

УДК 661.728.8:634.511:634.21

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ НЕДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ И ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© Д.А. Елатонцев^{1*}, Е.В. Иванюк²

¹ Днепропетровский государственный технический университет,
ул. Днепропетровская, 2, Каменское, 51918 (Украина),
e-mail: ya.nah2015@yandex.com

² Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского,
пр. Победы, 37, Киев, 03056 (Украина)

Изучено влияние пероксидно-аммиачного, щелочного, азотнокислотного, органосольвентного и «aqueous ammonia soaking» (AAS) способов делигнификации на степень удаления лигнина из недревесных лигноцеллюлозных отходов: скорлупы грецкого ореха *Juglans Regia* L. и косточек абрикоса *Prunus Armeniaca* L. Показано, что максимальная степень делигнификации (94%) достигается при обработке сырья 42 мас% HNO₃ и 20 мас% NaOH; минимальная – при пероксидно-аммиачной обработке (80%). Установлено, что наибольшая площадь удельной поверхности (202 м²/г) обеспечивается в результате применения 42 мас% HNO₃, а максимальное йодное число (32 мг/г) – при использовании 25 мас% NH₄OH. Делигнификация существенно увеличивает удельную поверхность (с 5 м²·г⁻¹ до 120–200 м²·г⁻¹) и йодное число (с 6.35 мг·г⁻¹ до 25–32 мг·г⁻¹) биомассы, однако при этом на 45–55% снижается обменная емкость материала. Полученные целлюлозные полупродукты, обладающие хорошими физико-химическими характеристиками, могут быть использованы для дальнейшего получения доступных сорбентов или ионообменных материалов. В соответствии с принципами «зеленой химии» отработанные растворы делигнификации по способам AAS и азотнокислотному предлагается утилизировать с получением жидких азотных удобрений.

Ключевые слова: лигнин, целлюлоза, предобработка, удельная поверхность, объем пор, недревесная биомасса.

Введение

С каждым годом возрастает актуальность перехода на нетрадиционные виды сырья для производства целлюлозы и других ценных материалов на ее основе [1]. Наибольший интерес в этом направлении представляют древесная (отходы деревообработки и т.п.), а также недревесная (различные отходы агропромышленного комплекса) биомасса [2]. Скорлупа грецкого ореха и, в меньшей степени, абрикосовые косточки, традиционно рассматриваться как сырье для производства высококачественных активных углей [3], однако вопросам делигнификации недревесного лигноцеллюлозного сырья посвящено очень малое число работ.

Разнообразие способов делигнификации недревесной биомассы постоянно расширяется, на смену устаревшим сульфатному и сульфитному способам приходят новые, более экологически приемлемые: органосольвентный, гидротропный и пр. [4]. Однако все они наряду с преимуществами имеют и недостатки, поэтому наиболее рациональный метод обработки каждого типа сырья подбирают экспериментальным путем.

Условием эффективной переработки недревесной биомассы в материал, обладающий сорбционными и/или ионообменными свойствами, является удаление ароматической составляющей (лигнина) и освобождение углеводной составляющей (холоцеллюлозы), из которой в дальнейшем выделяют целлюлозу в чистом виде. Последнюю подвергают различным химическим модификациям для получения современных высокоэффективных биоразлагаемых продуктов [5]. Активно развивается другое направление утилизации недревесной биомассы – производство биотоплив [6].

Елатонцев Дмитрий Александрович – кандидат технических наук, старший преподаватель,
e-mail: ya.nah2015@yandex.com

Иванюк Елена Владимировна – кандидат технических наук, доцент, e-mail: olenaiwanyuk@ukr.net

* Автор, с которым следует вести переписку.

Перикарпий плодов промышленных культур (ореха, абрикоса, сливы, персика и т.п.) содержит определенное количество поверхностных групп ($-\text{COOH}$; $-\text{CONH}_2$; $-\text{OH}$), которые определяют его сорбционные и ионообменные свойства [7]. Путем соответствующей химической обработки этого сырья можно достичь характеристик, сопоставимых с промышленными марками сорбентов (смола КУ-2, активные угли и т.д.), которые являются весьма дорогостоящими [8]. Это обеспечит промышленность доступным и возобновляемым источником сырья для производства дешевых аналогов этих дефицитных материалов.

Содержание лигнина в абрикосовых косточках в среднем составляет 23.4–51.4%, в ореховой скорлупе – 33.3–52.3%, а содержание целлюлозы – 33.6–39.75% и 25.6–34.5% соответственно [9]. Специфика структурного строения данного вида биомассы позволяет добиться отличных эксплуатационных характеристик ионитов и сорбентов, получаемых на его основе при фосфорилировании или иной модификации [10].

Представляет интерес механохимический способ модификации ореховой скорлупы и фруктовых косточек с одновременной делигнификацией сырья, в результате которого получают сорбент «Фолиоокс» [11]. Данный сорбент с успехом применялся для дезактивации жидких радиоактивных отходов. Известны работы по применению для сорбционного извлечения урана, америция, плутония, технеция и тория фосфорилированного лигнина, который содержит 16.5 мас% фосфора [12].

Будучи отходом масличного производства, скорлупа ореха и фруктовые косточки являются крупнотоннажным отходом пищевой промышленности Украины (в стране ежегодно образуется 100–120 тыс. т этих отходов). Утилизация данного сырья с получением товарной продукции на сегодняшний день весьма актуальна.

Цель исследования – изучение влияния различных способов делигнификации на степень удаления лигнина и физико-химические характеристики недревесного сырья, для определения способа получения полупродукта, наиболее подходящего для дальнейшей переработки в адсорбционные и ионообменные материалы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья в данной работе использовали распространенные агропромышленные отходы – смесь скорлупы грецкого ореха *Juglans Regia* L. и освобожденные от ядер косточки абрикоса *Prunus Armeniaca* L., предоставленные ООО «Одесский маслоэкстракционный завод». Представительная проба сырья массой 10 кг отобрана методом квартования. Компонентный состав недревесного сырья анализировали методами, приведенными в [13]. Содержание лигнина определяли по методу Комарова; содержание целлюлозы – по методу Кюршнера; содержание гемицеллюлоз определяли посредством обработки раствором NaOH (18 мас%) [13].

Нелетучая зола определена озолением образцов при температуре 800 ± 20 °C [13]. Определение йодного числа выполняли по стандартной методике [14], полная статическая обменная емкость (ПСОЕ) образцов определена по стандартной методике [15].

Определение площади удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ проводили по адсорбции метиленового синего (МС) при 25 °C в диапазоне исходных концентраций от 10 до 1000 мг·дм⁻³ [16]. Навеска материала – 0.20 г, объем раствора – 25 см³. Исходную и равновесную концентрации МС определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 664 нм на «КФК-2».

Адсорбционную емкость (a , мг·г⁻¹) материалов по МС определяли по формуле

$$a = [(C_0 - C_p) \cdot V] / m,$$

где C_0 , C_p – концентрация красителя в исходном и равновесном растворах соответственно, мг·дм⁻³; V – объем раствора, дм³; m – навеска материала, г.

ИК-спектры исходного и делигнифицированного сырья снимали на спектрометре ФСМ 1202 в их смеси с KBr (5 мг/150 мг иммерсионной среды) в области частот 400–4000 см⁻¹.

Делигнификацию недревесных лигноцеллюлозных отходов пероксидом водорода в водно-аммиачной среде, азотной кислотой и перуксусной кислотой выполняли по методикам, использовавшимся ранее другими авторами для делигнификации древесного сырья [17–19].

При делигнификации концентрированными растворами NaOH (20 мас%) и NH₄OH (25 мас%) высушенные при 103 ± 2 °C до постоянной массы лигноцеллюлозные отходы предварительно измельчали до размера 1–2 мм. Пробу массой 100 г и раствор щелочи при гидромодуле 1 : 2.5 помещали в колбу Эрленмейера с притертой крышкой. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при температуре 25 ± 2 °C. Затем

смесь фильтровали через предварительно высушенный и взвешенный стеклянный фильтр (160 пор). Твердую фазу на фильтре промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по смешанному индикатору (ГОСТ 4919.1) и высушивали до постоянной массы при 103 ± 2 °С.

Делигнификация разбавленным раствором NaOH (5 мас%) производилась при том же гидромодуле и продолжительности обработки. Процесс проводили в термостате в изотермических условиях при 85 °С в круглодонной колбе с обратным холодильником при нагревании на водяной бане и периодическом перемешивании содержимого колбы каждые 15 мин.

Удельный расход реагентов при делигнификации по отношению к абсолютно сухому сырью приведен в таблице 1.

Выход продукта (%) рассчитывали как отношение продукта после делигнификации к массе исходной пробы. Степень делигнификации (%) рассчитывали как отношение убыли массовой доли лигнина после делигнификации к исходному содержанию лигнина в сырье. Обе величины определяли в высушенных до постоянной массы пробах (в абсолютно сухом продукте). Все использованные химические реактивы имели степень чистоты не ниже ч.д.а.

Обсуждение результатов

Химический состав образца промышленных отходов представлен следующими компонентами, мас. дол., %: целлюлоза – 35, лигнин – 26.6, гемицеллюлоза – 20.5, влажность – 12.8, нелетучая зола – 6. Содержание целлюлозы согласуется с полученными ранее данными для аналогичного сырья [9], содержание гемицеллюлозы оказалось ниже полученных ранее результатов других авторов [20]. Это повышает ценность сырья при его дальнейшей переработке в сорбционные материалы. Влажность и зольность сырья находится в пределах средних значений для недревесной биомассы. В силу сравнительно низкого содержания лигнина и гемицеллюлозы данный тип отходов является перспективным для переработки в промышленные продукты.

Для делигнификации промышленных недревесных отходов наряду с известными (с использованием концентрированной азотной кислоты, щелочная обработка с использованием растворов NaOH) были апробированы перспективные экологичные способы удаления лигнина из растительных тканей: органосольвентный (применение перуксусной кислоты), пероксидно-аммиачный (водный раствор аммиака и пероксида водорода) и обработка 25 мас% раствором аммиака (Aqueous ammonia soaking – AAS). Экспериментальные результаты делигнификации приведены в таблице 2.

Физико-химические свойства и сорбционные характеристики полупродуктов, полученных в результате делигнификации, представлены в таблице 3.

Вероятно, щелочная обработка сырья вызывает деацетилирование, в результате которого уменьшается количество поверхностных ионообменных групп, что приводит к закономерному уменьшению ПСОЕ от 3.6 ммоль/см³ до 0.96 ммоль/см³. Применительно к исследуемому сырью использование NaOH вызывает набухание биомассы, что приводит к увеличению удельной поверхности и расщеплению структурных связей между лигнином и углеводным комплексом сырья [13]. Как следует из таблицы 2, обработка с использованием концентрированного NaOH увеличивает степень делигнификации до 94% и выход продукта до 93%, влажность материала по сравнению с начальной практически не изменяется.

Перуксусная (надуксусная) кислота CH_3COOOH , имеющая высокий окислительный потенциал, характеризуется высоким делигнифицирующим действием по отношению ко многим видам биомассы. Так же, как и концентрированная уксусная, перуксусная кислота вызывает гидролитическое расщепление α - и β -эфирных связей, что приводит к выделению лигнина. Применение CH_3COOOH делает возможным проведение процесса делигнификации уже при комнатной температуре (CH_3COOOH расщепляет лигнин при температурах порядка 160–185 °С) [19]. В результате обработки сырья перуксусной кислотой была достигнута высокая степень делигнификации – 90.9% при максимальном выходе продукта 99.9%, с минимальной влажностью 4.5%. Однако отработанный варочный раствор содержит органические вещества, в основном низкомолекулярные фрагменты лигнина, смолы, жиры, воски, уксусную кислоту и воду. Основные активные реагенты – CH_3COOOH и H_2O_2 , расходуемые в процессе варки, не подлежат регенерации, что генерирует жидкие не утилизируемые отходы и снижает целесообразность метода.

Таблица 1. Расход реагентов на делигнификацию

Метод делигнификации	Применяемые реагенты	Расход, г/г
Щелочная обработка	NaOH (5 мас%)	0.14
Щелочная обработка	NaOH (20 мас%)	0.57
Азотнокислотный [18]	HNO ₃ (42 мас%)	2.17
Органосольвентный [19]	CH ₃ COOH (16 мас%)	0.40
Пероксидно-аммиачный [17]	NH ₃ (10 мас%); H ₂ O ₂ (3 мас%)	NH ₃ – 2.29; H ₂ O ₂ – 0.69
AAS	NH ₄ OH (25 мас%)	0.72

Таблица 2. Химический состав сырья после делигнификации

Метод делигнификации	Содержание лигнина*, %	Степень делигнификации*, %	Влажность, %	Выход продукта*, %
Щелочная обработка (5% NaOH)	3.5	86.8	14.33	82.27
Щелочная обработка (20% NaOH)	1.7	93.6	11.83	92.86
Азотнокислотный	1.7	93.6	13.41	85.72
Органосольвентный	2.4	90.9	4.54	99.90
Пероксидно-аммиачный	5.3	80.1	8.54	85.81
AAS	4.0	85.0	10.09	91.67

* – от массы абсолютно сухого сырья или продукта делигнификации.

Таблица 3. Физико-химические характеристики полупродуктов после делигнификации

Метод делигнификации	Объем пор, %		$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	Йодное число, мг/г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	ПСОЕ, ммоль/см ³
	по воде	по ацетону				
Щелочная обработка (5% NaOH)	12.1	16.5	1.30	25.4	6.67	1.91
Щелочная обработка (20% NaOH)	16.2	38.9	1.56	6.55	21.2	0.96
Азотнокислотный	6.22	24.9	1.29	25.4	202	1.56
Органосольвентный	4.68	13.4	1.39	12.7	11.9	3.58
Пероксидно-аммиачный	10.6	12.8	1.33	12.7	122	1.64
AAS	10.1	14.4	1.38	31.7	110	2.11

Исходное сырье: объем пор, %: по воде 4.32, по ацетону 4.36; $\rho_{\text{ист}}$ 1.54 г/см³; йодное число 6.35 мг/г; $S_{\text{уд}}$ 5.16 м²/г; ПСОЕ 3.6 ммоль/см³.

Известно, что в процессе пероксидно-аммиачной делигнификации древесного сырья происходит электрофильное замещение и расщепление арил-алкильных связей между лигнином, целлюлозой и гемицеллюлозами. H₂O₂ свободно диффундирует в структуру сырья и, следовательно, не требует повышения давления и температуры процесса [17]. Степень делигнификации недревесных отходов и выход продукта в таких условиях сравнительно невысокие – 80.1 и 85.8% соответственно. Вероятно, это связано с более высокой плотностью исследуемого сырья по сравнению с древесиной. Низкое содержание NH₃ в отработанных растворах затрудняет их утилизацию.

Проведенная в работе обработка концентрированным раствором NH₄OH представляется эффективным методом удаления лигнина из сырья. В результате обеспечивается 91.7% выход продукта с влажностью 10%, содержание лигнина в котором составляет менее 4%. Отработанный лигнинсодержащий раствор может использоваться для переработки в жидкие азотные удобрения, поскольку содержание общего азота в нем составляет 10–15%, pH=8–10. Недостаток данного метода делигнификации – необходимость абсорбции NH₃ из газовой фазы, однако продукты абсорбции легко трансформируются в жидкие удобрения при использовании в качестве абсорбента раствора HNO₃.

Ранее было установлено, что азотнокислотный гидролиз древесного сырья приводит к разрушению структуры лигнина, растворению гемицеллюлоз и частично способствует разложению целлюлозы до простых сахаров [18]. Этот метод можно рассматривать как эффективный способ делигнификации недревесной биомассы. Как следует из таблицы 2, при этом обеспечивается максимальная степень делигнификации 93.6%. Отработанный лигнинсодержащий раствор также может использоваться как сырье для получения жидких азотных удобрений, поскольку он содержит избыточную азотную кислоту в количестве 5–10% в пересчете на азот. Выделения вредных оксидов азота в процессе делигнификации можно избежать за счет добавления в реакционную смесь необходимого количества карбамида. При гидролизе до аммиака CO(NH₂)₂ увеличивает pH реакционной смеси и преобразует оксиды азота в нелетучие азотнокислые соединения.

Как следует из таблицы 3, в результате щелочной обработки существенно возрастает объем пор, доступных для воды и органических веществ. Делигнификация разбавленным раствором NaOH при 85 °С увеличивает йодное число с 6.35 мг/г до 25.4 мг/г, в то время как обработка концентрированным раствором NaOH при комнатной температуре увеличивает данный показатель незначительно (на 3%). Видимо, решающую роль здесь играет температура взаимодействия с биополимером. Концентрированный NaOH увеличивает удельную поверхность почти в 4 раза, в то время как 5 мас% NaOH – только на 30%.

Органосольвентная делигнификация увеличивает йодное число, $S_{уд}$ и объем пор, доступных для органических веществ, примерно в 2 раза, однако объем пор, доступных для воды, возрастает только на 8%.

Наиболее приемлемое улучшение характеристик полупродукта было достигнуто в результате азотно-кислотной, пероксидно-аммиачной и AAS-обработки. Использование HNO_3 существенно увеличивает $S_{уд}$ сырья с 5 до 200 м²/г, кроме того, возрастает объем пор, доступных для органических веществ. В целом это свидетельствует, что в результате азотнокислотной делигнификации сырье приобретает необходимые характеристики для синтеза адсорбентов.

Как известно, йодное число отражает ту часть поверхности, которую составляют микропоры, поэтому оно часто используется для оценки микропористой структуры углеродных материалов [22]. По значению адсорбции красителя МС из жидкой фазы можно рассчитать приблизительную площадь удельной поверхности материала [23]. Использование МС позволяет оценить степень мезопористости поверхности продуктов делигнификации. Адсорбционная емкость по МС делигнифицированных образцов значительно возрастает, по сравнению с исходным сырьем (рис. 1).

Максимальная $S_{уд}$ зафиксирована после азотнокислотной делигнификации, при этом также наблюдалось значительное увеличение йодного числа – до 25.4 мг/г. Однако максимальная удельная поверхность не обязательно означает наибольшую ПСОЕ (табл. 3). Вероятнее всего, это зависит от количества поверхностных групп, оставшихся в материале после делигнификации.

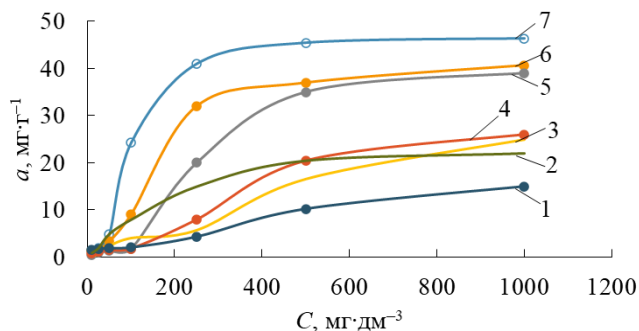
Применение аммиака для делигнификации приводит к равномерному улучшению всех характеристик сырья. Следует отметить, что отработанный раствор после применения 25 мас% NH_4OH содержит 11–15% аммиака и может быть использован для производства жидких удобрений после нейтрализации избыточной щелочности. В случае применения остальных способов обработки маточные растворы являются источником загрязнения окружающей среды.

При обработке 20 мас% NaOH плотность полупродукта несущественно увеличивается по сравнению с исходным сырьем. В то же время обработка другими указанными в таблице 3 методами приводит к снижению плотности на 56–85%. Это коррелируется с увеличением йодного числа (микропористости) и $S_{уд}$ (мезопористости) при делигнификации.

Результаты ИК-спектроскопии сырья и продуктов делигнификации наведены на рисунке 2.

Результаты ИК-исследования исходного сырья (1) и делигнифицированных образцов (2–6) показывают, что каждый из исследованных методов обработки приводит к значительному снижению содержания лигнина. На это указывает практически полное исчезновение полос при 1330 см⁻¹ и существенное уменьшение их при 1500 см⁻¹, которые относятся к характерным колебаниям лигнина: деформационным С–Н и С–О, а также ароматического скелета соответственно. В то же время содержание целлюлозы в делигнифицированных образцах остается практически неизменным. Об этом можно судить по сохранению интенсивных полос в диапазоне 3400 см⁻¹ и 1030 см⁻¹, характерных для целлюлозы. Первые отвечают колебаниям спиртовым гидроксилам О–Н, вторые – связи С–О–С [24].

Рис. 1. Изотермы адсорбции МС полупродуктами, полученными в результате применения различных способов делигнификации: 1 – исходное сырье; 2 – щелочная обработка (5% NaOH); 3 – органосольвентный; 4 – щелочная обработка (20% NaOH); 5 – AAS; 6 – пероксидно-аммиачный; 7 – азотнокислотный



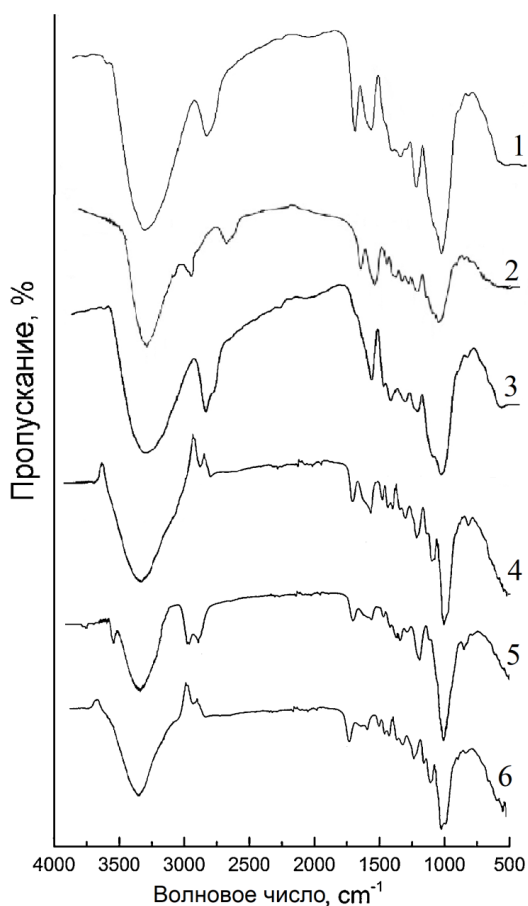


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – исходное сырье; 2 – щелочная обработка (20% NaOH); 3 – органосольвентный; 4 – AAS; 5 – пероксидно-аммиачный; 6 – азотнокислотный

ммоль/см³, а также увеличенную пористость (10% по воде и 14% по ацетону). Физико-химические характеристики полученных в результате AAS обработки можно считать вполне приемлемыми, учитывая, что ПСОЕ материала в данном случае составляет 70–90% от емкости промышленных ионитов КУ-2-8, КУ-2-20, в то время как цена предлагаемого полупродукта составляет всего 5–10% стоимости указанных аналогов.

Образованный в процессе делигнификации отработанный раствор можно рассматривать как источник азота при дальнейшей утилизации его в производстве жидких удобрений.

В результате делигнификации получены полупродукты, подходящие для дальнейшего преобразования в сорбционные и ионообменные материалы. Данный вопрос будет проработан в ходе дальнейших исследований.

Выводы

Делигнификация существенно увеличивает удельную поверхность (с 5 м²/г до 120–200 м²/г) и йодное число (с 6.35 мг/г до 25–32 мг/г) биомассы, однако при этом на 45–55% снижается обменная емкость материала. Полученные целлюлозные полупродукты, обладающие необходимыми физико-химическими характеристиками, могут быть использованы для дальнейшего синтеза доступных сорбентов или ионообменных материалов.

Наиболее эффективным способом делигнификации скорлупы грецких орехов и абрикосовых косточек являются способ AAS. При использовании данного способа обеспечивается высокий (91.7%) выход продукта, степень делигнификации составляет 85%. Отработанные растворы предлагается утилизировать с получением жидких азотных удобрений.

Спектры делигнифицированных образцов, полученных в результате применения 5% NaOH и 20% NaOH, отличались крайне незначительно, поэтому на рисунке 1 приведен только последний.

Таким образом, при использовании всех способов делигнификации, кроме органосольвентного, ПСОЕ материала снижается. Вероятно, это связано с удалением ароматической составляющей – лигнина, функциональные группы которого (карбокислые, карбонильные, гидроксильные) обуславливают способность сырья к катионообмену. Органосольвентную делигнификацию следует считать наиболее щадящей по отношению к данному типу сырья, поскольку она обеспечивает максимальный выход полупродукта 99.9% и минимальное снижение ПСОЕ за счет замещения части поверхностных групп сырья карбокислыми группами уксусной кислоты. Однако полученный полупродукт мало пригоден для последующего производства сорбентов, поскольку имеет малую удельную поверхность (12 м²/г) и относительно низкое йодное число (12.7 мг/г). По мнению некоторых исследователей, такой обработки вполне достаточно для получения эффективных лигноцеллюлозных сорбентов [24].

Наиболее целесообразной следует считать обработку сырья способом AAS, что обеспечивает степень делигнификации, равную 85%, при выходе продукта 92%. Полученный полупродукт имеет плотность 1.4 г/см³, наибольшее количество микропор, характеризуемое йодным числом 32 мг/г, развитую удельную поверхность 110 м²/г, ПСОЕ, равную 2.1

Список литературы

1. Li W., Amos K., Li M., Pu Y., Debolt S., Ragauskas A.J., Shi J. Fractionation and characterization of lignin streams from unique high-lignin content endocarp feedstocks // *Biotechnol. Biofuels*. 2018. Vol. 11. Pp. 304-318. DOI: 10.1186/s13068-018-1305-7.
2. Hassan S.S., Williams G.A., Jaiswal A.K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass // *Biores. Tech*. 2018. Vol. 262. Pp. 310–318. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.04.099.
3. Ripu D.K., Kadirvelu K., Kannan G.K. Walnut shells: food processing waste from western Himalayan state of Himachal Pradesh as an excellent source for production of activated carbon with highly acidic surface // *Int. J. Environ. Waste Manag*. 2019. Vol. 23. Pp. 274–299. DOI: 10.1504/IJEW.2019.10019833.
4. Kumar A.K., Sharma S. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review // *Bioresour. Bioprocess*. 2017. Vol. 4. Pp. 7–26. DOI: 10.1186/s40643-017-0137-9.
5. Kucharska K., Rybarczyk P., Hołowacz I., Łukajtis R., Glinka M., Kamiński M. Pretreatment of Lignocellulosic Materials as Substrates for Fermentation Processes // *Molecules*. 2018. Vol. 23. Pp. 2937–2969. DOI: 10.3390/molecules23112937.
6. Arenas-Cárdenas P., López-López A., Moeller-Chávez G.E., Leon-Becerril E. Current Pretreatments of Lignocellulosic Residues in the Production of Bioethanol // *Waste. Biomass. Valor*. 2017. Vol. 8. Pp. 161–181. DOI: 10.1007/s12649-016-9559-4.
7. Ramrakhiani L., Ghosh S., Majumdar S. Surface Modification of Naturally Available Biomass for Enhancement of Heavy Metal Removal Efficiency, Upscaling Prospects, and Management Aspects of Spent Biosorbents: A Review // *Appl. Biochem. Biotechnol*. 2016. Vol. 180. Pp. 41–78. DOI: 10.1007/s12010-016-2083-y.
8. Xie R., Jin Y., Chen Y., Jiang W. The importance of surface functional groups in the adsorption of copper onto walnut shell derived activated carbon // *Water Sci. Technol*. 2017. Vol. 76. Pp. 3022–3034. DOI: 10.2166/wst.2017.471.
9. Corbett D.B., Kohan N., Machado G., Jing C., Nagardeolekar A., Bujanovic B.M. Chemical composition of apricot pit shells and effect of hot-water extraction // *Energies*. 2015. Vol. 8. Pp. 9640–9654. DOI: 10.3390/en8099640.
10. Багрецов В.Ф., Чистяков А.Д., Петрова Е.А. Применение фосфатцеллюлозы для очистки конденсата от микропримесей радиоактивных элементов // *Атомная энергия*. 1969. Т. 26. №5. С. 469–471. DOI: 10.1007/bf01174116.
11. Андронов О.Б., Криницын А.П., Стрихарь О.Л. Очистка локальных скоплений жидких радиоактивных отходов объекта «Укрытие» от трансурановых элементов // *Радиохимия*. 2002. Т. 44. №6. С. 553–557. DOI: 10.1023/a:1022344813163.
12. Быков Г.Л., Ершов Б.Г. Сорбент на основе фосфорилированного лигнина // *Журн. прикл. химии*. 2010. Т. 83. №2. С. 317–320. DOI: 10.1134/s1070427210020254.
13. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
14. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
15. Hegyesi N., Vada R.T., Pukánszky B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge // *Appl. Clay Sci*. 2017. Vol. 146. Pp. 50–55. DOI: 10.1016/j.clay.2017.05.007.
16. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
17. Ефанов М.В., Аверин Р.Ю. Пероксидно-аммиачная делигнификация древесины сосны // *Химия природ. соединений*. 2004. Т. 2. С. 148–150. DOI: 10.1023/B:CONC.0000033939.81490.d2.
18. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. III. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы. М.: Экология, 1994. 592 с.
19. Вураско А.В., Минакова А.Р., Дриккер Б.Н. Кинетика окислительно-органо-растворительной делигнификации недревесного растительного сырья // *Химия растительного сырья*. 2010. №1. С. 35–40.
20. Zheng D., Zhang Y., Guo Y., Yue J. Isolation and Characterization of Nanocellulose with a Novel Shape from Walnut (*Juglans Regia* L.) Shell Agricultural Waste // *Polymers*. 2019. Vol. 11. Pp. 1130–1143. DOI: 10.3390/polym11071130.
21. Bestani B., Benderdouche N., Benstaali B., Belhakem M., Addou A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant // *Biores. Tech*. 2008. Vol. 99. N17. Pp. 8441–8444. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.02.053.
22. Kaya M., Şahin Ö., Saka C. Preparation and TG/DTG, FT-IR, SEM, BET Surface Area, Iodine Number and Methylene Blue Number Analysis of Activated Carbon from Pistachio Shells by Chemical Activation // *Int. J. Chem. Reactor Engineer*. 2017. Vol. 16. N2. Pp. 1–13. DOI: 10.1515/ijere-2017-0060.
23. Патент №132298 (Украина) Способ получения сорбентов из скорлупы грецких орехов / В.В. Галыш, С.А. Билявский, Р.Б. Сарахман. 2019.
24. Teixeira S., Delerue-Matos C., Santos L. Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells // *Environ. Sci. Pollut. Res*. 2012. Vol. 19. Pp. 3096–3106. DOI: 10.1007/s11356-012-0853-9.

Поступила в редакцию 18 февраля 2020 г.

После переработки 21 марта 2020 г.

Принята к публикации 23 марта 2020 г.

Для цитирования: Елатонцев Д.А., Иванюк Е.В. Делигнификация недревесной биомассы и ее физико-химические характеристики // *Химия растительного сырья*. 2020. №3. С. 17–24. DOI: 10.14258/jcrpm.2020037392.

Yelatontsev D.A.^{1*}, Ivanyuk E.V.² DELIGNIFICATION AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF NON-WOOD BIOMASS

¹ Dnipro State Technical University, ul. Dneprostroyevskaya, 2, Kamenskoye, 51918 (Ukraine),

e-mail: ya.nah2015@yandex.com

² Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, pr. Pobedy, 37, Kiev, 03056 (Ukraine)

The paper presents the influence of peroxide ammonium, alkali, nitric acid, organosolvent and "aqueous ammonia soaking" (AAS) delignification methods on the degree of removal of lignin from non-wood lignocellulosic waste walnut shell *Juglans Regia* L. and apricot seed *Prunus Armeniaca* L. It is shown that the maximum degree of delignification (94%) is achieved when processing raw materials with 42 wt% HNO₃ and 20 wt% NaOH; the minimum is at peroxide-ammonia treatment (80%). We found that the greatest specific surface area (202 m²·g⁻¹) provided by the application of 42 wt% HNO₃, and a maximum iodine number (32 mg·g⁻¹) when using 25 wt% NH₄OH. Delignification significantly increases the specific surface area (5 m²·g⁻¹ to 120–200 m²·g⁻¹) iodine number (6.35 mg·g⁻¹ to 25 to 32 mg·g⁻¹) of biomass, however, at 45–55% reduced exchange capacity of the material. The obtained cellulose intermediates having acceptable physical and chemical characteristics can be used for further preparation of available sorbents or ion exchange materials. In accordance with the principles of "green chemistry", it is proposed to dispose the spent delignification solutions from AAS and nitric acid methods in liquid nitrogen fertilizers producing.

Keywords: lignin, cellulose, pre-treatment, specific surface, pore volume, non-wood biomass.

References

- Li W., Amos K., Li M., Pu Y., Debolt S., Ragauskas A.J., Shi J. *Biotechnol. Biofuels.*, 2018, vol. 11, pp. 304–318. DOI: 10.1186/s13068-018-1305-7.
- Hassan S.S., Williams G.A., Jaiswal A.K. *Biores. Tech.*, 2018, vol. 262, pp. 310–318. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.04.099.
- Ripu D.K., Kadirvelu K., Kannan G.K. *Int. J. Environ. Waste Manag.*, 2019, vol. 23, pp. 274–299. DOI: 10.1504/IJEW.2019.10019833.
- Kumar A.K., Sharma S. *Bioresour. Bioprocess*, 2017, vol. 4, pp. 7–26. DOI: 10.1186/s40643-017-0137-9.
- Kucharska K., Rybarczyk P., Hołowacz I., Łukajtis R., Glinka M., Kamiński M. *Molecules*, 2018, vol. 23, pp. 2937–2969. DOI: 10.3390/molecules23112937.
- Arenas-Cárdenas P., López-López A., Moeller-Chávez G.E., Leon-Becerril E. *Waste. Biomass. Valor.*, 2017, vol. 8, pp. 161–181. DOI: 10.1007/s12649-016-9559-4.
- Ramrakhiani L., Ghosh S., Majumdar S. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2016, vol. 180, pp. 41–78. DOI: 10.1007/s12010-016-2083-y.
- Xie R., Jin Y., Chen Y., Jiang W. *Water Sci. Technol.*, 2017, vol. 76, pp. 3022–3034. DOI: 10.2166/wst.2017.471.
- Corbett D.B., Kohan N., Machado G., Jing C., Nagardeolekar A., Bujanovic B. M. *Energies*, 2015, vol. 8, pp. 9640–9654. DOI: 10.3390/en8099640.
- Bagretsov V.F., Chistyakov A.D., Petrova Ye.A. *Atomnaya energiya*, 1969, vol. 26, no. 5, pp. 469–471. DOI: 10.1007/bf01174116. (in Russ.).
- Andronov O.B., Krinitsyn A.P., Strikhar' O.L. *Radiokhimiya*, 2002, vol. 44, no. 6, pp. 553–557. DOI: 10.1023/a:1022344813163. (in Russ.).
- Bykov G.L., Yershov B.G. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2010, vol. 83, no. 2, pp. 317–320. DOI: 10.1134/s1070427210020254. (in Russ.).
- Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
- Kinle X., Bader E. *Aktivnyye ugli i ikh promyshlennoye primeneniye*. [Activated carbons and their industrial applications]. Leningrad, 1984, 216 p. (in Russ.).
- Hegyesi N., Vada R.T., Pukánszky B. *Appl. Clay Sci.*, 2017, vol. 146, pp. 50–55. DOI: 10.1016/j.clay.2017.05.007.
- Polyanskiy N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L. *Metody issledovaniya ionitov*. [Research methods of ion exchangers]. Moscow, 1976, 208 p. (in Russ.).
- Yefanov M.V., Averin R.Yu. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 2004, vol. 2, pp. 148–150. DOI: 10.1023/B:CONC.0000033939.81490.d2. (in Russ.).
- Nepenin N.N., Nepenin Yu.N. *Tekhnologiya tsellyulozy. V 3-kh t. T. III. Ochistka, sushka i otbelka tsellyulozy. Prochiye sposoby polucheniya tsellyulozy*. [Cellulose technology. In 3 volumes. Vol. III. Pulp cleaning, drying and bleaching. Other methods for producing cellulose]. Moscow, 1994, 592 p. (in Russ.).
- Vurasko A.V., Minakova A.R., Driker B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2010, no. 1, pp. 35–40. (in Russ.).
- Zheng D., Zhang Y., Guo Y., Yue J. *Polymers*, 2019, vol. 11, pp. 1130–1143, DOI: 10.3390/polym11071130.
- Bestani B., Benderdouche N., Benstaali B., Belhakem M., Addou A. *Biores. Tech.*, 2008, vol. 99, no. 17, pp. 8441–8444, DOI: 10.1016/j.biortech.2008.02.053.
- Kaya M., Şahin Ö., Saka C. *Int. J. Chem. Reactor Engineer*, 2017, vol. 16, no. 2, pp. 1–13, DOI: 10.1515/ijcre-2017-0060.
- Patent 132298 (UK). 2019. (in Russ.).
- Teixeira S., Delerue-Matos C., Santos L. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2012, vol. 19, pp. 3096–3106. DOI: 10.1007/s11356-012-0853-9.

Received February 18, 2020

Revised March 21, 2020

Accepted March 23, 2020

For citing: Yelatontsev D.A., Ivanyuk E.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 3, pp. 17–24. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpm.2020037392.

* Corresponding author.