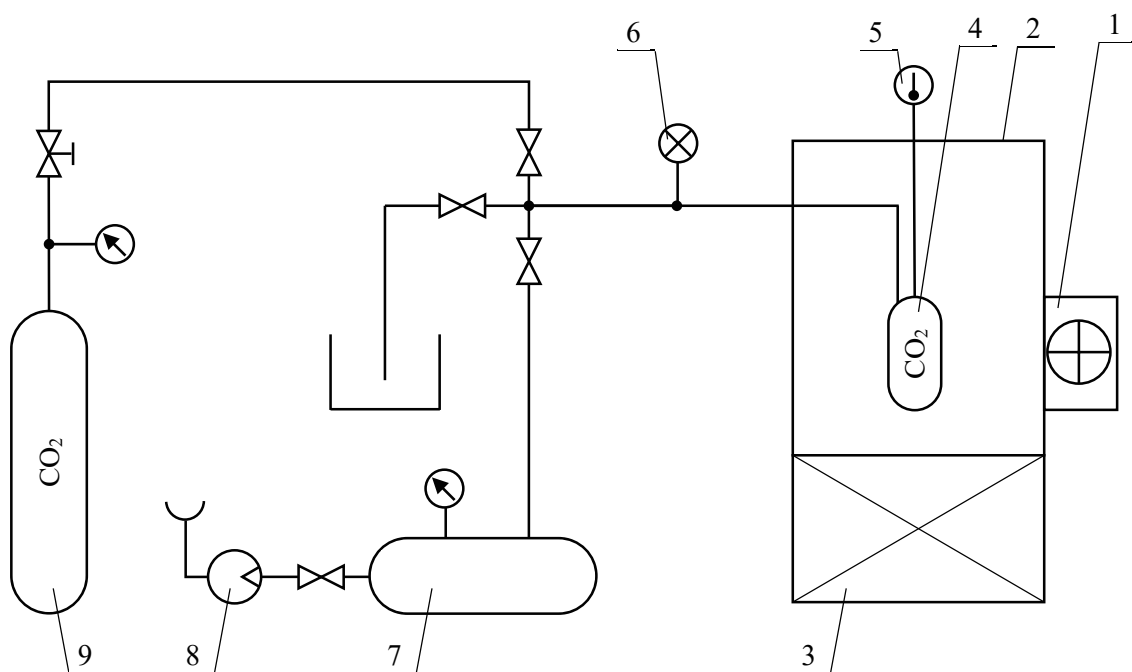


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки для ПВАГ:  
 1 – магнетрон, 2 – защитный экран, 3 – управление магнетроном,  
 4 – капсула-реактор, 5 – датчик температуры, 6 – мановакууметр,  
 7 – вакуумный ресивер, 8 – вакуумный насос, 9 – баллон с газом

Характеристика полученных из соломы тритикале методом ПВАГ продуктов при различных режимах процесса (рис. 2) соответствуют требованиям, предъявляемым к технической МКЦ и порошковой целлюлозе.

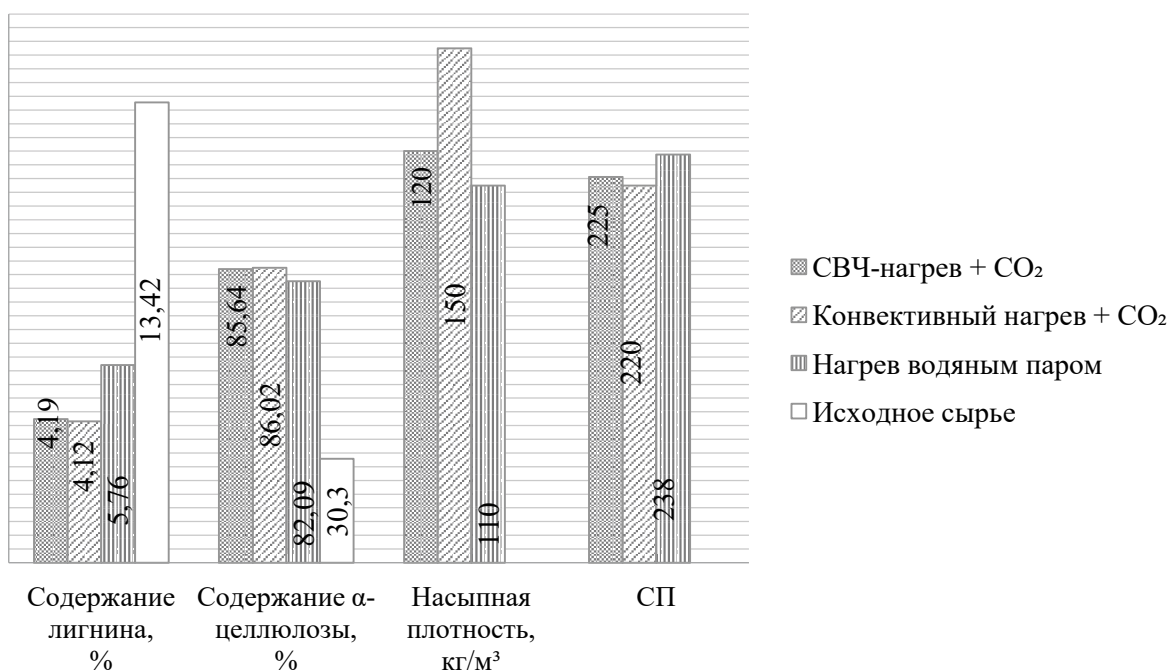


Рисунок 2 – Основные характеристики МКЦ, полученной из соломы тритикале при различных режимах автогидролиза-взрыва

Порошковый продукт, полученный с помощью физического воздействия (безреактивного парового взрыва), имеет неоднородную структуру и содержит значительное количество карбоксильных групп. Для улучшения характеристик получаемого продукта проводили предварительную обработку соломы тритикале отбеливающими агентами (10 %-ными растворами щелочей) в течение 30 мин перед загрузкой в реактор. Полученные результаты (табл. 2) показали, что применение СВЧ-нагрева при ПВАГ позволяет значительно интенсифицировать процесс, а также увеличить выход целевых продуктов за счет сокращения времени нагрева и, как следствие, сокращения количества образующихся продуктов вторичных превращений моносахаридов [8].

Таблица 2 – Результаты обработки соломы тритикале методом ПВАГ

№	Условия обработки:					Содержание лигнина, %	Содержание целлюлозы, %	Выход в пересчете на целлюлозу, %
	реагент	тип нагрева	t, °C	P, МПа	$\tau^*$ , мин			
0	исходный материал					19,34	54,28	100
1	КОН	конвективный	195	1,60	60+6	4,12	86,02	79
2	КОН		210	1,6	60+6	5,37	85,39	74
3	NaOH		215	1,85	60+6	5,75	85,28	72
4	КОН	СВЧ-нагрев	150	0,5	6	5,84	85,15	78
5	КОН		150	0,3	17,5	5,67	85,21	75
6	КОН		145	1,05	3,5	4,19	85,64	88
7	КОН		150	1,0	1,5	5,22	85,42	83

Примечание: \* 60 мин – время выхода на режим, т. е. нагрев до температуры выдержки; для СВЧ-нагрева время выхода на режим составляло от 5 до 10 мин.

Для определения оптимального алгоритма обработки проводили обработку соломы пшеницы с различной последовательностью и различными реагентами для проведения процесса при одинаковом режиме. Определены выход продуктов и их компонентный состав (табл. 3).

Таблица 3 – Результаты обработки соломы пшеницы методом ПВАГ с СВЧ-нагревом

№	Условия предварительной обработки	Режим обработки	Содержание, % от массы а.с.с.				Выход в пересчете на целлюлозу, %
			лигнина	ЛГП С	ТГП С	целлюлозы	
0	Исходный образец		19,3	22,76	38,56	31,17	100
8	4 %-ный КОН <sup>1</sup>	t = 170°C	9,72	18,54	27,63	84,10	88
9	4 %-ная H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>1</sup>	p=1,0	4,74	21,17	31,12	88,17	92
10	4 %-ная H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>2</sup>	МПа	9,50	21,65	31,41	86,65	84
11	4 %-ная H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>3</sup>	$\tau = 7$ мин	9,68	21,44	31,25	84,15	85

Примечание: <sup>1</sup> – реагент добавлен непосредственно в реактор перед проведением ПВАГ; <sup>2</sup> – предварительная обработка H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с выдержкой 30 мин и загрузкой в реактор для ПВАГ без промывки; <sup>3</sup> – предварительная обработка H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с выдержкой 30 мин и последующей промывкой перед ПВАГ.

По выходу готового продукта, содержанию в нем целлюлозы и лигнина наилучшие результаты получены в образцах №1, 6 и 9. Для этих образцов были определены степень полимеризации, насыпная плотность и зольность (табл. 4).

Таблица 4 – Показатели качества образцов порошковой целлюлозы

№	Выход, %	Содержание лигнина, % <sub>мас.</sub>	Содержание, целлюлозы, %	Степень полимеризации	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Содержание золы, % <sub>мас.</sub>
1	89	4,12	86,02	220	150	1,43
6	88	4,19	85,64	225	120	1,47
8	92	4,74	88,17	216	120	1,45

Таким образом, применение ПВАГ с использованием СВЧ-нагрева для получения порошковых целлюлозных продуктов из растительного сырья позволяет уменьшить вредное воздействие на окружающую среду за счет снижения удельного расхода реактивов и уменьшения количества кислых сточных вод по сравнению с традиционно проводимым гидролизом. СВЧ-обработка позволяет значительно интенсифицировать процесс ПВАГ и сократить энергозатраты. Предварительная обработка сырья отбеливающими реагентами (раствор щелочи или перекиси водорода) обеспечивает наибольший выход продукта с удовлетворительными физико-химическими показателями.

### Список литературы

1. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 496 с.
2. Аликаев В. А., Петухова А. В. Справочник по контролю кормления и содержания животных. – М: Колос, 1982. – 436 с.
3. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – Ч. II / С. Н. Васильев [и др.]; под общ. ред. В. А. Столярова. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2007. – 1142 с.
4. Miller J. Nanocellulose producers, products and applications: a guide for end users. – TAPPI, 2017. – 160 pp.
5. Miller J. Nanocellulose challenges and opportunities: end users perspectives. TAPPI, 2018. 75 pp.
6. Сеницын А. П., Сеницына О. А. Биоконверсия возобновляемой растительной биомассы на примере биотоплива второго поколения: сырьё, предобработка, ферменты, процессы, экономика // Успехи биологической химии. – Т. 61. – 2021. – С. 347-414.
7. Preparation of microcrystalline cellulose from rice straw under microwave irradiation / Fan Guo-Zhi, Wang Yue-Xin, Song Guang-Sen, Yan Jun-Tao, Li Jian-Fen // J. Appl. Polym. Sci. 2017. – № 22. – P. 134.
8. Патент РБ ВУ 23738 МПК D 21C 1/06 D 21C 3/22 Способ получения микрокристаллической целлюлозы / В. С. Болтовский, А. М. Залуцкая, Л. А. Сергеенко, Н. М. Горбачев, Д. С. Макаренко; УО БГТУ. Заявлено 16.12.2020; опублик. 30.06.2022. – 4 с.

### OBTAIING OF POWDERED CELLULOSE FROM PLANT AGRICULTURAL PRODUCTION RESIDUE BY STEAM EXPLOSION WITH MICROWAVE RADIATION HEATING

L. A. Sergeyenko<sup>1\*</sup>, V. S. Boltovsky<sup>1</sup>, N. M. Gorbachev<sup>2</sup>, D. S. Makarenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belorussian State Technological University, Minsk

<sup>2</sup>A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

\*E-mail: kanapelka.lidziya@gmail.com

*Abstract.* Steam explosion of triticale straw (pressure 1,65 – 2,1 MPa, temperature 180 – 195 °C, time of processing 3 – 10 min) in nitrogen or carbon dioxide environment allowed to

obtaining powdered cellulose with high  $\alpha$ -cellulose content and low lignin content. Such treatment ensured hydrolysis of hemicelluloses and obtaining soluble lignin that was removed using solution of sodium hydroxide or hydrogen peroxide (4%<sub>mas.</sub>). Application of microwave heating instead of convective heating substantially intensified the process and decreased secondary reactions of reducing substances that can be explained by declining of the time to reach the treatment temperature. The properties of obtained product were defined.

*Keywords: lignocellulosic material, steam explosion autohydrolysis, microwave radiation, powdered cellulose.*

## References

1. Khol'kin, Iu. I. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv* [Hydrolysis production technology], Moscow, Lesnaia promyshlennost', 1989. – 496 p. (In Russian).
2. Alikeev V. A., Petukhova A. V. *Spravochnik po kontroliu kormleniia i sodержaniia zhivotnykh* [Animal Feeding and Management Handbook]. Moscow, Kolos, 1982. – 436 p. (In Russian).
3. Vasil'ev S. N. *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa. Syr'e i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshchestv. Ch.II.* [New handbook of chemist and technologist. Raw materials and industrial products and inorganic substances. Part II.] 2nd ed. Ed. V. A., Stoliarov. SPb.: ANO NPO «Professional», 2007. – 1142 p. (In Russian).
4. Miller J. *Nanocellulose Producers, Products and Applications: A Guide for End Users.* Atlanta, TAPPI Press, 2017. – 160 p.
5. Miller J. *Nanocellulose Challenges and Opportunities: End Users Perspectives.* Atlanta, TAPPI Press, 2018. – 75 p.
6. Sinicyn A. P., Sinicya O. A. *Biokonversiya vozobnovlyaemoj rastitel'noj biomassy na primere biotopliva vtorigo pokoleniya: syr'yo, predobrabotka, fermenty, processy, ekonomika* [Bioconversion of renewable plant biomass using the example of second generation biofuels: raw materials, pre-treatment, enzymes, processes, economics]. *Uspekhi biologicheskoi himii* [Advances in biological chemistry], 2021, vol. 61. P. 347-414. (In Russian).
7. Preparation of microcrystalline cellulose from rice straw under microwave irradiation / Fan Guo-Zhi, Wang Yue-Xin, Song Guang-Sen, Yan Jun-Tao, Li Jian-Fen // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017. № 22. – P. 134.
8. Boltovskij V. S., Zaluckaya A. M., Sergeenko L. A., Gorbachev N. M., Makarenko D. S. *Sposob polucheniya mikrokristallicheskoj cellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RB no. BY 23738, 2022. (In Russian)