

## *МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА*

**А.А. ЛЕВЧУК, И.Д. РАШИД**

*Кубанский государственный технологический университет  
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2;  
электронная почта: sasha130885@mail.ru*

Рассмотрены методы предварительной обработки недревесных растительных отходов сельского хозяйства для получения новых продуктов на их основе. В результате анализа научных данных выявлены основные закономерности воздействия методов предварительной обработки на структуру этих отходов.

**Ключевые слова:** растительные отходы сельского хозяйства, целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин.

**Введение.** Юг России - лидер в агропромышленном комплексе страны. В Краснодарском крае производится почти десятая доля валовой продукции сельского хозяйства России [1].

Анализ объемов образования вторичных материальных ресурсов в агропромышленном комплексе (АПК) показывает, что пропорционально увеличению валового сбора пищевого растительного сырья растет количество отходов, образующихся при его уборке и переработке. По сравнению с уборкой и переработкой масличных культур зерновые культуры оставляют не использованными отходы, превышающими валовой сбор зерна [2].

Современное использование растительных отходов АПК сводится либо к переработке в гидролизной промышленности в несущественных объемах, либо к сжиганию в качестве низкокалорийного топлива, что ведет к загрязнению атмосферы продуктами сгорания, но чаще указанные отходы уходят в отвал. В связи с этим актуальным является сокращение объемов образования отходов АПК, в частности, за счет применения возобновляемых растительных остатков в качестве вторичных материальных ресурсов, применение безотходных и малоотходных технологий, а также эффективное использование новых полезных продуктов, полученных на их основе.

С этой целью необходимо расширять научно-техническую информацию о составе и физико-химических свойствах современных отходов переработки растительного сырья с учетом способов возделывания и уборки.

Многотоннажные отходы растениеводства, в первую очередь те, которые концентрируются на перерабатывающих предприятиях, являются перспективным сырьем для получения различных материалов, полезных в производственной деятельности. В последнее время вырос спрос на альтернативное сырье для производства этанола, биотоплива, биологически активных веществ, антиоксидантов и т.д. [3]. В связи с этим важно уделять внимание поиску новых способов выделения и анализа ценных веществ из неиспользуемых растительных отходов.

Целью работы является систематизация способов предварительной обработки растительного сырья, для получения новых конкурентоспособных и экологически безопасных продуктов.

**Обзорная часть.** Растительные отходы сельского хозяйства представляют собой лигноцеллюлозную биомассу (ЛЦБ), которая состоит из трех основных компонентов: целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин [4].

Кроме трех основных компонентов в состав ЛЦБ входит также вода, белки, липиды, минеральные компоненты и так далее. Состав лигноцеллюлозного комплекса отходов, образующихся при уборке и переработке различного зернового и масличного сырья, приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав растительных отходов сельского хозяйства

| Наименование сырья | Содержание, % |             |               |           | Источник     |
|--------------------|---------------|-------------|---------------|-----------|--------------|
|                    | Целлюлоза     | Лигнин      | Гемицеллюлоза | Зольность |              |
| Лузга              | 22,6 - 35,0   | 20,0 - 29,3 | 18,4 - 35,0   | 2,1 - 4,9 | [4, 5, 6, 7, |

|                             |             |             |              |             |                        |
|-----------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|------------------------|
| подсолнечника               |             |             |              |             | 8]                     |
| Шелуха гречихи              | 36,2        | 21,3        | 37,4         | 4,9         | [5]                    |
| Шелуха овса                 | 28,9        | 17,2        | 33,6         | 7,7         | [4]                    |
| Шелуха риса                 | 27,9        | 19,0        | 17,1         | 18,0        | [4]                    |
| Стебли подсолнечника        | 37,5        | 18,2 - 25,6 | нет данных   | 8,2         | [9]                    |
| Солома пшеницы              | 29,0 - 42,5 | 15,0 - 24,5 | 19,0 - 50,0  | 4,0 - 10,0  | [5, 9, 10, 11, 12, 13] |
| Солома ржи                  | 31,0 - 50,0 | 15,4 - 23,0 | 25,0 - 30,0  | 2,0 - 5,0   | [4, 9, 11]             |
| Солома риса                 | 28,0 - 46,0 | 12,0 - 17,9 | 23,0 - 28,0  | 15,0 - 20,0 | [4]                    |
| Солома овса                 | 31,0 - 53,0 | 16,0 - 19,0 | 27,0 - 39,0  | 6,0 - 8,0   | [11]                   |
| Солома ячменя               | 31,0 - 48,0 | 14,0 - 19,0 | 24,0 - 38,0  | 2,0 - 7,0   | [11, 12, 13]           |
| Кукурузный стебель          | 32,3 - 47,0 | 15,0 - 30,8 | 39,8         | 6,0 - 8,1   | [14]                   |
| Стержни кукурузного початка | 31,5 - 45,0 | 15,0 - 21,0 | 33,4 - 35,68 | 0,68 - 1,1  | [4, 5, 10, 15]         |

Предварительная обработка ЛЦБ это необходимый процесс для последующего преобразования ЛЦБ в новый продукт. Целью предварительной обработки является декристаллизация целлюлозы, увеличение пористости, удаление/растворение гемицеллюлозы и лигнина, изменение структуры лигнина.

Среди способов предварительной обработки можно выделить физико-механические, химические и биологические методы, а также комбинации этих методов.

Физико-механические методы включают измельчение, ультразвуковую обработку, облучение сырья ( $\gamma$ -лучами, потоком электронов, микроволнами), пиролиз и т.д.

Измельчение – сокращение размера частиц для увеличения отношения поверхности к объему, а также уменьшение степени кристалличности. Отходы кукурузы (стебли, листья) с размерами 53-75 мкм в 1,5 раза более производительны, чем отходы кукурузы размером частиц 425-710 мкм. Недостатком данного способа является его высокая энергоемкость. Однако предварительная обработка лигноцеллюлозных материалов облегчает ее последующее измельчение [16, 17, 18].

Облучение ( $\gamma$ -лучами, потоком электронов, микроволнами) сырья эффективно повышает последующую ферментативную деградацию целлюлозы в глюкозу. Однако методы облучения являются дорогостоящими [19].

Пиролиз представляет собой процесс термического разложения органических соединений без доступа кислорода, при температурах 200-850 °С. Гемиллюлозная фракция является самой доступной для пиролиза, распадается при температурах от 250 °С до 350 °С. Целлюлоза более термически стойкая, распад происходит при температуре от 305 °С до 375 °С. Полимерная структура лигнина слабо поддается пиролизу, распад происходит до 500 °С [20].

Ультразвуковая обработка. В результате ультразвуковой обработки целлюлозного субстрата (35 кГц, 0,5 Вт/см<sup>3</sup>) его сорбционные свойства изменяются незначительно [18]. Исследования воздействия ультразвуковой обработки на рисовую солому показали, что происходит нарушение структуры лигнина и целлюлозы [21].

Другие методы, такие как нагревание на воздухе или в атмосфере CO<sub>2</sub> [22], замораживание [23], также позволяют увеличить площадь поверхности пор.

Химические методы предварительной обработки основаны на химических реакциях, для разрушения структуры ЛЦБ. Кислотный гидролиз – один из самых эффективных методов предварительной обработки ЛЦБ. Кислотный гидролиз проводится или концентрированными или разбавленными кислотами. При применении разбавленной кислоты процесс

проводится при высокой температуре ( $T > 160^{\circ}\text{C}$ ) и давлении, время реакции в диапазоне от нескольких секунд до нескольких минут, что способствует непрерывной обработке. При применении концентрированной кислоты (10-70%) процесс проводится при сравнительно умеренных температурах ( $T < 160^{\circ}\text{C}$ ) время реакции, как правило, гораздо дольше, чем для разбавленных кислот [24].

В результате данной обработки происходит удаление гемицеллюлозы, увеличивается пористость. Метод подходит для биомассы с низким содержанием лигнина, так как лигнин почти не удаляется. Для обработки биомассы применяется в основном серная кислота, так же возможно применение таких неорганических кислот как соляная, ортофосфорная и азотная кислоты. Альтернативой неорганическим кислотам могут служить органические кислоты, такие как малеиновая, фумаровая кислота и т.д [25]. В результате обработки соломы пшеницы и кукурузы разбавленной соляной кислотой гидролизу подвергаются гликозидные связи в полимерных молекулах гемицеллюлоз, а также в полимерных молекулах целлюлозы, в аморфных участках. Индекс кристалличности целлюлозы после обработки соломы пшеницы соляной кислотой увеличивается с 54 до 68 %. В результате обработки удаляется существенная доля гемицеллюлозы [26]. Недостатками кислотного гидролиза являются коррозионный характер реакции и образование токсичных сточных вод, требующих дальнейшей нейтрализации.

Основной эффект щелочной предварительной обработки заключается в выделении лигнина из биомассы, что повышает реакционную способность остальных полисахаридов, а также увеличивает пористость материала. В качестве реагента используется гидроксид кальция (известь), гидроксид натрия или аммиак. Добавление воздуха или кислорода в реакцию улучшает делигнификацию, особенно для сырья с высоким содержанием лигнина. Предварительная щелочная обработка отходов кукурузы (листьев, стеблей) 10%-ой гидроксидом натрия в течение 60 минут в автоклаве уменьшила лигниновую фракцию больше чем на 95 % [27]. Отходы кукурузы (листья,

стебли) обрабатывали раствором извести при температуре 120<sup>0</sup>С в течение 4 часов, в результате происходит удаление 32% лигнина [28]. Предварительная щелочная обработка может быть выполнена при низких температурах, но в течение длительного времени и высокой концентрации реагента. Отходы кукурузы (стебли, листья) предварительно обрабатывали водным раствором аммиака в проточной колонке реактора. Степень делигнификации составила 70-85%. Наибольшее количество лигнина было выделено в течение первых 20 мин процесса, солюбилизировалось 40-60% гемицеллюлозы, структура целлюлозы остается без изменений [29]. Шелуха ячменя пропитывалась 15 и 30 мас.% водным раствором аммиака при 30, 60 и 75 <sup>0</sup>С в течение от 12 часов до 11 недель. Предварительная обработка с использованием 15 мас.% аммиака на 24-72 ч при 75 <sup>0</sup>С удаляет 50-66% от исходного содержания лигнина [30].

Органосольвентная делигнификация – это процесс варки биомассы с органическими растворителями. В качестве реагентов органосольвентной варки используют большое число органических растворителей, принадлежащих к различным классам органических соединений (кислоты, альдегиды, спирты и т.д.) [31]. В этом процессе ЛЦБ смешивается с органической жидкостью и водой, нагревается до растворения лигнина и части гемицеллюлозы [32]. В результате твердая фракция, в основном, содержит целлюлозу, жидкая фракция, содержит растворенную гемицеллюлозу, лигнин и остатки растворителя. Кроме того, процесс делигнификации можно проводить в присутствии катализатора. Недостатками данного процесса являются использование дорогостоящего растворителя и необходимость применения оборудования высокого давления [33].

Окислительная делигнификация - в качестве окисляющего агента используется перекись водорода, озон, кислород или воздух. Известны результаты исследований обработки соломы пшеницы перекисью водорода в щелочной среде. В результате происходит увеличение содержания целлюлозы с 40,98 % (без обработки) до 60,17 % (после обработки), содержание гемицеллюлозы уменьшается с 36,96 % до 29,53 % и уменьшается содержание

лигнина с 13,49 % до 4,59 %. Обработка перекисью водорода в щелочной среде позволяет выделять из клеточной стенки растений лигнин и часть гемицеллюлозы [34]. По сравнению с такими окислительными агентами как хлор, диоксид хлора, сернистыми соединениями, применение перекиси водорода и кислорода обладает экологическими преимуществами – не образуются органические вещества, отсутствие дурнопахнущих газовых выбросов, низкая токсичность сточных вод. Однако, химические вещества на основе кислорода, как правило, менее эффективные окислительные агенты, чем хлор и диоксид хлора из-за их низкой реакционной способности к остаточному лигнину, а также обладают низкой селективностью [35].

Установлено, что обработка озоном является эффективным методом предварительной обработки для соломы злаковых культур (пшеницы, ячменя, овса и ржи). Озон снижает и (или) солюбилизует лигнин и слегка солюбилизует фракции гемицеллюлозы в растительном сырье, что улучшает последующий ферментативный гидролиз [36]. Обработка озоном (озонолиз) имеет следующие преимущества: эффективно удаляет лигнин; в результате процесса не образуются продукты деградации; процесс выполняется при комнатной температуре и давлении. Однако требуется большое количество озона.

Ионные жидкости – жидкие при комнатной температуре вещества на основе расплавов солей. К ионным жидкостям относят соли, которые плавятся при температуре до 100 °С, хотя известны ионные жидкости, остающиеся в жидком состоянии и при - 80 °С. Эти системы состоят, в основном, из ионов [37, 38]. Ионные жидкости, как правило, стабильны, практически не летучи, не горючи, хорошо растворяют многие неорганические, органические, металлоорганические соединения и газы [39]. Предварительная обработка ионными жидкостями удаляет больше лигнина и меньше гемицеллюлозы, чем разбавленная кислотная предварительная обработка [40]. Процесс взаимодействия ионной жидкости и биомассы зависит от ряда факторов: вида катиона и аниона ионной жидкости, температуры и времени процесса

предварительной обработки, вида ЛЦБ (травянистое сырье, мягкая древесина, недревесные отходы сельского хозяйства), влажности, времени уборки сырья и степени измельчения. Так как ядовитые продукты не образуются во время процесса предварительной обработки и так как ионные жидкости восстанавливаемы, их называют «зелеными» растворителями [38]. Однако, лучшие ионные жидкости, с точки зрения эффективности, предельно дороги для использования в массовом производстве.

Физико-химические (комбинированные) способы обработки могут сочетать химические и физико-механические процессы.

Гидролиз, в условиях повышенного давления, является одним из гидротермальных методов предварительной обработки ЛЦБ или сольволиза [41]. Процесс заключается в обработке биомассы водой при высокой температуре и высоком давлении, для сохранения воды в жидкой фазе. Биомасса взаимодействует с водой в течение 15 минут при температуре 190 - 230 °С. В ходе процесса образуются две фракции: твердая, насыщенная целлюлозой и жидкая, богатая гемицеллюлозой. В результате последующего ферментативного гидролиза наблюдается деструкция 90% целлюлозы. Основным преимуществом данного процесса является использование чистой воды, без химических реагентов, а также не образуются опасные отходы. В целях оптимизации процесса необходимо контролировать температуру обработки, рН и время [28].

Технология «взрывного» автогидролиза («парового взрыва») [22] используются для облегчения разделения основных компонентов растительной биомассы: целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз и летучих экстрактивных веществ. При кратковременной обработке измельченной растительной биомассы перегретым водяным паром с последующим резким сбросом давления происходит разрыхление растительного материала и его химическая активация органическими кислотами, образующимися в ходе процесса [42]. Паровой взрыв типично проводится при температуре 160-260 °С (соответствующее давление, 0.69-4.83 МПа) процесс проводится от нескольких



секунд до нескольких минут прежде, чем давление будет равно атмосферному [28]. При таких условиях лигнин плавится, частично разрушается и удаляется из структуры целлюлозы, кроме того, под действием «парового взрыва» происходит частичная дезинтеграция целлюлозы, а также гидролиз гемицеллюлозы [22]. Паровая предварительная обработка может быть выполнена с добавлением диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ), целью добавления этого химического вещества является восстановление фракций целлюлозы и гемицеллюлозы. Особое внимание следует уделять выбору условий (температуре, давлению, размеру частиц биомассы, влажности сырья и т.д.) процесса, чтобы избежать деградации физико-химических свойств целлюлозы [17]. «Паровой взрыв» является одним из наиболее доступных способов предварительной обработки растительной биомассы вследствие низкого потребления энергии (по сравнению с измельчением) и небольшого расхода химических веществ [17].

Разрушение целлюлозы аммиаком [43] – процесс обработки биомассы жидким аммиаком при относительно высокой температуре (например, 90-100 °С) сопровождаемый резким снижением давления в конце процесса. В результате данной обработки или удаляется или эффективно уменьшается лигниновая фракция в лигноцеллюлозных материалах, в то время как гемицеллюлоза и целлюлоза могут остаться неповрежденными [17, 28]. Одним из главных преимуществ данного метода является отсутствие побочных продуктов, которые образуются, например, при «паровом взрыве». Однако, часть фенольных фрагментов лигнина и других экстрактивных веществ клеточной стенки могут остаться на целлюлозной поверхности. Таким образом, промывка водой необходима для удаления этих побочных продуктов, увеличивая количество сточных вод. В результате данной обработки практически не растворяется гемицеллюлоза по сравнению, например, с кислотным гидролизом. Кроме того, аммиак должен быть переработан после предварительной обработки, для уменьшения стоимости и защиты окружающей среды. Этот метод эффективен, для ЛЦБ с низким содержанием лигнина.

Обработка сжиженным диоксидом углерода.  $\text{CO}_2$  под высоким давлением вводится в реактор, затем резкий сброс давления в результате которого происходит разрыхление растительного материала, а также увеличивается его восприимчивость к последующему ферментативному гидролизу на 50 % [44]. Российскими учеными разработана экструзионная установка для разрушения клеточной структуры сбросом давления [45].

Степень делигнификации двуокисью углерода при высоком давлении может быть увеличена путем добавления в среду таких растворителей, как этанол-вода или уксусная кислота-вода. Важным фактором целлюлозного гидролиза является температура. Процесс можно проводить при сверхкритических или докритических температурах (соответственно выше и ниже  $31,1^\circ\text{C}$ ).

Проведение процесса при докритических температурах менее эффективно, чем при сверхкритических температурах. По сравнению со сверхкритическими температурами, молекулы двуокиси углерода в условиях докритических температур сложно проникают в поры целлюлозных структур, а затем разрушают их, когда давление углекислого газа резко падает [17]. Чем выше давление углекислого газа, тем выше выход глюкозы. Сверхкритическая  $\text{CO}_2$ -обработка является дорогостоящей для промышленного применения [44].

Также возможно комбинирование таких методов как щелочная и механическая обработка, ультразвуковая и кислотный гидролиз, облучение микроволнами и щелочной гидролиз и т.д.

В процессе биологической предварительной обработки используются микроорганизмы, такие как грибы (*Phanerochaet chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus* и *Trametes versicolor* и т.д.) белой, бурой и мягкой гнили. Процесс биологической обработки биомассы происходит в основном в результате использования грибами в качестве источника питания лигнина, целлюлозы и других компонентов биомассы. Преимуществами биологической предварительной обработки являются ее низкая энергоемкость и мягкие

условия процесса, в то время как недостаток – длительный период проведения процесса, требуемый для деградации лигниновой фракции.

**Выводы.** В данном обзоре рассмотрены методы предварительной обработки растительных отходов сельского хозяйства для получения ценных химических продуктов. Наиболее оптимальный способ предварительной обработки, его эффективность, а также направление использования полученных новых продуктов в значительной степени зависят от типа ЛЦБ и вида конечного продукта.

Важным шагом в процессе выбора метода предварительной обработки, является понимание основных принципов воздействия данных методов на структуру ЛЦБ. В таблице 2 приведены преимущественные эффекты различных методов предварительной обработки, которые обсуждались в этом обзоре.

Таблица 2 – Влияние предварительной обработки на структуру лигноцеллюлозной биомассы

| Метод   | Увеличение площади поверхности | Декристаллизация целлюлозы | Солюбилизация или удаление гемицеллюлозы | Солюбилизация или удаление лигнина | Изменение структуры лигнина |
|---|--------------------------------|----------------------------|--|------------------------------------|-----------------------------|
| Физико-механические                                       | Δ                              | Δ/□                        | х/□                                      | х                                  | х                           |
| Кислотный гидролиз  | Δ                              | Δ                          | Δ  | □                                  | Δ/□                         |
| Щелочной гидролиз (гидроокись кальция, гидроокись натрия) | Δ                              | 0                          | □  | Δ                                  | Δ                           |
| Щелочной гидролиз (аммиак – ARP)                          | Δ                              | Δ                          | □  | Δ                                  | Δ                           |
| Органосольventная делигнификация                          | Δ                              | 0                          | □  | Δ                                  | Δ                           |
| Окислительная делигнификация                              | Δ                              | Δ                          | □  | Δ                                  | Δ                           |
| Ионные жидкости   | Δ                              | Δ                          | □  | Δ/□                                | □                           |

|  |   |     |   |   |     |
|--|---|-----|---|---|-----|
| Гидролиз (LHW)                         | Δ | 0   | Δ | □ | □   |
| «Взрывной» автогидролиз                | Δ | 0   | Δ | □ | Δ/□ |
| Разрушение целлюлозы аммиаком (AFEX)   | Δ | Δ   | □ | Δ | Δ   |
| Обработка сжиженным диоксидом углерода | Δ | Δ   | Δ | □ | □   |
| Биологический                          | Δ | Δ/□ | □ | Δ | Δ   |

Примечание: Δ - основное влияние; □ – низкое влияние; х – не оказывает влияния; 0 - нет данных

Эффективная и экономически выгодная предварительная обработка должна отвечать следующим требованиям: селективность по отношению к фракциям (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза) биомассы, низкая энергоемкость, сокращение расходов на уменьшение размеров исходного сырья, сокращение стоимости оборудования для предварительной обработки, малоотходность или безотходность процесса, низкая стоимость реагентов и их небольшое потребление.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Федеральная служба государственной статистики / Валовые сборы сельскохозяйственных культур URL: <http://www.gks.ru/> (дата обращения 25.12.2014).

2. Левчук А.А. Разработка способа получения полисахаридного сорбента с улучшенными экологическими характеристиками для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Кубанский государственный технологический университет. Краснодар, 2012.

3. Овчинникова А.А., Александрова А.В., Щербаков В.Г., Алешин В.Н. Аналитические, технологические и региональные аспекты рационального оборота вторичных материальных ресурсов // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. - 2011. - № 4. - С. 34-37.

4. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005. – С. 1142.

5. Николайчук А. А., Картель Н. Т., Купчик Л. А., Денисович В. А. Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозо-лигнинового растительного сырья – отходов агропромышленного комплекса // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2007. - № 5. - С. 835-844.

6. Долгих О. Г., Овчаров С. Н. Использование углеродных адсорбентов на основе растительных отходов для очистки нефтезагрязненных сточных вод // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. – 2010. - №1. – С. 6-12.

7. Ефанов М. В., Дудкин Д. В., Галочкин А. И., Шотт П. Р. Азотсодержащее органическое удобрение на основе подсолнечной лузги // Химия растительного сырья. – 2002. - №2. – С.47-51.

8. Щербаков В.Г., Ксандопуло С.Ю., Александрова А.В. Сорбционные свойства плодовой оболочки современного подсолнечника к растительному маслу и другим неполярным органическим жидкостям // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. - 2003. - № 5-6. - С. 27-28.

9. Ates S., Ni Y., Akgul M., Tozluoglu A. Characterization and evaluation of *Paulownia elongota* as a raw material for paper production // African Journal of Biotechnology. - 2008. - Vol. 7. № 22. - P. 4153-4158.

10. Сенько О. В., Спиричева О. В., Степанов Н. А. Конверсия в этанол или молочную кислоту гидролизатов целлюлозосодержащих отходов сельского хозяйства и промышленности под действием иммобилизованных клеток мицелиальных грибов: сб. материалов 6-ой Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов». (Харьков, Украина 20-24 апреля 2009 г.). – Харьков: 2009. - С.113-116.

11. Cooper P. A., Balatinecz J. J. Agricultural waste materials for composites a canadian reality: Centre for Management Technology «Global Panel Based» Conference. (Kuala Lumpur, 18-19 october 1999). – 1999. - P.4.

12. Mani S., Tabil L. G., Sokhansanj S. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses // Biomass and Bioenergy. - 2006. - № 30. - P. 648–654.

13. Reddy N., Yang Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications // Trends in Biotechnology. - 2005. - Vol. 23. № 1. - P. 22-27.

14. Akgul M., Guler C., Copur Y. Certain physical and mechanical properties of medium density fiberboards manufactured from blends of corn stalks and Pine (*Pinus nigra*) wood // Turkish journal of agriculture and forestry. - 2010. - Vol. 34. № 3. - P. 3-13.

15. Овчинникова А.А., Александрова А.В., Лобанов В.Г., Алешин В.Н. Особенности анатомического строения и химический состав стержней кукурузных початков // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. - 2011. - № 5-6 (323-324). - С. 11-12.

16. Овчинникова А.А., Александрова А.В. Исследование способов модификации свойств полисахаридных сорбентов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. - 2011. - № 71. - С. 171-188.

17. Taherzadeh M. J., Karimi K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review // International Journal of Molecular Sciences. – 2008. - №9. – P. 1621-1651.

18. Голязимова О. В. Механическая активация ферментативного гидролиза целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук / Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск). - Новосибирск, 2010. – С.24.

19. Betiku E., Adetunji O. A., Ojumu T. V., Solomon B. O. A comparative study of the hydrolysis of gamma irradiated lignocelluloses // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2009. - Vol. 26. №02. - P. 251 – 255

20. Abdullah S. S., Yusup S., Ahmad M. M., Ramli A., Ismail L. Thermogravimetry Study on Pyrolysis of Various Lignocellulosic Biomass for

Potential Hydrogen Production // International Journal of Chemical and Biological Engineering. – 2010. - №3. – P. 137-141.

21. Wongjewboot, I. Kangsadan, T. Kongruang, S. Burapatana, V. Pripanapong, P. Ethanol production from rice straw using ultrasonic pretreatment // International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (ICCCE) (Kyoto, Japan, 1-3 August 2010). – Kyoto, 2010. – P. 16-19.

22. Будаева В. В., Митрофанов Р. Ю., Золотухин В. Н. Исследование ферментативного гидролиза отходов переработки злаков // Ползуновский вестник. – 2008. - №3. – С. 322-327.

23. Александрова А. В. Влияние биохимических особенностей покровных тканей семян подсолнечника современной селекции на формирование их качества при дозревании в послеуборочный период: Автореф. дис. ... канд. тех. наук / ГОУ ВПО Кубанский государственный технологический университет. - Краснодар, 2005. – С. 24.

24. Mohammad A. F., Khansari1 Z., Maskooki A. New method for bioethanol production from waste wood // 5th International Chemical Engineering Congress and Exhibition (Kish, Island. 2-5 January, 2008). – Kish, 2008. – P.6

25. Kootstra A. M. J., Beeftink H. H., Scott E. L., Sanders J. P. M. Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw // Biochemical Engineering Journal. – 2009. - №46(2). – P. 126-131.

26. Голязимова 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.

27. Varga E., Szengyel Z., Reczey K. Chemical pretreatments of corn stover for enhancing enzymatic digestibility // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2002. - №98-100. – P.73-87.

28. Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y. Y., Holtzapple M. , Ladisch M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass // *Bioresource Technology*. – 2005. - №96. – P. 673-686.

29. Tae Hyun Kim, Jun Seok Kim, Changshin Sunwoo, Lee Y. Y. Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia // *Bioresource Technology*. – 2003. - №90. – P. 39-47.

30. Kim T. N., Taylor F., Hicks K. B. Bioethanol production from barley hull using SAA (soaking in aqueous ammonia) pretreatment // *Bioresource Technology*. – 2008. - №99. – P. 5694-5702.

31. Вураско А. В., Минакова А. Р., Дрикер Б. Н. Кинетика окислительно-органо-со- л- вен- т- ной делигнификации недревесного растительного сырья // *Химия растительного сырья*. – 2010. - №1. – С. 35-40.

32. Luis Jiménez, Alejandro Rodríguez. Valorization of Agricultural Residues by Fractionation of their Components // *The Open Agriculture Journal*. - 2010. - № 4. - P. 125-134.

33. Araceli García, María González, Rodrigo Llano-Ponte, Jalel Labidi. Energy and Economic Assessment of Soda and Organosolv Biorefinery Processes // *Biomass & bioenergy*. – 2011. – Vol. 35. - №1. – P. 516-525.

34. Benkun Qi, Xiangrong Chen, Fei Shen, Yi Su, Yinhua Wan. Optimization of Enzymatic Hydrolysis of Wheat Straw Pretreated by Alkaline Peroxide Using Response Surface Methodology // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. - Vol. 48. № 15. – P. 7346-7353.

35. Yu Cui. Delignification of Kraft-AQ Southern Pine Pulp with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Mn(IV)2-Me4DTNE: A dissertation submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University in partial fulfillment of the requirement for the Degree of Doctor of Philosophy in Wood and Paper Science. – Raleigh, 2000. – P.127.

36. García-Cubero M. T., Coca M., Bolado S., Gonzalez-Benito G. Chemical Oxidation with Ozone as Pre-treatment of Lignocellulosic Materials for Bioethanol Production // *Chemical Engineering Transactions*. – 2010. - №21. – P. 1273-1278.



37. Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонтов В. А. Ионные жидкости как каталитические среды // Российский химический журнал (Журнал российского химического общества им. Д. И. Менделеева). - 2004. – т. XLVIII. - №6. – С. 13-35.

38. Doherty T. V., Mora-Pale M., Foley S. E., Linhardt R. J., Dordick J. S. Ionic liquid solvent properties as predictors of lignocelluloses pretreatment efficacy // Green Chemistry. – 2010. - №12. – P. 1967–1975.

39. Махова Т. А. Свойства и применение ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия в химии лигнина: Автореф. дис. ... канд. хим. наук / Северный Арктический федеральный университет. Архангельск, 2011. – С. 20.

40. Li C. Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: Biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification // Bioresource Technology. – 2010. - №101. – P. 4900-4906.

41. Koegel R. G., Sreenath H. K., Straub R. J. Liquid hot water pretreatment of alfalfa fiber destined for ethanol production // In Proceedings of American Society of Agricultural Engineers Annual Meeting. – 1997. – P. 25-27.

42. Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А., Тарабанько В. Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // Российский химический журнал (Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева). - 2004. – т. XLVIII. - №3. – С. 4-20.

43. Дейл Б., Хьюбер Д. Самое зеленое топливо // В мире науки. – 2009. - №09. – С. 26-33.

44. Volynets B., Dahman Y. Assessment of pretreatments and enzymatic hydrolysis of wheat straw as a sugar source for bioprocess industry // International Journal of Energy and Environment (IJEE). – 2011. – Vol. 2, №3. - P.427-446.

45. Установка для подготовки растительного материала к CO<sub>2</sub>-экстракции: свидетельство на полезную модель №36830 Рос. Федерация: МПК<sup>7</sup> C11B1/00 / Кошевой Е.П., Меретуков З.А., Меретуков М.А., Латин Н.Н.; заявитель и патентообладатель Кубанский государственный технологический университет. - № 2003138006/20; заявл. 31.12.2003; опубл. 27.03.2004, Бюл. №9.

## REFERENCES

1. Federalnaya sluzhba gosudarstvennoy statistiki / Valovyye sboryi selskohozyaystvennykh kultur (Federal State Statistics Service / Gross collecting crops) URL: <http://www.gks.ru/> (date of the address 25.12.2014).
2. Levchuk A.A. Razrabotka sposoba polucheniya polisaharidnogo sorbenta s uluchshennymi ekologicheskimi harakteristikami dlya likvidatsii razlivov nefi i nefteproduktov (Development of a way of receiving a polisakharidny sorbent with the improved ecological characteristics for elimination of oil spills and oil products) Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kandidata tehnikeskikh nauk / Kuban State Technological University. Krasnodar. 2012.
3. Ovchinnikova A.A., Aleksandrova A.V., Scherbakov V.G., Aleshin V.N. Analiticheskie, tehnologicheskie i regionalnyie aspekty ratsionalnogo oborota vtorichnykh materialnykh resursov (Analytical, technological and regional aspects of rational second resources circulation) // Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta. - 2011. - № 4. - P. 34-37.
4. Novyyiy spravochnik himika i tehnologa. Syire i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veschestv (New reference book of the chemist and technologist. Raw materials and products of the industry of organic and inorganic substances). Ch.II. – SPb.: ANO NPO «Professional», 2005. – P. 1142.
5. Nikolaychuk A. A., Kartel N. T., Kupchik L. A., Denisovich V. A. Sintez i svoystva biosorbntov, poluchennykh na osnove tsellyulozo-ligninovogo rastitelnogo syirya – othodov agropromyshlennogo kompleksa (Synthesis and properties of the biosorbnt received on the basis of tsellyulozo-lignin vegetable raw materials – waste of agro-industrial complex) // Sorbtsionnyie i hromatograficheskie protsessyi. - 2007. - № 5. - P. 835-844.
6. Dolgih O. G., Ovcharov S. N. Ispolzovanie uglerodnykh adsorbentov na osnove rastitelnykh othodov dlya ochistki neftezagryaznennykh stochnykh vod (Use of carbon adsorbents on the basis of vegetable waste for purification of the petropolluted sewage) // Vestnik Severo-Kavkazskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta. – 2010. - №1. – P. 6-12.

7. Efanov M. V., Dudkin D. V., Galochkin A. I., Shott P. R. Azotsoderzhashee organicheskoe udobrenie na osnove podsolnechnoy luzgi (Nitrogen-containing organic fertilizer on the basis of sunflower pod) // Himiya rastitelnogo syirya. - 2002. - №2. - P.47-51.

8. Scherbakov V.G., Ksandopulo S.Yu., Aleksandrova A.V. Sorbtionnyie svoystva plodovoy obolochki sovremennogo podsolnechnika k rastitelnomu maslu i drugim nepolyarnym organicheskim zhidkostyam (Sorption properties of a fruit cover of modern sunflower to vegetable oil and other unpolar organic liquids) // Izvestiya vyisshih uchebnyih zavedeniy. Pischevaya tehnologiya. - 2003. - № 5-6. - P. 27-28.

9. Ates S., Ni Y., Akgul M., Tozluoglu A. Characterization and evaluation of Paulownia elongata as a raw material for paper production // African Journal of Biotechnology. - 2008. - Vol. 7. № 22. - P. 4153-4158.

10. Senko O. V., Spiricheva O. V., Stepanov N. A. Konversiya v etanol ili molochnuyu kislotu gidrolizatorov tsellyulozosoderzhashchih othodov selskogo hozyaystva i promyshlennosti pod deystviem immobilizovannyih kletok mitselialnyih gribov (Conversion in ethanol or lactic acid of hydrolyzates the tsellyulozosoderzhashchikh of waste of agriculture and the industry under the influence of the immobilized cages the mitselialnykh of mushrooms): sb. materialov 6-oy Mezhdunarodnoy konferentsii «Sotrudnichestvo dlya resheniya problemy othodov». (Harkov, Ukraina 20-24 aprelya 2009 g.). – Harkov: 2009. - P.113-116.

11. Cooper P. A., Balatinecz J. J. Agricultural waste materials for composites a canadian reality: Centre for Management Technology «Global Panel Based» Conference. (Kuala Lumpur, 18-19 october 1999). – 1999. - P.4.

12. Mani S., Tabil L. G., Sokhansanj S. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses // Biomass and Bioenergy. - 2006. - № 30. - P. 648–654.

13. Reddy N., Yang Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications // Trends in Biotechnology. - 2005. - Vol. 23. № 1. - P. 22-27.

14. Akgul M., Guler C., Copur Y. Certain physical and mechanical properties of medium density fiberboards manufactured from blends of corn stalks and Pine (*Pinus nigra*) wood // Turkish journal of agriculture and forestry. - 2010. - Vol. 34. № 3. - P. 3-13.

15. Ovchinnikova A.A., Aleksandrova A.V., Lobanov V.G., Aleshin V.N. Osobennosti anatomicheskogo stroeniya i himicheskiy sostav sterzhney kukuruznyih pochatkov (Features of anatomic structure and chemical compound of corncobs cores) // Izvestiya vyisshih uchebnyih zavedeniy. Pischevaya tehnologiya. - 2011. - № 5-6 (323-324). - P. 11-12.

16. Ovchinnikova A.A., Aleksandrova A.V. Issledovanie sposobov modifikatsii svoystv polisaharidnyih sorbentov (Research of methods modification properties of polysaccharide sorbents) // Politematicheskii setevoy elektronnyiy nauchnyiy zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. - 2011. - № 71. - P. 171-188.

17. Taherzadeh M. J., Karimi K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review // International Journal of Molecular Sciences. – 2008. - №9. – P. 1621-1651.

18. Golyazimova O. V. Mehanicheskaya aktivatsiya fermentativnogo gidroliza tsellyulozyi i lignotsellyuloznyih materialov (Mechanical activation of fermentativny hydrolysis of cellulose and lignotsellyuloznykh of materials): Avtoref. dis. ... kand. him. nauk / Uchrezhdenie Rossiyskoy akademii nauk Institut himii i himicheskoy tehnologii SO RAN (g. Krasnoyarsk). - Novosibirsk, 2010. – S.24.

19. Betiku E., Adetunji O. A., Ojumu T. V., Solomon B. O. A comparative study of the hydrolysis of gamma irradiated lignocelluloses // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2009. - Vol. 26. №02. - P. 251 – 255

20. Abdullah S. S., Yusup S., Ahmad M. M., Ramli A., Ismail L. Thermogravimetry Study on Pyrolysis of Various Lignocellulosic Biomass for Potential Hydrogen Production // International Journal of Chemical and Biological Engineering. – 2010. - №3. – P. 137-141.

21. Wongjewboot, I. Kangsadan, T. Kongruang, S. Burapatana, V. Pripanapong, P. Ethanol production from rice straw using ultrasonic pretreatment //

International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (ICCCE) (Kyoto, Japan, 1-3 August 2010). – Kyoto, 2010. – P. 16-19.

22. Budaeva V. V., Mitrofanov R. Yu., Zolotuhin V. N. Issledovanie fermentativnogo gidroliza othodov pererabotki zlakov (Research of fermentativny hydrolysis of waste of processing of cereals) // Polzunovskiy vestnik. – 2008. - №3. – P. 322-327.

23. Aleksandrova A. V. Vliyanie biohimicheskikh osobennostey pokrovnyih tkaney semyan podsolnechnika sovremennoy selektsii na formirovanie ih kachestva pri dozrevanii v posleuborochnyy period (Influence of biochemical features of integumentary fabrics of seeds of sunflower of modern selection on formation of their quality when ripening during the postharvest period): Avtoref. dis. ... kand. teh. nauk / GOU VPO Kubanskiy gosudarstvennyiy tehnologicheskiiy universitet. - Krasnodar, 2005. – P. 24.

24. Mohammad A. F., Khansari Z., Maskooki A. New method for bioethanol production from waste wood // 5th International Chemical Engineering Congress and Exhibition (Kish, Island. 2-5 January, 2008). – Kish, 2008. – P.6

25. Kootstra A. M. J., Beeftink H. H., Scott E. L., Sanders J. P. M. Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw // Biochemical Engineering Journal. – 2009. - №46(2). – P. 126-131.

26. Golyazimova O. V., Politov A. A., Lomovskiy O. I. Uvelichenie effektivnosti izmelcheniya lignotsellyuloznogo rastitelnogo syirya s pomoschyu himicheskoy obrabotki (Increase in efficiency of crushing of lignotsellyulozny vegetable raw materials by means of chemical processing) // Himiya rastitelnogo syirya. – 2009. - №2. – P. 53-57.

27. Varga E., Szengyel Z., Reczey K. Chemical pretreatments of corn stover for enhancing enzymatic digestibility // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2002. - №98-100. – P.73-87.

28. Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y. Y., Holtzapple M. , Ladisch M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass // *Bioresource Technology*. – 2005. - №96. – P. 673-686.

29. Tae Hyun Kim, Jun Seok Kim, Changshin Sunwoo, Lee Y. Y. Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia // *Bioresource Technology*. – 2003. - №90. – P. 39-47.

30. Kim T. N., Taylor F., Hicks K. B. Bioethanol production from barley hull using SAA (soaking in aqueous ammonia) pretreatment // *Bioresource Technology*. – 2008. - №99. – P. 5694-5702.

31. Vurasko A. V., Minakova A. R., Driker B. N. Kinetika okislitelno-organosolventnoy delignifikatsii nedrevesnogo rastitelnogo syirya (Kinetics oxidizing organosolvent delignification of not wood vegetable raw materials) // *Himiya rastitelnogo syirya*. – 2010. - №1. – P. 35-40.

32. Luis Jiménez, Alejandro Rodríguez. Valorization of Agricultural Residues by Fractionation of their Components // *The Open Agriculture Journal*. – 2010. - № 4. – P. 125-134.

33. Araceli García, María González, Rodrigo Llano-Ponte, Jalel Labidi. Energy and Economic Assessment of Soda and Organosolv Biorefinery Processes // *Biomass & bioenergy*. – 2011. – Vol. 35. - №1. – P. 516-525.

34. Benkun Qi, Xiangrong Chen, Fei Shen, Yi Su, Yinhua Wan. Optimization of Enzymatic Hydrolysis of Wheat Straw Pretreated by Alkaline Peroxide Using Response Surface Methodology // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. - Vol. 48. № 15. – P. 7346-7353.

35. Yu Cui. Delignification of Kraft-AQ Southern Pine Pulp with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Mn(IV)2-Me4DTNE: A dissertation submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University in partial fulfillment of the requirement for the Degree of Doctor of Philosophy in Wood and Paper Science. – Raleigh, 2000. – P.127.

36. García-Cubero M. T., Coca M., Bolado S., Gonzalez-Benito G. Chemical Oxidation with Ozone as Pre-treatment of Lignocellulosic Materials for Bioethanol Production // Chemical Engineering Transactions. – 2010. - №21. – P. 1273-1278.

37. Kustov L. M., Vasina T. V., Ksenofontov V. A. Ionnyie zhidkosti kak kataliticheskie sredy (Ionic liquids as catalytic environments) // Rossiyskiy himicheskiy zhurnal (Zhurnal rossiyskogo himicheskogo obschestva im. D. I. Mendeleeva). - 2004. – t. XLVIII. - №6. – P. 13-35.

38. Doherty T. V., Mora-Pale M., Foley S. E., Linhardt R. J., Dordick J. S. Ionic liquid solvent properties as predictors of lignocelluloses pretreatment efficacy // Green Chemistry. – 2010. - №12. – P. 1967–1975.

39. Mahova T. A. Svoystva i primeneniye atsetata 1-butyl-3-metilimidazoliya v himii lignin (Properties and use of acetate 1-butyl-3-metilimidazoliya in lignin chemistry): Avtoref. dis. ... kand. him. nauk / Severnyiy Arkticheskiy federalnyiy universitet. Arhangelsk, 2011. – P. 20.

40. Li C. Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: Biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification // Bioresource Technology. – 2010. - №101. – P. 4900-4906.

41. Koegel R. G., Sreenath H. K., Straub R. J. Liquid hot water pretreatment of alfalfa fiber destined for ethanol production // In Proceedings of American Society of Agricultural Engineers Annual Meeting. – 1997. – P. 25-27.

42. Kuznetsov B. N., Kuznetsova S. A., Tarabanko V. E. Novyye metodyi polucheniya himicheskikh produktov iz biomassyi derevev sibirskih porod (New methods of receiving chemical products from biomass of trees of the Siberian breeds) // Rossiyskiy himicheskiy zhurnal (Zhurnal rossiyskogo himicheskogo obschestva im. D.I. Mendeleeva). - 2004. – t. XLVIII. - №3. – P. 4-20.

43. Deyl B., Hyuber D. Samoe zelenoe toplivo (The most green fuel) // V mire nauki. – 2009. - №09. – P. 26-33.

44. Volynets B., Dahman Y. Assessment of pretreatments and enzymatic hydrolysis of wheat straw as a sugar source for bioprocess industry // International Journal of Energy and Environment (IJEE). – 2011. – Vol. 2, №3. - P.427-446.

45. Ustanovka dlya podgotovki rastitelnogo materiala k SO<sub>2</sub>-ekstraksii: svidetelstvo na poleznuyu model №36830 Ros. Federatsiya: MPK7 C11B1/00 / Koshevoy E.P., Meretukov Z.A., Meretukov M.A., Latin N.N.; zayavitel i patentoobladatel Kubanskiy gosudarstvennyiy tehnologicheskiiy universitet. - № 2003138006/20; zayavl. 31.12.2003; opubl. 27.03.2004, Byul. №9.

*MODIFICATION OF LIGNOCELLULOSE PROPERTIES OF WASTE OF PLANT GROWING*

**A.A. LEVCHUK, I.D. RASHID**

*Kuban State Technological University,  
2, Moskovskaya st., Krasnodar, Russian Federation, 350072  
e-mail: sasha130885@mail.ru*

The review considers the methods of pre-treatment plant agricultural waste to produce new products based on them. An analysis of scientific data identified the main regularities of the influence of pretreatment on the structure of these wastes.

**Keywords:** vegetative agricultural wastes, cellulose, hemicellulose, lignin