

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 630*863:602.4(043)

Болтовский Валерий Станиславович

**КОМПЛЕКСНАЯ ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ
ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ
И ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической
переработки биомассы дерева; химия древесины

Минск 2012

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет».

Научный консультант

Черная Наталья Викторовна,
доктор технических наук, профессор,
заведующая кафедрой химической переработки
древесины учреждения образования «Белорусский
государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

Прокопчук Николай Романович,
доктор химических наук, член-корреспондент
Национальной академии наук Беларуси,
профессор, заведующий кафедрой технологии
нефтехимического синтеза и переработки
полимерных материалов учреждения образования
«Белорусский государственный
технологический университет»;

Наумова Галина Васильевна,
доктор технических наук, главный научный
сотрудник государственного научного
учреждения «Институт природопользования
Национальной академии наук Беларуси»;

Карпунин Иван Иванович,
доктор технических наук, профессор
кафедры организации упаковочного производства
Белорусского национального технического
университета, академик Международной
инженерной академии

Оппонирующая организация

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «**Казанский
национальный исследовательский
технологический университет**»

Защита состоится 22 ноября 2012 г. в 14⁰⁰ часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний ученого совета (ауд. 240, корп. 4); тел. (+375 17) 327 63 54, факс (+375 17) 327 62 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «19» октября 2012 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент



О.Я. Толкач

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с прогрессирующим сокращением запасов ископаемых видов органического сырья в мире возрастает интерес к постоянно возобновляемой растительной биомассе, которая является одним из основных сырьевых ресурсов во многих странах, в том числе и в Республике Беларусь.

Одним из наиболее перспективных, экономически целесообразных и актуальных направлений использования растительной биомассы является ее гидролитическая и микробиологическая переработка с получением фурфурола и белоксодержащих кормовых добавок.

Многие страны, находящиеся в зонах рискованного земледелия, к числу которых относится и Республика Беларусь, испытывают дефицит в кормовом белке, что обуславливает необходимость организации его собственного производства путем микробного синтеза на основе доступных и сравнительно дешевых местных источников растительной биомассы. Перспективно также производство фурфурола, который в промышленных масштабах получают исключительно способом гидролиза растительного сырья. Потребности в фурфуроле превышают его производство.

Применяемые в настоящее время в промышленности технологические процессы гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы недостаточно эффективны, так как обеспечивают невысокий выход целевых продуктов и сопровождаются образованием значительного количества отходов (основным из которых является гидролизный лигнин), превышающих выход основной продукции. Эти проблемы до настоящего времени так и не нашли кардинального решения.

Одним из перспективных путей повышения эффективности процессов гидролиза полисахаридов и дегидратации пентоз в фурфурол является использование СВЧ-энергии взамен технологического пара, а биоконверсии остатка после гидролиза гемицеллюлоз (целлолигнина) в белок – его ферментация в виде нерастворимого субстрата, исключая образование гидролизного лигнина. Отсутствие научно обоснованных данных по применению энергии сверхвысоких частот (СВЧ) и процессов твердофазной ферментации с целью комплексного использования растительной биомассы обуславливает актуальность выбранного направления исследований и представляет интерес с научной и практической точек зрения.

1667 ар ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

БІБЛІЯТЭКА
Навукова дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. В основу диссертации положены результаты личных исследований

автора, полученные при выполнении следующих государственных программ и хоздоговорных тем, которые выполнены на кафедре химической переработки древесины учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»: по программам Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь Т1-152 «Теоретическая и экспериментальная разработка физических методов получения сахара из целлюлозы (древесины)» – задание 92-67/Б «Влияние СВЧ-воздействия на деструкцию целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов» (№ гос. регистрации 01930004227, 1992–1993 гг.), 94-2 «Теоретические и фундаментальные исследования процессов интенсификации деструкции целлюлозы физическими методами» – задание БС 94-047 «Повышение степени гидролитической деструкции полисахаридов растительного сырья обработкой в электромагнитном поле СВЧ» (№ гос. регистрации 19941368, 1994–1995 гг.), Ф 95-1 «Распределение электронной плотности и термодинамические свойства возбужденных состояний твердых тел» – задание БС 95-055 «Исследование кинетики процесса деструкции целлюлозы в результате энергетического возбуждения» (№ гос. регистрации 19951337, 1995–1997 гг.); по государственной научной программе «Лес – экология и ресурсы» – задания 12.10 «Изучить химический состав и технологические характеристики различных видов древесно-кустарникового сырья», 12.11 «Разработать технологический процесс гидролиза древесно-кустарникового сырья» и 12.12 «Разработать опытно-промышленный технологический регламент комплексной переработки древесно-кустарникового сырья» (№ гос. регистрации 19973221, 1997–1998 гг.); по государственной научно-технической программе «Леса Беларуси и их рациональное использование» – задание 32 (БС 99-219) «Разработать импортозамещающую технологию производства растительных углеводно-белковых кормовых добавок на основе древесно-кустарникового сырья» (№ гос. регистрации 19993501, 2000 г.); ХД 23-053 «Исследовать процесс биоконверсии верхового торфа микроорганизмами для получения кормовой добавки» (№ гос. регистрации 20031364, 2003–2004 гг.); ИФЗ 28-401 «Исследование основных технологических параметров производства кормовой добавки на основе верхового торфа» (№ гос. регистрации 20081916, 2008 г.).

Цель и задачи исследования. Цель исследования – концептуальное развитие теории и технологии комплексной гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы на основе использования энергии сверхвысоких частот и ферментативных процессов с получением фурфурола и белоксодержащей кормовой добавки.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие основные задачи:

– установить закономерности влияния энергии сверхвысоких частот на целлюлозу и лигноцеллюлозные материалы для повышения их реакционной

способности при последующем ферментативном и кислотном гидролизе, гидролитической деструкции полисахаридов и дегидратации пентоз в фурфурол под действием СВЧ-энергии, твердофазной ферментации остатка после гидролиза гемицеллюлоз растительной биомассы (целлолигнина) и других лигноцеллюлозных материалов в белок;

– разработать технологические режимы СВЧ-обработки целлюлозы, лигноцеллюлозных материалов, модельных растворов ксилозы и пентозных гидролизатов, обеспечивающие:

а) повышение реакционной способности целлюлозы и эффективности ферментативного и кислотного гидролиза лигноцеллюлозных материалов;

б) гидролитическую деструкцию полисахаридов растительной биомассы;

в) дегидратацию пентоз в гомогенных условиях с увеличением выхода фурфурола;

– установить оптимальные параметры процесса твердофазной ферментации лигноцеллюлозных материалов, обеспечивающие их эффективную биоконверсию в белок;

– разработать комплексную технологию гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы, обеспечивающую эффективный гидролиз полисахаридов, дегидратацию пентоз в фурфурол и биоконверсию оставшегося после гидролиза гемицеллюлоз целлолигнина в белок.

Объекты исследования – *растительная биомасса*: целлюлоза (микрористаллическая, техническая неизмельченная и диспергированная с различным содержанием легко- и трудногидролизующихся фракций и лигнина), лигноцеллюлозные материалы (древесина березы, древесно-кустарниковое сырье, овсяная солома, отход производства фурфурола – целлолигнин, верховой сфагновый малоразложившийся торф), а также *модельные растворы ксилозы и пентозные гидролизаты*, полученные гидролизом гемицеллюлоз растительного сырья.

Предмет исследования – надмолекулярная структура целлюлозы и компонентный состав лигноцеллюлозных материалов и их реакционная способность после СВЧ-обработки, процессы гидролиза растительной биомассы и образования фурфурола дегидратацией пентоз в гомогенных условиях под действием СВЧ-энергии и биоконверсии лигноцеллюлозных материалов в обогащенные белком кормовые добавки.

Выбор объектов и предмета исследований обусловлен необходимостью решения научных и технических проблем по разработке новых наукоемких технологических процессов, позволяющих интенсифицировать их, повысить эффективность гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы и исключить образование основного отхода гидролизного

производства (лигнина) за счет комплексной переработки с использованием энергии сверхвысоких частот и процессов твердофазной ферментации.

Существующая технология фурфурола и кормовых дрожжей основана на получении фурфурола парофазным гидролизом пентозансодержащего растительного сырья и кормовых дрожжей биохимической переработкой гидролизатов, получаемых жидкофазным гидролизом сырья или остатка после образования фурфурола (целлолигнина). Однако применяемые технологические процессы характеризуются значительными энергетическими затратами на проведение гидролиза сырья, подготовку гидролизата к биохимической переработке, глубинную ферментацию субстрата, концентрирование дрожжевой суспензии и получение товарного продукта, а также невысоким выходом целевых продуктов (около 20% от массы абсолютно сухого сырья) и образованием значительного количества отходов, превышающих выход основной продукции.

Поэтому разработка принципиально новых наукоемких технологических процессов гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы с целью ее рационального комплексного использования, повышения выхода целевых продуктов, исключения образования отходов и снижения энергоемкости производства является актуальной проблемой.

Разработанная технология комплексной переработки растительной биомассы основана на использовании энергии сверхвысоких частот вместо традиционно применяемого в качестве теплоносителя технологического пара, что интенсифицирует процессы гидролиза полисахаридов и дегидратации пентоз в фурфурол и увеличивает его выход, и биоконверсии остатка после гидролиза гемицеллюлоз растительного сырья твердофазной ферментацией мицелиальными грибами с целью обогащения белком, что исключает образование гидролизного лигнина. Процесс твердофазной ферментации субстратов на основе растительной биомассы является наиболее эффективным для биоконверсии различных лигноцеллюлозных материалов, в частности древесины после ее предварительной обработки и верхового малоразложившегося торфа, прошедшего биологическую обработку в естественных условиях.

Положения, выносимые на защиту:

– закономерности и параметры процессов СВЧ-обработки целлюлозы, лигноцеллюлозных материалов и пентозосодержащих растворов, обеспечивающие повышение реакционной способности целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов при ферментативном и кислотном гидролизе, эффективный гидролиз полисахаридов и дегидратацию пентоз в фурфурол в гомогенных условиях, биоконверсии целлолигнина твердофазной ферментацией мицелиальными грибами, приводящие к его обогащению белком;

– оптимальные технологические режимы процессов предварительной СВЧ-обработки целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов, повышающие

эффективность ферментативного и кислотного гидролиза, СВЧ-гидролиза полисахаридов растительной биомассы, обеспечивающего выход моносахаридов при одноступенчатом гидролизе, сравнимый с достигаемым традиционным способом с использованием пара, при значительно меньшей продолжительности (8–10 с вместо 35–40 мин); СВЧ-дегидратации модельных растворов ксилозы и пентозных гидролизатов с выходом фурфурола не менее 82% от теоретически возможного; а также биоконверсии целлолигнина и верхового малоразложившегося сфагнового торфа, обеспечивающей обогащение целлолигнина сырым протеином от 0 до 15,7%, малоразложившегося торфа – от 4,7 до 13,4%;

– принципиально новые способы *СВЧ-гидролиза* лигноцеллюлозных материалов и *СВЧ-дегидратации* пентозных гидролизатов в фурфурол, приводящие к существенной интенсификации процессов и обеспечивающие повышенный выход фурфурола, способы биоконверсии целлолигнина и верхового малоразложившегося торфа твердофазной ферментацией мицелиальными грибами;

– комплексная технология гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы, которая на основе установленных закономерностей и технологических параметров процессов гидролиза растительной биомассы и дегидратации пентоз в гомогенных условиях в фурфурол под действием энергии сверхвысоких частот и твердофазной ферментации целлолигнина обеспечивает получение фурфурола и обогащенной белком кормовой добавки без образования основного отхода гидролизного производства – лигнина.

Личный вклад соискателя. Автору принадлежит впервые выдвинутая и доказанная научная концепция повышения эффективности процессов комплексной гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы на основе использования энергии сверхвысоких частот и твердофазной ферментации; разработанные принципиально новые технологические процессы СВЧ-гидролиза растительного сырья и СВЧ-дегидратации пентозных гидролизатов в фурфурол, биоконверсии целлолигнина (и верхового сфагнового малоразложившегося торфа) для обогащения белком и получения растительной углеводно-белковой кормовой добавки; формулирование проблемы, выбор и разработка способов ее решения, обработка и интерпретация результатов эксперимента; разработка технологических и технических решений и рекомендаций по их практическому применению и внедрению.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты проведенных научных исследований были представлены в виде пленарных обзорных, секционных и стендовых докладов и обсуждены на 55-й конференции Белорусского технологического института (Минск, 1990 г.); Республиканской конференции «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии (Гродно, 1996 г.); Международных симпозиумах и конференциях: «Строение, гидролиз и биотехнология растительной биомассы» (Санкт-Петербург, 1992 г.), «Лес-95» (Минск,

1995 г.), «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 1997 г.), «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе» (Минск, 1997 г.), «Лесная наука на рубеже XXI века» (Гомель, 1997 г.), «Лес – экология и ресурсы» (Минск, 1998 г.), «Проблемы микробиологии и биотехнологии» (Минск, 1998 г.), «Разработка импортозамещающих технологий в химической промышленности» (Минск, 1999 г.), «Ресурсосберегающие технологии в лесном хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей промышленности» (Минск, 1999 г.), «Микробиология и биотехнология на рубеже XXI столетия» (Минск, 2000 г.), «Леса Беларуси, их рациональное использование» (Минск, 2000 г.), «Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов» (Минск, 2001 г.), «Technologia drewna, Drewno-material XXI wieku» (Warszawa, 2001 г.), «Состояние и перспективы производства и применения кормового микробного белка в Республике Беларусь» (Минск, 2002 г.), «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2003 г.), «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 2005 г.), «Торф в решении проблем энергетики, сельского хозяйства и экологии» (Минск, 2006 г.), «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 2007 г.), «Система управления экологической безопасностью» (Екатеринбург, 2006 г.), «Химия и полная переработка биомассы леса» (Санкт-Петербург, 2010 г.), «Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine» (Saint-Peterburg, 2011 y.) и научно-технических конференциях БГТУ (1990–2012 гг.).

Опубликованность результатов диссертации. Результаты диссертации опубликованы в 57 научных работах, в том числе 1 монографии, 28 статьях в научных журналах, 1 статье в сборниках научных трудов, 13 материалах конференций, 9 тезисах конференций, в описаниях изобретений к 4 патентам и 1 заявке на получение патента Республики Беларусь.

Структура и объем диссертации. Диссертация (230 с.) состоит из перечня условных обозначений (1 с.), введения (2 с.), общей характеристики работы (5 с.), 7 глав (190 с.), заключения (3 с.), библиографического списка (25 с.), содержащего 240 использованных источников (18,5 с.) и 57 собственных работ соискателя (6,5 с.), включая титульный лист (1 с.), оглавление (3 с.) и приложения (159 с., отдельный том). Результаты исследований изложены на 143 с. машинописного текста и представлены на 54 иллюстрациях (29 с.) и в 44 таблицах (15 с.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена анализу научной и технической литературы по особенностям состава и химического строения основных компонентов расти-

тельной биомассы, теории, технологии, состоянию и перспективах развития способов ее гидролитической и микробиологической переработки, наиболее широко применяемых в мировой практике для получения фурфурола и белок-содержащих кормовых добавок. Показано, что неоднородность химического строения и особенности надмолекулярной структуры основных по количественному содержанию компонентов растительной биомассы в значительной степени влияют на эффективность их превращений при гидролитических и ферментативных воздействиях.

Указанные причины обуславливают высокую энергоемкость и недостаточную эффективность существующих методов жидкофазного кислотного и парофазного гидролиза растительной биомассы.

Отмечено, что в настоящее время одним из наиболее перспективных методов переработки растительной биомассы является ферментативный гидролиз, для повышения эффективности которого необходима предварительная обработка лигноцеллюлозных материалов различными методами. В литературе имеются немногочисленные и противоречивые результаты японских исследователей об использовании СВЧ-энергии для повышения эффективности биоконверсии некоторых лигноцеллюлозных материалов в этанол.

Однако полностью отсутствует информация о применении СВЧ-энергии для повышения реакционной способности лигноцеллюлозных материалов при биоконверсии в белок, осуществления гидролитической деструкции полисахаридов и дегидратации пентоз в фурфурол. Научная гипотеза об использовании СВЧ-энергии для решения указанных задач выдвинута нами впервые.

Впервые также выдвинута научная гипотеза о том, что для биоконверсии лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) в белок методом твердофазной ферментации (ТФФ) представляет интерес отход, прошедший обработку в условиях гидролиза гемицеллюлоз, при производстве фурфурола или получении пентозных гидролизатов (целлолигнин), а также верховой малоразложившийся торф, подвергшийся биологической обработке в естественных условиях.

Анализ литературы позволил сделать вывод о том, что нерешенными до настоящего времени являются следующие научные и технические проблемы.

Основной *нерешенной научной проблемой* при гидролитической переработке растительной биомассы является отсутствие научно обоснованных данных по эффективным способам повышения реакционной способности основного по количеству углеводного компонента — целлюлозы, надмолекулярная структура которой препятствует эффективному осуществлению кислотного и ферментативного гидролиза. Это диктует необходимость проведения кислотного гидролиза при повышенных температурах и давлении, а при ферментативном гидролизе в виде нерастворимого субстрата требует значительной продолжительности процесса.

С научной точки зрения решение этой актуальной проблемы должно быть, по нашему мнению, основано на направленном увеличении реакционной способности целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов путем использования новых способов подвода энергии, в частности энергии сверхвысоких частот. Воздействие СВЧ-энергии обеспечивает интенсивный диэлектрический нагрев в массе материала, в результате чего должен происходить разрыв водородных связей и разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы, повышение реакционной способности лигноцеллюлозных материалов и эффективности их ферментативного и кислотного гидролиза. Кроме того, значительная скорость СВЧ-нагрева должна интенсифицировать и повысить эффективность процессов гидролиза растительной биомассы и дегидратации пентоз в гомогенных условиях и обеспечить высокий выход фурфурола. Остаток после гидролиза гемицеллюлоз (целлолигнин) может служить благоприятным субстратом, не требующим дополнительной обработки, для биоконверсии в белок методом твердофазной ферментации, что позволит обеспечить комплексную переработку растительной биомассы с получением фурфурола и белоксодержащей кормовой добавки и исключить отход гидролизного лигнина.

Основными *нерешенными техническими проблемами* являются:

- невысокая эффективность процесса гидролиза растительной биомассы (выход целевых продуктов около 20% от массы абсолютно сухого сырья, выход фурфурола при парофазном гидролизе 8–9% от массы сырья или не более 60% от теоретически возможного, значительное количество отходов, превышающих выход основной продукции);

- существенные энергетические затраты на процессы получения гидролизата, его подготовки к биохимической переработке, ферментации глубинным методом и получения готовой продукции;

- отсутствие эффективных технологических и технических решений комплексной безотходной гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы.

В диссертации впервые выдвинута и доказана научная концепция – разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы за счет разрыва межмолекулярных водородных связей, повышение реакционной способности лигноцеллюлозных материалов и эффективности технологических процессов гидролиза полисахаридов и дегидратации пентоз в фурфурол могут быть обеспечены на основе использования энергии сверхвысоких частот, а комплексная переработка растительной биомассы, исключая образование гидролизного лигнина, – путем ферментации в виде нерастворимого субстрата отхода после получения фурфурола или пентозных гидролизатов (целлолигнина), подвергнутого термокаталитической обработке растительного сырья в условиях гидролиза гемицеллюлоз, для биоконверсии в белоксодержащую кормовую добавку.

Вторая глава содержит описание объектов, методологии и методов исследований, а также применяемого оборудования и экспериментальных установок.

Общая структура проведения исследований приведена на рисунке 1.

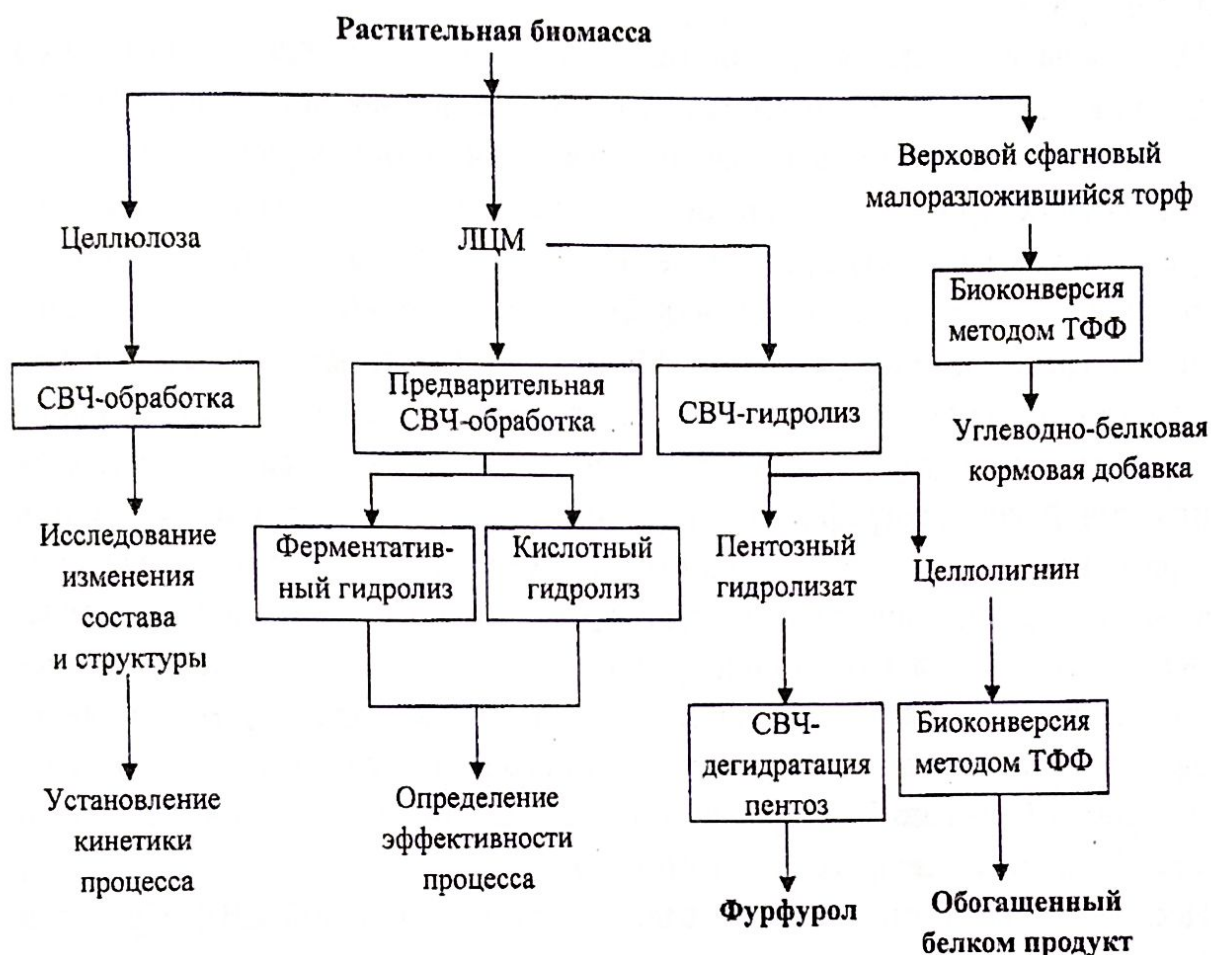


Рисунок 1 – Структура проведения исследований

При выполнении исследований использовали современные методы анализа: электрофизические (определение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, электрической проводимости, магнитной восприимчивости), термический, ИК-спектроскопический, газожидкостной хроматографии, а также стандартные химические и физико-химические методы, применяемые в химии и химической технологии древесины и другой растительной биомассы.

Определены физико-химические свойства объектов исследования – различных видов растительной биомассы (целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов) и пентозосодержащих растворов.

Для исследования влияния СВЧ-энергии на целлюлозу и лигноцеллюлозные материалы, осуществления процесса гидролиза полисахаридов растительной биомассы и дегидратации пентоз в фурфурол в гомогенных условиях

использовали СВЧ-установку волноводного типа с СВЧ-генератором выходной мощностью 1 кВт (частота поля 2400 МГц).

Парофазный и жидкофазный кислотный гидролиз растительной биомассы традиционным методом с применением для нагрева технологического пара проводили на пилотной установке, моделирующей условия работы промышленного аппарата.

Электрофизические характеристики целлюлозы определяли при помощи измерителя RCL типа Е7-12 на частоте 1 МГц, а также моста переменного тока типа Р5058 на частоте 10 кГц в слабых полях; точность измерения составляла 0,3–0,5%. ИК-спектроскопический анализ образцов целлюлозы различных видов осуществляли на спектрофотометре IR 75 с высокой разрешающей способностью в диапазоне длин волн 300–4000 см⁻¹. Термический анализ проводили в платиновом тигле на приборе фирмы MOM Q 1500D, позволяющем одновременно выполнять измерения массы образца в процессе непрерывного линейного изменения его температуры. Содержание фурфурола определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хром-4» с использованием детектора с ионизацией в пламени. Количественное определение фурфурола осуществляли методом внутреннего стандарта. Относительная ошибка определения не превышала 2%. Содержание редуцирующих веществ, легко- и трудногидролизуемых фракций в целлюлозе, легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в лигноцеллюлозных материалах, сырого протеина по методу Кьельдаля и истинного белка по Барнштейну определяли общепринятыми в химии и химической переработке древесины методами.

Исследования по определению влияния предварительной СВЧ-обработки на эффективность кислотного гидролиза лигноцеллюлозных материалов и гидролизу полисахаридов ЛЦМ под действием СВЧ-энергии, оптимизации параметров процесса твердофазной ферментации верхового малоразложившегося торфа мицелиальными грибами проводили с использованием методов планирования эксперимента. Результаты подвергали статистической обработке с получением адекватных математических моделей и нахождением оптимальных параметров, обеспечивающих максимальные значения критериев оптимизации. Относительная ошибка определения результатов, полученных с применением физических методов анализа, не превышала 1%, физико-химических – 2%, при определении компонентного состава растительной биомассы химическими методами – 5%.

Третья глава включает закономерности процесса направленной деструкции целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов под действием СВЧ-энергии, результаты по изучению изменения структуры и состава чистой целлюлозы, целлюлозы с различным содержанием легкогидролизуемой фракции и лигнина, а также лигноцеллюлозных материалов и параметры СВЧ-обработки, обеспечивающие повышение их реакционной способности.

На основании установленных зависимостей температуры СВЧ-нагрева, характеризующей процесс преобразования поглощенной материалом электромагнитной энергии в тепловую, и относительной потери массы целлюлозы различных видов и древесины березы от продолжительности СВЧ-обработки определены условия (продолжительность 2,0–2,5 мин, температура 160–180°C), при которых происходит максимальное образование легкогидролизуемых фракций целлюлозы и легкогидролизуемых полисахаридов ЛЦМ, но практически не изменяется суммарное содержание углеводов. Средняя скорость СВЧ-нагрева в диапазоне температур 20–250°C составляла 65–70°C/мин.

При оптимальных условиях СВЧ-обработки технической целлюлозы происходит существенное снижение ее степени полимеризации (от 1250–1350 для исходной до 400–500 после обработки).

Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рисунок 2) свидетельствуют о том, что при СВЧ-обработке увеличивается доля подведенной мощности, поглощаемой материалом и преобразуемой в тепло. Максимум диэлектрических потерь, обнаруженный при температуре –20°C, можно объяснить колебаниями групп $-\text{CH}_2\text{OH}$, что согласуется с литературными данными, полученными при установлении этого перехода не по максимуму диэлектрических потерь, а другими методами.

СВЧ-обработка вызывает повышение диэлектрической проницаемости (рисунок 2) микрокристаллической целлюлозы (максимально на 32%), что свидетельствует об изменении ее надмолекулярной структуры, так как известно, что значение диэлектрической проницаемости аморфных областей целлюлозы выше, чем кристаллических.

Анализ результатов определения диэлектрических параметров микрокристаллической целлюлозы показал, что воздействие СВЧ-энергии приводит к повышению ее диэлектрической проницаемости, уменьшению температуры максимальной проводимости, что снижает в результате нарушения надмолекулярной структуры материала величины потенциальных барьеров между макромолекулами, связанными между собой водородными связями. Это дает основание считать, что в процессе обработки целлюлозы под действием энергии сверхвысоких частот происходит разрушение межмолекулярных водородных связей.

Установлено, что снижение величины удельной магнитной восприимчивости микрокристаллической целлюлозы после СВЧ-обработки в 1,8 раза по сравнению с исходной свидетельствует об уменьшении диамагнетизма целлюлозы в результате активации неоднородностей в ее кристаллической и аморфной областях.

Результаты термического анализа показали, что процессы термодеструкции обработанной под действием энергии сверхвысоких частот микрокристал-

лической целлюлозы начинаются раньше, причем при более низких температурах, чем исходной, что говорит об ее аморфизации вследствие разрушения надмолекулярной структуры.

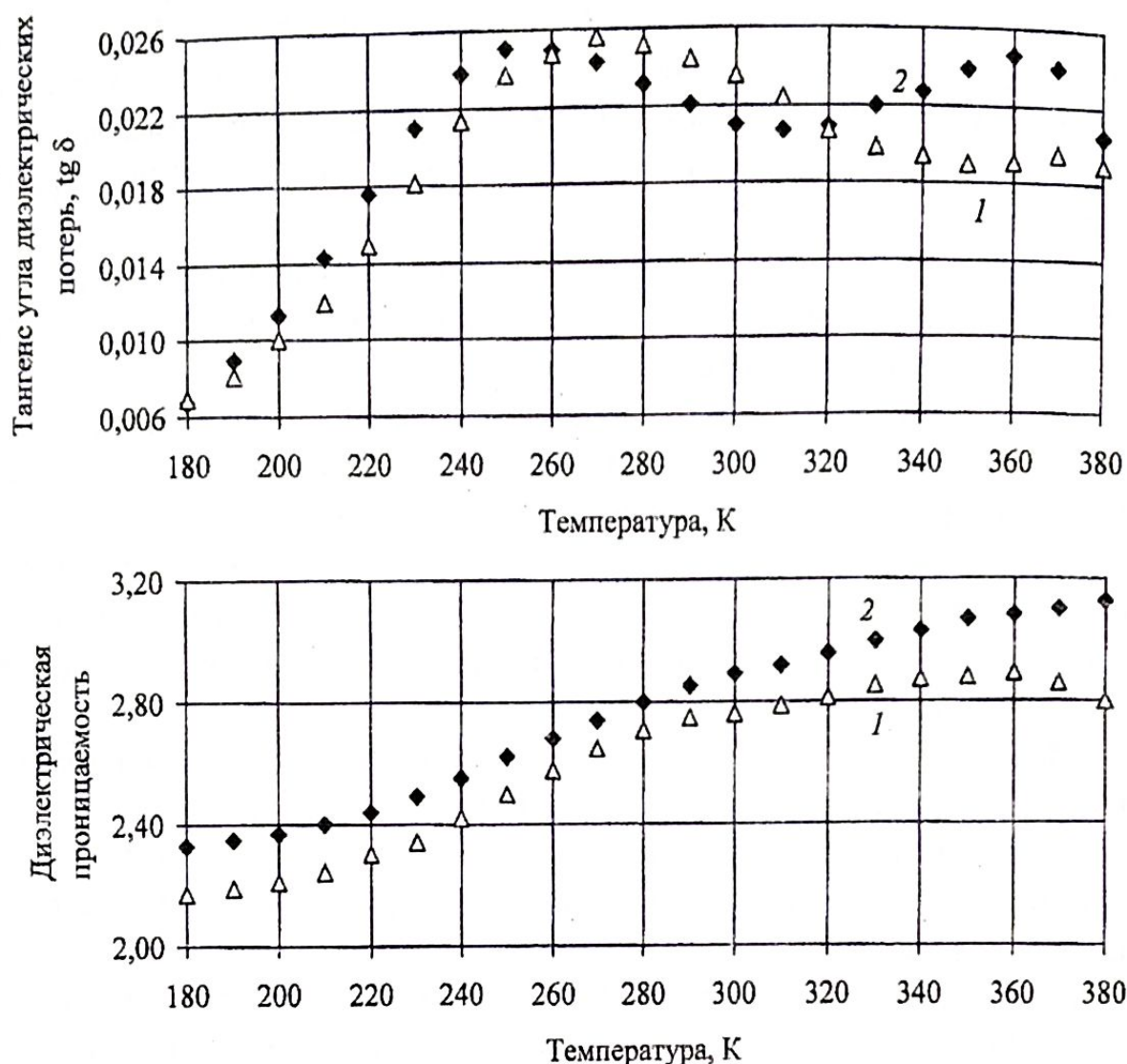


Рисунок 2 – Температурные зависимости диэлектрических характеристик исходной МКЦ (1) и после ее СВЧ-обработки (2)

Рассчитанное нами по методу Брандо значение эффективной энергии активации процесса термодеструкции микрокристаллической целлюлозы при СВЧ-обработке (31,42 кДж/моль) также подтверждает вывод о том, что под действием СВЧ-энергии происходит разрыв межмолекулярных водородных связей (прочность которых составляет 17–34 кДж/моль или примерно 28 кДж/моль) и разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы и, следовательно, повышение ее реакционной способности. Такое значение энергии активации соответствует температурному переходу, соотносимому с колебаниями $-\text{CH}_2\text{OH}$ -групп в аморфных областях целлюлозы.

Наличие в фильтрате после промывки обработанной микрокристаллической целлюлозы редуцирующих веществ до и после инверсии (0,39 и 1,16% соответственно) свидетельствует о том, что под действием СВЧ-энергии происходит также негидролитический разрыв гликозидных связей с образованием моно- и олигосахаридов.

Результаты ИК-спектроскопии целлюлозы (МКЦ и бисульфитной небеленой, содержащей 5,59% ЛГФ и 14,0% лигнина) показали, что наиболее характерные различия для образцов до и после СВЧ-обработки наблюдаются в области поглощения гидроксильных групп ($3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$), что служит дополнительным подтверждением разрушения ее надмолекулярной структуры.

Исключительно важное влияние на диэлектрические свойства целлюлозы, древесины и других лигноцеллюлозных материалов, а также на процессы их обработки химическими и физическими методами воздействия (в частности, с использованием СВЧ-энергии) оказывает содержание влаги и вид ее связи с материалом, что существенно изменяет их диэлектрические свойства.

Показано, что наиболее существенное увеличение содержания легкогидролизуемой фракции происходит после СВЧ-обработки неизмельченной целлюлозы воздушно-сухой влажности (в 4 раза по сравнению с исходной). При обработке целлюлозы, увлажненной водой выше предела насыщения, содержание легкогидролизуемой фракции увеличивается в существенно меньшей степени. Это объясняется тем, что в присутствии большого количества воды, диэлектрическая проницаемость которой значительно выше, чем целлюлозы, преимущественно осуществляется ее диэлектрический нагрев, а непосредственное воздействие СВЧ-энергии на целлюлозу начинается только после удаления основного количества влаги.

СВЧ-обработка измельченной на мельнице технической целлюлозы, имеющей рыхлую структуру, также приводит к меньшему образованию легкогидролизуемой фракции по сравнению с исходной (в 1,7 раза), что объясняется меньшей плотностью потока электромагнитного поля и наличием воздуха в пространстве между волокнами.

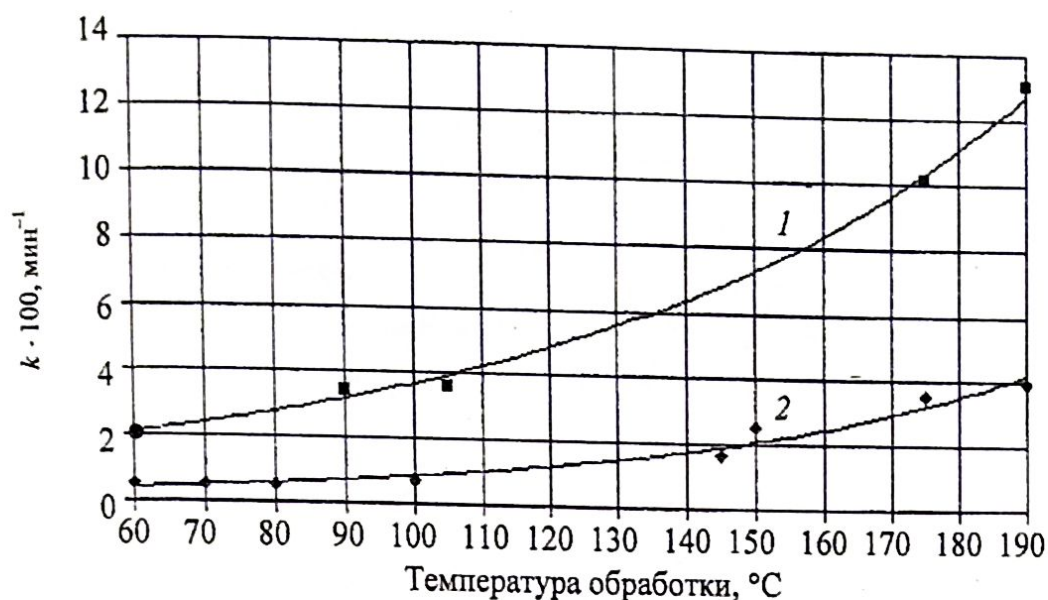
Установлено, что СВЧ-обработка целлюлозы в присутствии катализатора (0,5%-ного раствора серной кислоты, применяемой для гидролиза растительного сырья в производственных условиях) и воды, необходимой для осуществления процесса гидролиза, приводит к увеличению содержания легкогидролизуемой фракции на 30% по сравнению с обработкой целлюлозы, не содержащей катализатора. Более высокая эффективность СВЧ-обработки целлюлозы, пропитанной раствором серной кислоты, подтверждается повышением содержания в фильтрате после промывки обработанных образцов водой растворимой углеводной фракции. При последующей инверсии фильтрата в нем обнаружено наличие редуцирующих веществ (1,27% от массы абсолютно сухой навески).

Доказано, что содержание присутствующего в технической целлюлозе и целлолигнине лигнина влияет на эффективность деструкции целлюлозы под действием СВЧ-энергии (рисунок 3): чем меньше количество лигнина, тем в большей степени увеличивается содержание легкогидролизуемых фракций (ЛГФ) в целлюлозе и легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГПС) в целлолигнине (при содержании лигнина 0,5; 14,0 и 45,0% – в 4,4; 2,2 и 2,0 раза соответственно).



Рисунок 3 – Влияние лигнина на содержание легкогидролизуемых фракций (ЛГФ) при СВЧ-обработке целлюлозы и легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГПС) – целлолигнина

Установленные закономерности изменения логарифма количества непрореагировавшей целлюлозы от продолжительности термической деструкции при СВЧ-нагреве имеют прямолинейный характер. Это указывает на то, что данный процесс подчиняется уравнению первого порядка. Зависимости константы скорости деструкции целлюлозы с различным содержанием лигнина (0,5; 14,0 и 45,0%) от температуры процесса при СВЧ-нагреве (рисунок 4), рассчитанные по количеству прореагировавшего вещества, показывают, что при достижении температуры 190°C скорость термодеструкции целлюлозы (содержащей 0,5% лигнина) в 3,2 раза выше, чем целлюлозы с содержанием лигнина 14,0%, что подтверждает сделанный нами на основании результатов изменения состава целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов вывод о существенном влиянии лигнина на деструкцию целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов под действием СВЧ-энергии.



1, 2 – целлюлоза с содержанием лигнина 0,5 и 14,0% соответственно

Рисунок 4 – Зависимость константы скорости k процесса термодеструкции целлюлозы при СВЧ-обработке от температуры

Сопоставимые результаты определения электрофизических характеристик, химического анализа, термогравиметрии, эффективной энергии активации процесса, ИК-спектроскопии целлюлозы подтверждают выдвинутую нами научную гипотезу о возможности применения энергии сверхвысоких частот для нарушения кристаллической структуры целлюлозы и повышения за счет этого ее реакционной способности. Это позволяет сделать вывод о том, что надмолекулярная структура целлюлозы под действием энергии сверхвысоких частот разрушается.

Впервые доказано, что при термической деструкции целлюлозы под действием СВЧ-энергии происходит разрушение ее надмолекулярной структуры за счет разрыва водородных связей между ее макромолекулами (рисунок 5). Это облегчает расщепление гликозидных связей целлюлозы с образованием олигосахаридов, а в присутствии катализатора – моносахаридов.

Установлено, что изменения состава и структуры целлюлозы в результате воздействия СВЧ-энергии обеспечивают повышение реакционной способности лигноцеллюлозных материалов.

Показано (рисунок 6), что СВЧ-обработка древесины, например березы, приводит к уменьшению содержания трудногидролизуемых полисахаридов (ТГПС) и, следовательно, увеличению количества легкогидролизуемых полисахаридов. При СВЧ-обработке древесины березы в диапазоне температур 160–180 $^{\circ}\text{C}$ (продолжительность воздействия 2,0–2,5 мин) достигается максимальное увеличение (на 10,7%) содержания легкогидролизуемой фракции.

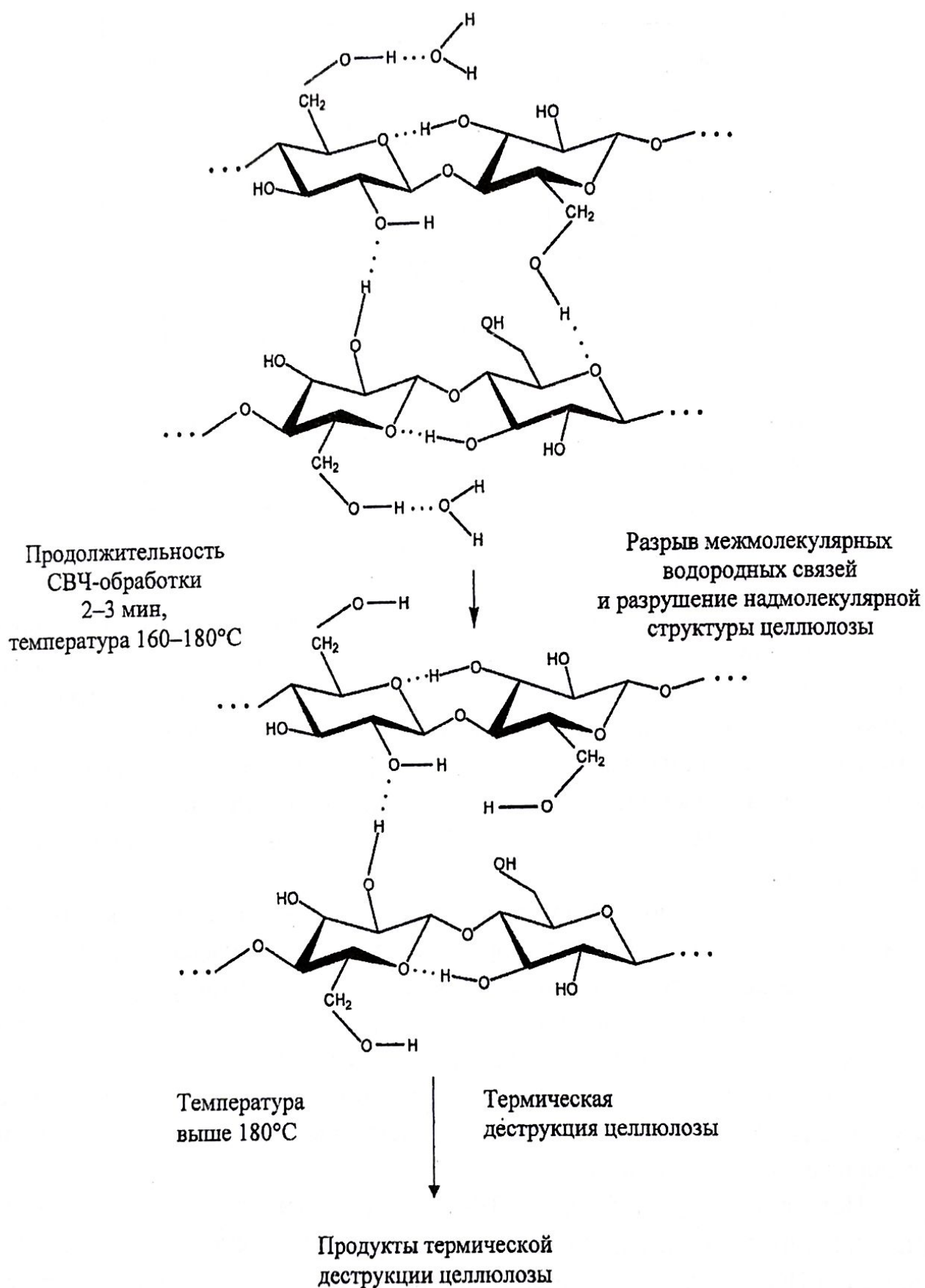
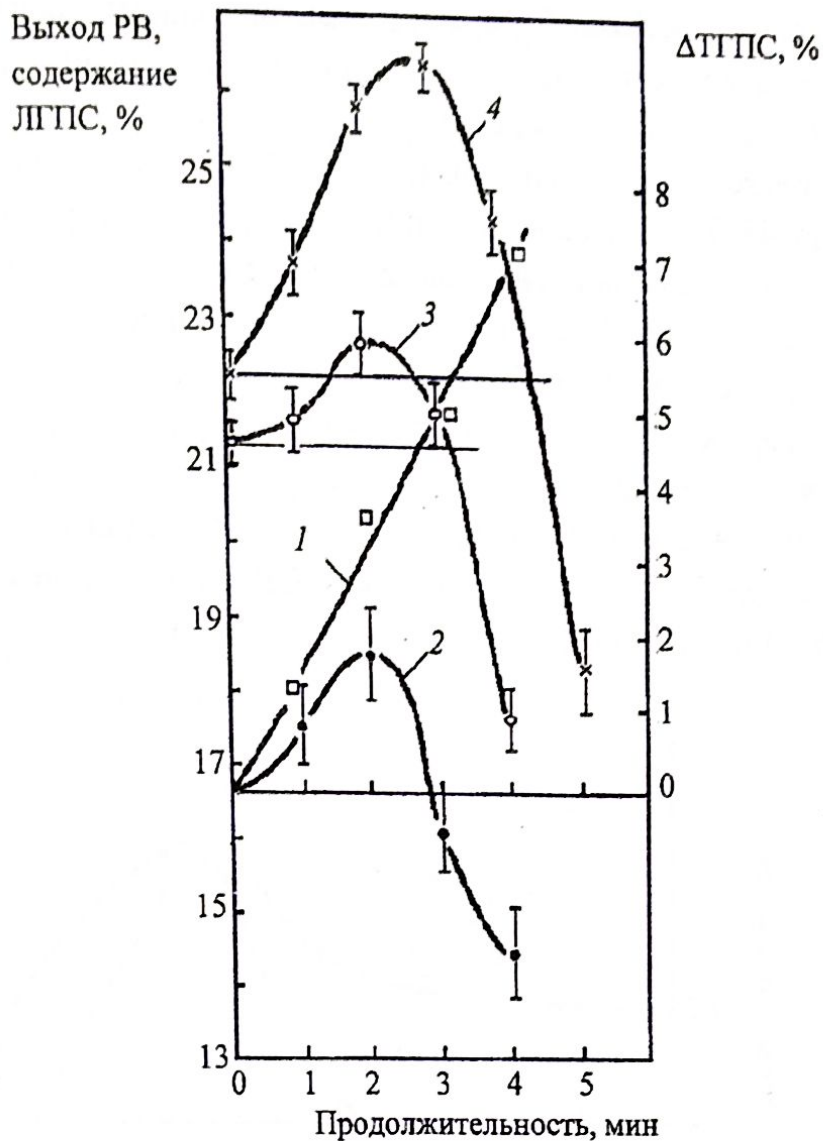


Рисунок 5 – Превращения целлюлозы под действием СВЧ-энергии



- 1 – продукты деструкции ТГПС: $\Delta\text{ТГПС} = \text{ТГПС}_0 - \text{ТГПС}$,
где ТГПС_0 – содержание ТГПС в исходной древесине;
ТГПС – содержание ТГПС после СВЧ-обработки;
2 – содержание ЛГПС после предварительной обработки;
3, 4 – выход РВ после гидролиза при температурах 140 и 160°C соответственно

Рисунок 6 – Влияние СВЧ-обработки на изменение состава полисахаридов и реакцию способность древесины березы

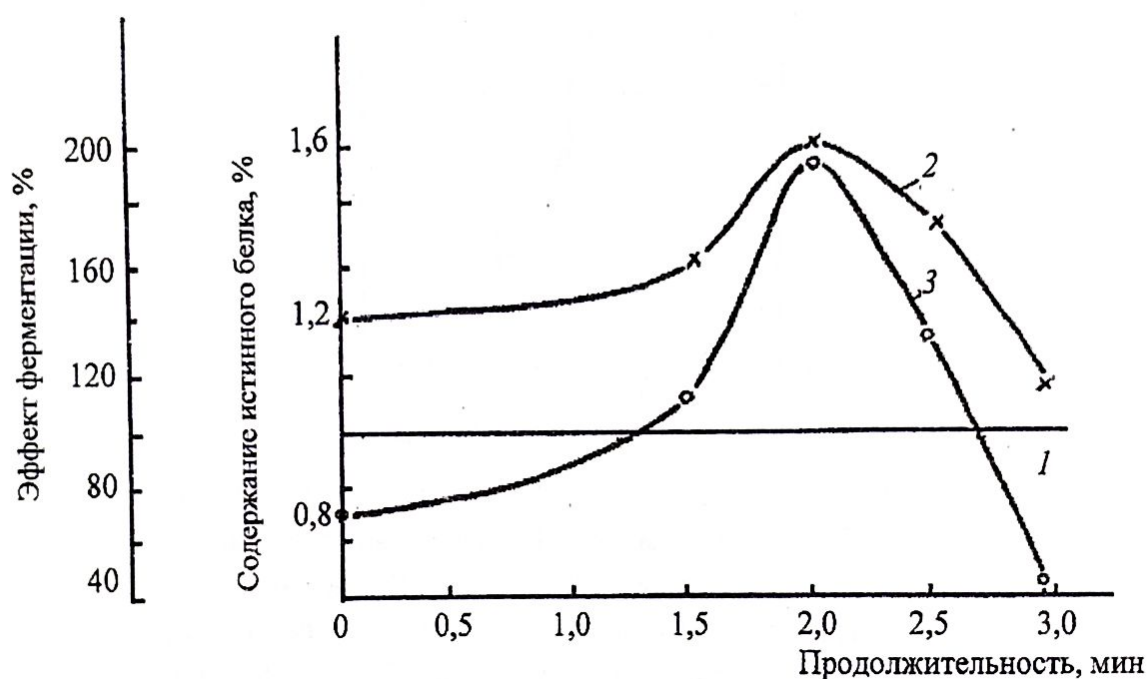
Данное обстоятельство приводит к увеличению выхода редуцирующих веществ при последующем кислотном гидролизе на 21% (при температуре гидролиза 160°C).

Таким образом, нами доказано, что под действием СВЧ-энергии происходит повышение реакционной способности и гидролизуемости древесины березы при кислотном гидролизе.

Четвертая глава содержит результаты исследований по изучению влияния энергии сверхвысоких частот на эффективность ферментативного и кислотного гидролиза лигноцеллюлозной растительной биомассы.

В процессе *твердофазной ферментации* древесины, например, березы, подвергнутой предварительному воздействию СВЧ-энергии (при продолжительности обработки 2 мин, температуре 160°C), грибами вида *Trichoderma viride* наибольшее количество сахаров (3,93–4,22% к абсолютно сухой массе) накапливается за 48–72 ч. Целлюлолитическая активность ферментов (по активности 1,4-β-глюканцеллобиогидролазы) при ферментации обработанного субстрата несколько выше (14,29–17,27 мг редуцирующих сахаров на 1 г субстрата), чем при ферментации необработанного (13,85 мг/г).

Предварительная СВЧ-обработка древесины березы приводит к увеличению содержания сырого протеина от 1,3 (до ферментации) до 2,27% (после ферментации) и истинного белка от 0,57 до 1,64%. Выход истинного белка после ферментации обработанной под действием СВЧ-энергии древесины увеличивается на 65,6% по сравнению с исходной (рисунок 7).



- 1 — исходное содержание истинного белка (C_n);
 2 — выход истинного белка после ферментации (C_f);
 3 — эффект ферментации при действии СВЧ-энергии
 $(Э = [(C_f - C_n) / C_n] \cdot 100)$

Рисунок 7 — Влияние продолжительности предварительной СВЧ-обработки древесины на выход истинного белка при твердофазной ферментации грибами *Trichoderma viride*

Влияние предварительной СВЧ-обработки древесины березы и целлюлозы древесины березы на эффективность *кислотного гидролиза*, осуществляемого с использованием для нагрева технологического пара, оценивали по выходу редуцирующих веществ (РВ). Результаты исследований показали (таблица 1),

что СВЧ-обработка приводит к увеличению выхода редуцирующих веществ при последующем кислотном гидролизе древесины березы в 1,1–1,2 раза, целлолигнина (остатка после гидролиза гемицеллюлоз) – в 2–11 раз в зависимости от условий гидролиза по сравнению с необработанными материалами. Необходимо подчеркнуть, что наибольший эффект СВЧ-обработки наблюдается при сравнительно невысоких температурах последующего гидролиза древесины березы (145°C) и целлолигнина (160°C), что позволяет проводить процесс кислотного гидролиза при меньших температурах и, следовательно, при меньших энергетических затратах, что имеет важное значение для гидролизного производства, отличающегося высокой энергоемкостью процессов.

Таблица 1 – Влияние температуры t и концентрации катализатора C на эффективность гидролиза древесины березы (числитель) и целлолигнина древесины березы (знаменатель)

Номер опыта	Факторы		Выход РВ, %		Содержание ТГПС, %	
	$t, ^\circ\text{C} (X_1)$	$C, \% (X_2)$	СВЧ-обработка	без обработки	СВЧ-обработка	без обработки
1	160	1,5	22,69/23,41	20,98/8,78	26,66/27,33	27,90/40,60
2	160	0,5	24,80/19,89	20,66/4,94	33,91/39,52	36,32/54,10
3	130	1,5	23,84/15,45	21,18/3,04	33,79/39,18	35,85/1,63
4	130	0,5	17,37/14,12	14,21/1,20	43,07/43,15	45,64/56,50
5	160	1,0	23,18/23,95	21,11/6,87	28,79/32,81	31,39/49,60
6	130	1,0	24,30/16,37	20,83/2,82	35,68/40,63	37,34/53,71
7	145	1,5	24,20/17,37	20,87/8,16	33,43/38,32	35,52/45,54
8	145	0,5	23,83/15,14	19,98/5,48	36,15/42,87	40,77/52,04
9	145	1,0	24,81/17,96	21,42/7,06	34,09/37,96	36,79/46,52

Следует отметить, что СВЧ-обработка требует, в свою очередь, дополнительных энергетических затрат, что является препятствием для использования в производственных условиях. В то же время, как показали впервые полученные нами результаты исследований, СВЧ-обработка целлюлозы в присутствии воды и катализатора (серной кислоты) приводит не только к повышению ее гидролиземости, но и образованию моносахаридов. Это позволило сначала выдвинуть предположение, а затем доказать, что применение энергии сверхвысоких частот, обеспечивающей значительно большую скорость нагрева по сравнению с конвективным, целесообразно для непосредственного осуществления процесса гидролиза полисахаридов растительной биомассы до моносахаридов при повышенных температурах. Это направление является, по нашему мнению, одним из наиболее перспективных.

В работе впервые изучена возможность осуществления процесса гидролиза полисахаридов лигноцеллюлозных материалов в присутствии катализатора (водного раствора серной кислоты) при повышенных температуре и давлении с использованием энергии сверхвысоких частот (СВЧ-гидролиз) взамен традиционно применяемого в качестве теплоносителя технологического пара.

Использование СВЧ-энергии обеспечивает интенсивный нагрев гидролизуемой растительной биомассы – при гидролизе температура в реакционной зоне составляла 140°C при продолжительности воздействия 6 с, достигая 180–200°C за 8–10 с.

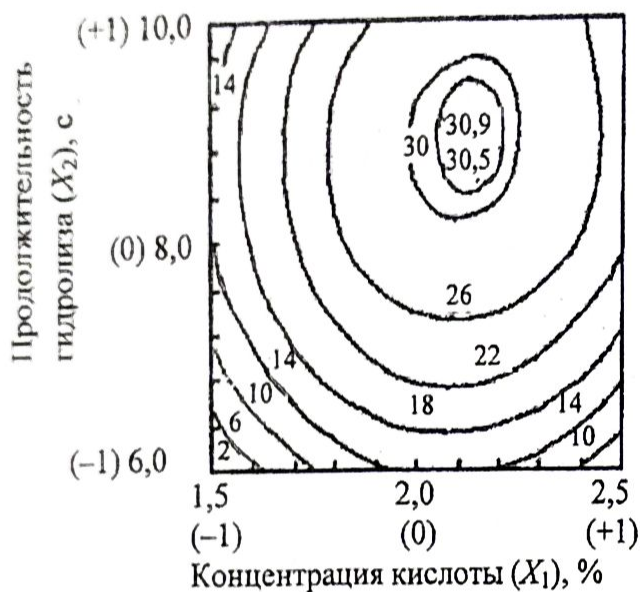


Рисунок 8 – Зависимость выхода РВ (линии равного уровня) от условий гидролиза

Максимальный выход редуцирующих веществ, полученный при оптимизации результатов планирования эксперимента, составил при одноступенчатом гидролизе древесины березы 30,9% при продолжительности процесса 9 с (рисунок 8). Практически такой же выход РВ при кислотном гидролизе древесины, осуществляемом традиционным способом нагрева, обеспечивается при сопоставимых условиях по температуре процесса и концентрации серной кислоты при продолжительности 30–40 мин.

Интенсификация процесса гидролиза полисахаридов под действием СВЧ-энергии подтверждена также при использовании бисульфитной целлюлозы и овсяной соломы.

Таким образом, впервые доказана эффективность использования энергии сверхвысоких частот для осуществления процесса гидролитической деструкции полисахаридов растительной биомассы. Применение СВЧ-энергии позволяет существенно интенсифицировать процесс гидролиза, отказаться от использования технологического пара и осуществлять гидролиз в аппаратах непрерывного, а не периодического действия.

Пятая глава посвящена доказательству гипотезы об интенсификации и повышении выхода фурфурола при дегидратации пентоз в гомогенных условиях под действием энергии сверхвысоких частот (СВЧ-дегидратация).

На основании закономерностей изменения температуры растворов ксилозы с различным содержанием катализатора (серной кислоты) от продолжительности СВЧ-обработки показано (рисунок 9), что использование СВЧ-энергии обеспечи-

васт интенсивный нагрев растворов с начальной температурой 20°C: например, температура 160–165°C при обработке 1,5%-ного раствора ксилозы с содержанием серной кислоты 0,5% достигается за 10 с. При указанных условиях СВЧ-дегидратации реагирует значительная доля исходной ксилозы, обеспечивая максимальный выход фурфурола 73,7% от теоретически возможного (таблица 2).

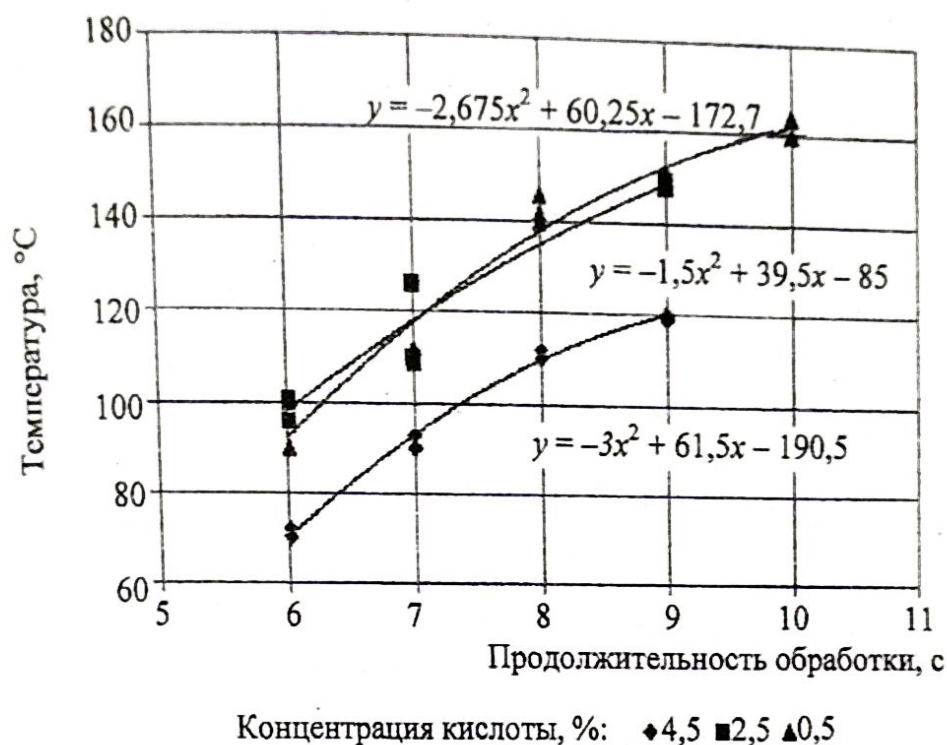


Рисунок 9 – Зависимость температуры нагрева растворов ксилозы от продолжительности СВЧ-воздействия

Таблица 2 – Влияние условий СВЧ-дегидратации ксилозы на выход фурфурола при однократной обработке

Концентрация катализатора, %	Условия СВЧ-обработки		Доля прореагировавшей ксилозы, %	Константа скорости дегидратации ксилозы, с ⁻¹	Выход фурфурола, % от теоретически возможного
	продолжительность, с	температура, °C			
4,5	6	70	9,8	0,020	14,5
	7	90	29,4	0,050	39,8
	8	110	36,9	0,058	46,9
	9	120	60,4	0,100	78,0
2,5	6	100	8,5	0,015	8,90
	7	120	23,9	0,039	27,4
	9	150	44,5	0,066	55,2
0,5	6	95	4,3	0,007	4,30
	7	110	11,5	0,018	10,0
	8	140	28,7	0,042	32,5
	9	150	38,0	0,053	49,3
	10	160	49,7	0,069	73,7

Аналогичные зависимости получены при СВЧ-обработке растворов ксилозы, предварительно нагретых до температуры 100°C (при которой в производственных условиях осуществляется операция инверсии пентозных гидролизатов), что обеспечило достижение температуры $160\text{--}165^{\circ}\text{C}$ за 4 с.

Величина эффективной энергии активации, рассчитанная по функциональным зависимостям логарифма константы скорости образования фурфурола ($\lg k$) от $1/t$ (рисунок 10, а), составила $120\text{--}135$ кДж/моль, что не противоречит известным данным об энергии активации процесса распада ксилозы, составляющей $110\text{--}140$ кДж/моль.

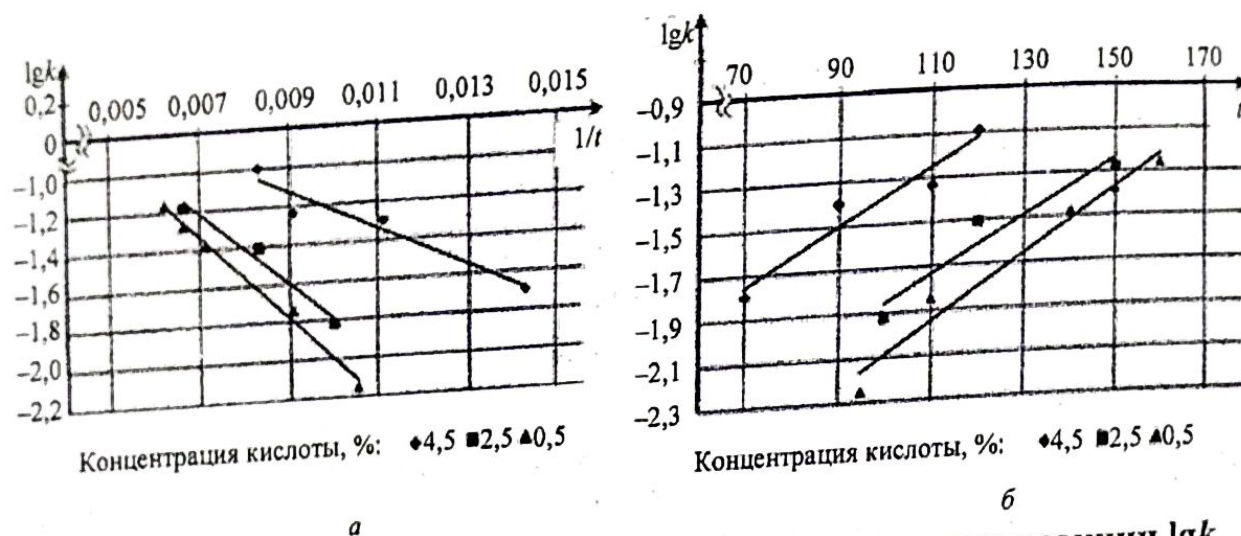


Рисунок 10 – Зависимости логарифма константы скорости реакции $\lg k$ образования фурфурола из ксилозы при различной концентрации серной кислоты от температуры ($1/t$ (а) и t (б))

Прямолинейный характер зависимостей $\lg k$ от температуры t свидетельствует о том, что реакция СВЧ-дегидратации ксилозы в гомогенных условиях описывается уравнением первого порядка. Установленные кинетические закономерности процесса СВЧ-дегидратации показывают (рисунок 10, б), что скорость образования фурфурола в $420\text{--}445$ раз выше, чем при конвективном нагреве в сопоставимых условиях (температура 160°C , концентрация серной кислоты $0,5\%$) при использовании технологического пара.

В связи с тем, что продолжительность однократной СВЧ-обработки растворов ксилозы ограничивалась 10 с (4 с – при обработке растворов, предварительно нагретых до 100°C) по техническим причинам, не представлялось возможным проводить процесс при более высоких температурах. Для повышения выхода фурфурола осуществляли многократную обработку растворов ксилозы при базовой продолжительности однократного воздействия (8–10 с), приводящей к получению более высоких значений выхода фурфурола.

В качестве примера в таблице 3 приведены результаты по определению выхода фурфурола, полученные при многократной СВЧ-обработке $1,5\%$ -ных

растворов ксилозы, которые содержат серную кислоту концентрацией 0,5%, применяемую в производственных условиях при перколяционном гидролизе для получения пентозных гидролизатов.

Таблица 3 – Выход фурфурола при СВЧ-дегидратации 1,5%-ных растворов ксилозы с содержанием серной кислоты 0,5%

Базовая продолжительность СВЧ-обработки, с	Кратность обработки	Общая продолжительность СВЧ-обработки, с	Выход фурфурола, %		Количество непрореагировавшей ксилозы, %
			от массы исходной ксилозы	от теоретически возможного	
8	2	16	7,21	11,27	82,17
8	3	24	16,21	25,33	71,73
8	4	32	21,08	32,95	62,65
8	10	80	15,59	24,37	45,62
9	5	45	26,36	41,19	48,73
10	3	30	52,72	82,38	5,53

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для образования фурфурола определяющее значение имеет базовая продолжительность (температура) СВЧ-воздействия. При трехкратной обработке растворов ксилозы, содержащих 0,5% серной кислоты, с базовой продолжительностью 10 с, обеспечивающей температуру 160°C (см. рисунок 6 на с. 17), достигается максимальный выход фурфурола (таблица 3) от теоретически возможного (82,38%).

Показано, что, наряду с древесиной лиственных пород, для получения пентозных гидролизатов возможно использование пентозансодержащего древесно-кустарникового сырья. Выход фурфурола при СВЧ-дегидратации гидролизатов, полученных гидролизом гемицеллюлоз древесины березы и древесно-кустарникового сырья, составил 82,50% от теоретически возможного, что имеет важное практическое значение.

Таким образом, в диссертации впервые доказана возможность осуществления процесса дегидратации пентоз в фурфурол в гомогенных условиях под действием СВЧ-энергии без применения технологического пара. Установленные кинетические закономерности и найденные условия СВЧ-дегидратации растворов пентоз (концентрация серной кислоты 0,5%, температура 160°C, продолжительность обработки 30 с) обеспечивают выход фурфурола 82,38% от теоретически возможного при дегидратации модельных растворов ксилозы, а при использовании пентозных гидролизатов – 82,50%.

Шестая глава включает впервые выполненные результаты исследований по биоконверсии целлолигнина и верхового малоразложившегося торфа твердофазной ферментацией мицелиальными грибами.

Показано, что целлюлолигнин, оставшийся после гидролиза гемицеллюлоз растительной биомассы, целесообразно применять для биоконверсии без его дополнительной предварительной обработки. Кроме того, нами выдвинуто и доказано предположение, что для биоконверсии в белок перспективным является использование верхового сфагнового малоразложившегося торфа, прошедшего предварительную биологическую обработку в естественных условиях.

Установлено, что из применявшихся для биоконверсии целлюлолигина березовых опилок и древесно-кустарникового сырья методом твердофазной ферментации в качестве продуцентов белка мицелиальных грибов *Trichoderma viride*, *Aspergillus niger*, *Coriolus hirsutus* наиболее эффективные результаты получены при использовании микромицетов *Aspergillus niger* и *Trichoderma viride* как в виде монокультур, так и при их смешанном культивировании.

Максимальное обогащение целлюлолигина сырым протеином (15,7%) достигается при применении смешанной культуры микромицетов *Aspergillus niger* и *Trichoderma viride*, обладающей наиболее полноценным комплексом целлюлолитических ферментов (таблица 4). Практически такое же содержание белка достигается при использовании монокультур *Trichoderma viride* и *Aspergillus niger*, но при большей продолжительности ферментации. Кроме того, при биоконверсии целлюлолигина микромицетами происходит снижение трудногидролизуемых полисахаридов и лигнина.

Таблица 4 – Показатели процесса биоконверсии целлюлолигина березовой древесины смешанной культурой грибов *Trichoderma viride* и *Aspergillus niger* в зависимости от продолжительности ферментации

Продолжительность ферментации, ч	Содержание, % от массы абсолютно сухого субстрата			
	полисахариды	моносахариды	лигнин	протеин
24	50,5	0,18	30,2	4,2
48	41,1	0,26	23,4	9,5
72	37,3	0,20	13,9	10,9
96	31,9	0,16	12,1	12,8
120	28,8	0,10	11,4	15,2
168	28,6	0,05	10,6	15,6
240	28,6	0,02	9,8	15,7

Компонентный состав целлюлолигина после его биоконверсии соответствует требованиям для белоксодержащих кормовых добавок.

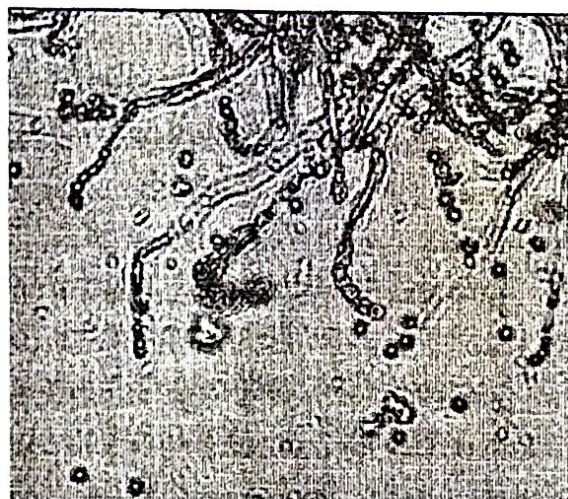
Применение целлюлолигина для биоконверсии в виде нерастворимого субстрата обеспечивает комплексное использование растительной биомассы и исключает образование основного крупнотоннажного отхода гидролизного производства – технического лигнина.

Перспективным сырьем для биоконверсии с целью получения белоксодержащих кормовых добавок является также верховой малоразложившийся торф, прошедший предварительную биологическую обработку в естественных условиях, но сохранивший основное количество полисахаридов. Его также использовали в качестве субстрата для твердофазной ферментации.

Для биоконверсии малоразложившегося торфа применяли культуры микроорганизмов, выделенные нами из залежей различных месторождений Республики Беларусь и осуществляющие в природных условиях процессы, аналогичные исследуемым. На основании определения продуктивности выделенных культур по накоплению сырого протеина при твердофазной ферментации верхового малоразложившегося торфа и динамики их роста при различных температурах и значениях pH процесса были отобраны два штамма микроорганизмов, изучение морфологических характеристик и физиологических особенностей которых позволило определить их родовую принадлежность (рисунок 11): *Trichoderma* sp. ТБ 01 и *Aspergillus* sp. ТБ 03.



а



б

Рисунок 11 – Морфологические особенности *Aspergillus* sp. ТБ 03 (а)
и *Trichoderma* sp. ТБ 01 (б)
(увеличение 630х)

Твердофазное культивирование верхового торфа мицелиальными грибами обеспечивает увеличение, как видно из таблицы 5, содержания в нем сырого протеина и истинного белка.

Оптимизация процесса биоконверсии верхового торфа выделенными из естественной среды обитания микромицетами *Aspergillus* sp. ТБ 03 и *Trichoderma* sp. ТБ 01 с применением статистических методов планирования эксперимента позволила определить параметры твердофазной ферментации (температура 29°C, влажность 63%, pH 5), обеспечивающие максимальное

накопление протеина (13,4%) в конечном продукте при использовании смешанной культуры *Trichoderma* sp. ТБ 01 и *Aspergillus* sp. ТБ 03.

Таблица 5 – Показатели процесса биоконверсии верхового торфа мицелиальными грибами *Aspergillus* sp.ТБ 03 и *Trichoderma* sp. ТБ 01

Продолжительность ферментации, ч	<i>Aspergillus</i> sp.ТБ 03			<i>Trichoderma</i> sp. ТБ 01			<i>Trichoderma</i> sp. ТБ 01 и <i>Aspergillus</i> sp. ТБ 03		
	Содержание, % от массы абсолютно сухого субстрата								
	РВ	сырой протеин	истинный белок	РВ	сырой протеин	истинный белок	РВ	сырой протеин	истинный белок
Субстрат с посев- ным материалом	0,57	6,6	6,1	0,71	7,5	6,5	0,76	7,7	6,3
24	0,42	6,7	6,2	0,56	7,5	6,9	0,61	9,1	7,3
48	0,28	7,8	7,3	0,27	7,9	7,2	0,32	10,6	8,6
72	0,54	8,1	7,5	0,45	8,3	7,5	0,47	11,0	8,8
96	0,53	8,3	7,9	0,43	8,5	7,7	0,45	11,1	9,2
144	0,48	9,1	8,5	0,40	8,6	7,9	0,38	11,7	9,5
168	0,43	9,3	8,6	0,37	9,1	8,0	0,35	12,9	10,3
192	0,41	9,3	8,6	0,36	9,1	8,0	0,32	12,9	10,3

Таким образом, нами также впервые доказана целесообразность и эффективность процесса биоконверсии верхового малоразложившегося торфа белком в виде нерастворимого субстрата для его обогащения белком до 13,4%.

В седьмой главе приведено описание разработанной принципиально новой технологии комплексной гидролитической и микробиологической безотходной переработки растительной биомассы, включающей осуществление гидролиза полисахаридов лигноцеллюлозных материалов, дегидратацию пентозного гидролизата в фурфурол под действием СВЧ-энергии и биоконверсию отхода после гидролиза гемицеллюлоз (целлолигнина) твердофазной ферментацией мицелиальными грибами для обогащения белком. Разработанная технология (рисунок 12) обеспечивает следующие принципиально новые отличия и преимущества по сравнению с существующей:

- исключение энергоемких стадий перколяционного гидролиза целлолигнина, подготовки гидролизата к биохимической переработке, глубинного культивирования дрожжей, концентрирования дрожжевой суспензии и сушки кормовых дрожжей;
- осуществление интенсивного нагрева лигноцеллюлозных материалов и пентозных гидролизатов без применения технологического пара;
- безотходность: исключается основной крупнотоннажный отход гидролизного производства – технический лигнин;

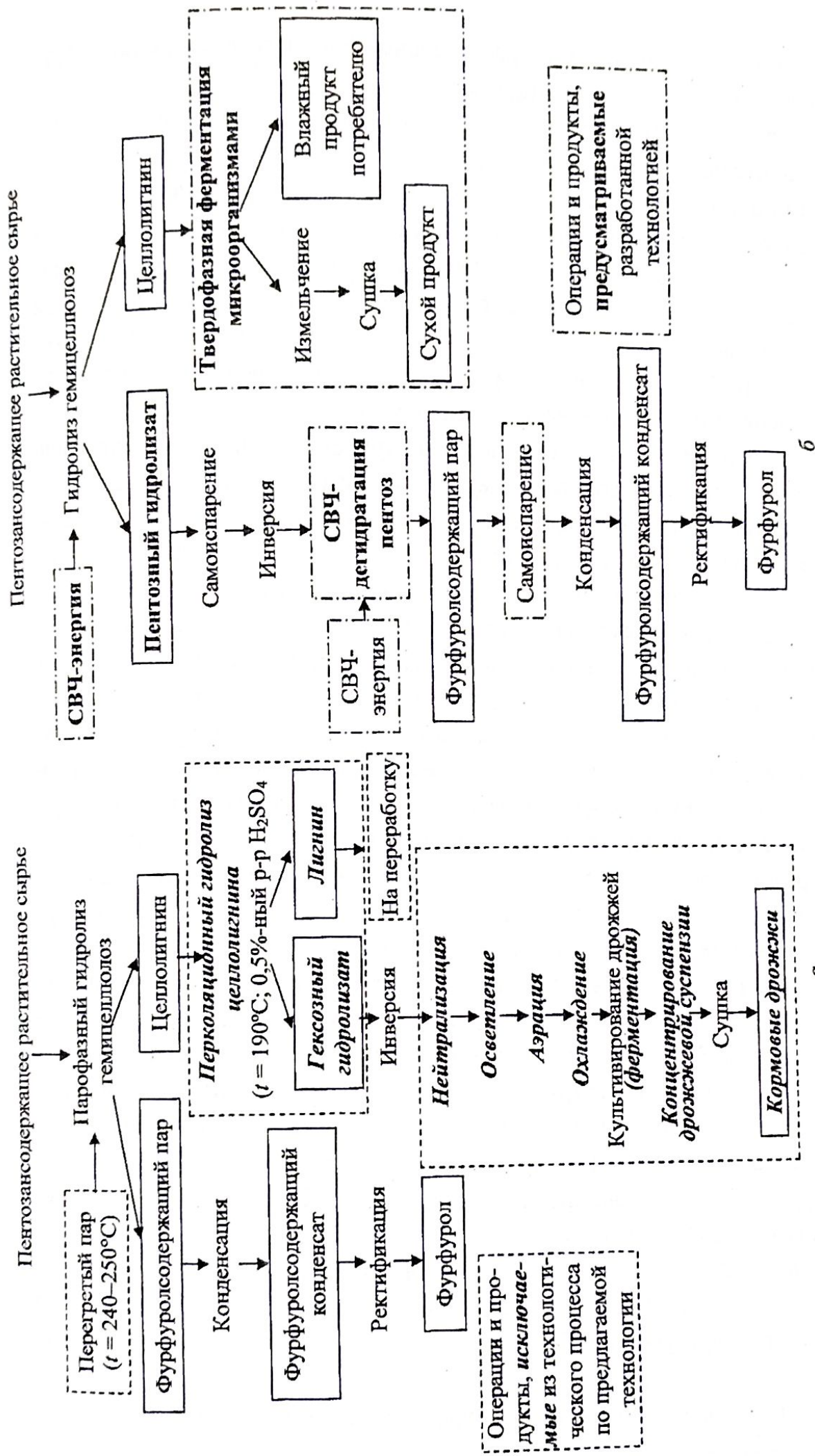


Рисунок 12 — Получение фурфурола и белоксодержащей кормовой добавки по существующей (а) и разрабатываемой (б) технологиям

– комплексное использование растительной биомассы с получением фурфурола и обогащенного белком продукта.

Для осуществления процессов гидролиза растительной биомассы и дегидратации пентозных гидролизатов под действием энергии сверхвысоких частот, прямой биоконверсии целлолигнина мицелиальными грибами разработаны принципиально новые технологические и технические решения: установки для СВЧ-гидролиза и СВЧ-дегидратации, обеспечивающие интенсивный гидролиз полисахаридов и дегидратацию пентоз в фурфурол, и аппарат для твердофазной ферментации лигноцеллюлозных материалов, конструкция которого позволяет увеличить его производительность и повысить эффективность процесса по сравнению с известными техническими решениями.

Впервые выявленные закономерности деструкции целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов под действием энергии сверхвысоких частот использованы в Институте физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси при разработке теоретических основ и создании общей концепции изменения состояний твердых тел под действием энергетических возбуждений различной природы.

Разработаны и утверждены исходные данные на проектирование установок для гидролиза растительного сырья и дегидратации пентоз в гомогенных условиях под действием СВЧ-энергии, опытно-промышленный регламент комплексной переработки растительного сырья с получением фурфурола и белоксодержащей кормовой добавки, технологический процесс получения углеводно-белковой кормовой добавки на основе верхового малоразложившегося торфа, проект технических условий на добавку углеводно-белковую кормовую.

Впервые разработанная установка для СВЧ-гидролиза и способ гидролитической деструкции полисахаридов растительного сырья под действием энергии сверхвысоких частот представляют практический интерес для интенсификации и повышения эффективности процесса кислотного гидролиза растительной биомассы. Уникальность разработанного устройства и технологии гидролиза растительной биомассы состоит, по нашему мнению, в осуществлении процесса гидролитической деструкции полисахаридов под действием энергии сверхвысоких частот взамен применения технологического пара. При этом процесс целесообразно проводить при следующих режимах:

– *гидролиз гемицеллюлоз при температурах обработки 150–160°C для получения пентозного гидролизата;*

– *гидролиз пентозансодержащего растительного сырья в две стадии: на первой при температуре 150–160°C осуществляется гидролиз гемицеллюлоз, на второй – при температуре 200–220°C происходит гидролитическая деструкция целлюлозы;*

– *одностадийный гидролиз растительной биомассы при температуре процесса 200–220°C.*

Более перспективным, как доказано нами, является гидролиз гемицеллюлоз с получением пентозного гидролизата, используемого для последующей дегидратации пентоз в фурфурол. Целлолигнин целесообразно подвергать биоконверсии с целью обогащения его белком.

Разработанная технология дегидратации пентозных гидролизатов, полученных гидролизом гемицеллюлоз растительной биомассы, применяемым в промышленности способом или впервые разработанным нами гидролизом под действием энергии сверхвысоких частот, в фурфурол позволяет увеличить его выход до 82,50% от теоретически возможного, а использование отхода после гидролиза гемицеллюлоз (целлолигнина) для биоконверсии путем твердофазной ферментации с целью обогащения белком и получения белоксодержащей кормовой добавки – обеспечить безотходное применение растительной биомассы и исключить образование основного крупнотоннажного отхода гидролизного производства – технического лигнина. Разработанная технология обеспечивает общую экономию 3933,82 млрд. руб./год в ценах на 2003 г. или 15 552,74 млрд. руб./год в ценах на 01.01.2012 г. в расчете на ежегодную переработку 100 тыс. т абсолютно сухого сырья за счет увеличения выхода фурфурола и экономии затрат тепла и электроэнергии на исключаемые по сравнению с традиционной технологией энергоемкие стадии процесса.

Разработанные технологические и технические решения по биоконверсии целлолигнина мицелиальными грибами использованы РУП «БелНИИтоппроект» для организации производства обогащенной белком кормовой добавки на основе верхового малоразложившегося торфа.

Технология получения углеводно-белковой кормовой добавки на основе верхового малоразложившегося торфа внедрена на предприятии РУП «Неманское». Спроектирована и смонтирована экспериментальная установка, проведена отработка разработанных технологических режимов в опытно-промышленных условиях и наработана партия кормовой добавки (в количестве 2,8 т) для проведения натурных испытаний при использовании в рационе кормления жвачных животных.

Разработанная технология является импортозамещающей и менее энергоемкой, а также более экологически безопасной по сравнению с существующим производством кормовых дрожжей, получаемых на основе гидролизатов растительного сырья. Она позволяет расширить ассортимент белоксодержащих кормовых добавок на основе доступного и дешевого сырья, обеспечить замену в комбикормах дорогостоящих добавок и получить экономический эффект 928,23 тыс. руб. на 1 т готового продукта в ценах на 2005 г. или 1526,95 тыс. руб. в ценах на 01.01.2012 г. Результаты испытаний полученной по разработанной технологии белоксодержащей кормовой добавки в силосно-концентратных рационах жвачных животных, проведенные в лаборатории

кормления и физиологии питания крупного рогатого скота РУП «Институт животноводства Национальной академии наук Беларуси», показали ее эффективность и позволили рекомендовать к использованию. Дополнительная прибыль от снижения себестоимости 1 ц привеса жвачных животных при скармливании кормовой добавки при замене в рационе 10% комбикорма составила 17,9 тыс. руб. в ценах на 2006 г. или 69,547 тыс. руб. в ценах на 01.01.2012 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Основные научные результаты

1.1 Концептуальное развитие теории гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы на основе повышения реакционной способности лигноцеллюлозных материалов при ферментативном и кислотном гидролизе, эффективности гидролитической деструкции полисахаридов и гидратации пентоз в гомогенных условиях в фурфурол под действием энергии сверхвысоких частот и твердофазной ферментации целлолигнина для биоконверсии в белоксодержащую кормовую добавку позволило разработать принципиально новую технологию комплексной переработки растительной биомассы, обеспечивающую получение фурфурола с повышенным выходом (не менее 80% от теоретически возможного) и исключить образование отхода гидролизного производства – технического лигнина при получении обогащенной белком углеводно-белковой кормовой добавки [1–30, 34–39, 44, 47–57].

1.2 Впервые доказано, что воздействие энергии сверхвысоких частот на целлюлозу приводит к повышению ее диэлектрической проницаемости (на 32%), изменению величины тангенса угла диэлектрических потерь, уменьшению в 1,8 раза удельной магнитной восприимчивости и эффективной энергии активации процесса деструкции целлюлозы на 31,42 кДж/моль, что свидетельствует о разрушении ее надмолекулярной структуры за счет разрыва водородных связей и обеспечивает повышение реакционной способности [3, 5, 7, 8, 10–12, 14, 15, 18, 31, 44–46].

1.3 Установлено, что эффективность ферментативного и кислотного гидролиза лигноцеллюлозных материалов повышается при их обработке под действием энергии сверхвысоких частот (при продолжительности 2,0–2,5 мин и температуре 160–180°C). Доказано, что по сравнению с исходной древесиной предварительная СВЧ-обработка приводит к увеличению содержания истинного белка после твердофазной ферментации на 65,6% [2], а при последующем кислотном гидролизе с использованием для нагрева технологического пара обеспечивает увеличение выхода редуцирующих веществ в 1,1–1,2 раза (целлолигнина – в 2–11 раз) в зависимости от условий гидролиза. При этом наибольший эффект СВЧ-обработки обеспечивается при сравнительно невысоких тем-

пературах последующего кислотного гидролиза древесины березы (145°C) и целлюлозы (160°C), что позволяет осуществлять процесс при меньших температурах по сравнению с гидролизом необработанной растительной биомассы [3, 5, 18, 44].

1.4 Впервые доказана эффективность использования энергии сверхвысоких частот взамен технологического пара для повышения эффективности процессов гидролитической деструкции полисахаридов растительной биомассы и дегидратации пентоз в гомогенных условиях в фурфурол, что позволяет существенно интенсифицировать процесс гидролиза (в 200–230 раз) [4, 6, 9, 18, 34, 48, 55] и дегидратации пентоз в фурфурол (в 420–445 раз) по сравнению с конвективным нагревом. Определены параметры процесса дегидратации пентоз в гомогенных условиях в фурфурол под действием СВЧ-энергии (продолжительность при однократном воздействии 9–10 с, при многократной обработке – 30 с, температура 160°C), обеспечивающие его выход 82,38% (от теоретически возможного) при использовании модельных растворов ксилозы и 82,50% – гидролизатов лиственной древесины [19, 30, 32, 50, 53, 54] и древесно-кустарникового сырья [16, 29, 33].

1.5 Доказано, что биоконверсия твердофазной ферментацией мицелиальными грибами *Trichoderma viride* и *Aspergillus niger* обеспечивает обогащение целлюлозы древесины березы и древесно-кустарникового сырья сырым протеином от 0 до 15,7% [10, 17, 20, 22, 24, 37, 38, 47, 51]. Применение отхода после гидролиза гемицеллюлоз при получении пентозных гидролизатов и фурфурола (целлюлозы) для биоконверсии непосредственно без дополнительной предварительной обработки в виде твердого субстрата обеспечивает комплексное использование растительной биомассы и исключает образование крупнотоннажного отхода гидролизного производства – технического лигнина [13, 47, 48]. Установлено, что максимальное накопление сырого протеина от 4,7% в исходном верховом малоразложившемся торфе до 13,4% после его биоконверсии достигается при применении выделенных из естественной среды обитания микромицетов *Trichoderma* sp. ТБ 01 и *Aspergillus* sp. ТБ 03 [22–24, 26, 29].

1.6 Впервые разработанная технология гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы с отдельным осуществлением процессов гидролиза гемицеллюлоз (существующим способом или с использованием энергии сверхвысоких частот) и дегидратации пентозного гидролизата в фурфурол под действием СВЧ-энергии и биоконверсии целлюлозы твердофазной ферментацией мицелиальными грибами для обогащения белком является комплексной и позволяет исключить энергоемкие технологические процессы (гидролиза целлюлозы, подготовки гидролизата к биохимической переработке и глубокой ферментации, концентрирования дрожжевой суспензии и сушки готового продукта), применяемые при промышленном производстве кормовых дрожжей, и образование лигнина [21, 25, 35, 39, 43, 47, 52, 57]. Разработанная

технология биоконверсии верхового малоразложившегося торфа мицелиальными грибами обеспечивает получение углеводно-белковой кормовой добавки [27, 28, 40–42, 49, 56].

2 Рекомендации по практическому использованию результатов

Практическое использование результатов исследований на предприятиях фурфурольно-дрожжевого профиля основано на комплексной переработке растительной биомассы с использованием энергии сверхвысоких частот и процессов твердофазной ферментации. Разработанная технология обеспечивает:

- интенсивный гидролиз полисахаридов растительного сырья (в течение 8–10 с при температуре 160–180°C) под действием СВЧ-энергии взамен традиционно применяемого технологического пара [27, 35, 37, 39, 55];

- дегидратацию пентоз в гомогенных условиях в фурфурол под действием энергии сверхвысоких частот, обеспечивающую при температуре 160°C выход фурфурола не менее 82% от теоретически возможного [21, 35, 48, 53, 54];

- биоконверсию остатка после гидролиза гемицеллюлоз твердофазной ферментацией мицелиальными грибами, обеспечивающую получение углеводно-белковой кормовой добавки без образования лигнина [21, 39, 51, 57].

Разработанная технология комплексной гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы с получением фурфурола и углеводно-белковой кормовой добавки обеспечивает общую экономию 15 552,74 млрд. руб./год в ценах на 01.01.2012 г. в расчете на ежегодную переработку 100 000 т абсолютно сухого сырья за счет увеличения выхода фурфурола и экономии затрат тепла и электроэнергии на исключаемые по сравнению с традиционной технологией энергоемкие стадии процесса (гидролиза целлолигнина, подготовки гидролизата к биохимической переработке и глубокой ферментации, концентрирования дрожжевой суспензии и сушки готового продукта) при получении кормовой добавки.

Технология получения обогащенной белком кормовой добавки на основе верхового торфа, внедренная на торфопредприятии РУП «Неманское», позволяет получить *экономический эффект* 1526,95 тыс. руб. на 1 т готового продукта в ценах на 01.01.2012 г. и дополнительную прибыль 69,547 тыс. руб. в ценах на 01.01.2012 г. за счет снижения себестоимости 1 ц привеса животных при использовании кормовой добавки в рационе комбикорма в количестве 10%.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Монография

1. Болтовский, В.С. Новые технологические процессы гидролитической и биохимической переработки растительной биомассы : монография / В.С. Болтовский. – Минск : БГТУ, 2009. – 193 с.

Статьи

2. Болтовский, В.С. Повышение эффективности биоконверсии древесины путем ее предварительной обработки в электромагнитном поле сверхвысоких частот / В.С. Болтовский, А.С. Гальперин, А.В. Безъязычная // Химия древесины. – 1991. – № 6. – С. 57–61.

3. Болтовский, В.С. Влияние предварительной обработки в электромагнитном поле сверхвысоких частот на эффективность гидролитической деструкции полисахаридов древесины и целлюлозы / В.С. Болтовский, А.С. Гальперин, Т.П. Цедрик // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1993. – № 1. – С. 3–6.

4. Болтовский, В.С. Гидролитическая деструкция полисахаридов древесины в поле СВЧ / В.С. Болтовский, А.С. Гальперин // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1993. – № 3. – С. 5–6.

5. Boltovskii, V.S. Effect of preliminary treatment in an electromagnetic field of microwave frequencies on efficiency of hydrolytic destruction of polysaccharides of wood and cellulose / V.S. Boltovskii, A.S. Gal'perin, T.P. Tsedrik // Hydrolysis and wood chemistry. – 1993. – № 1. – P. 7–16.

6. Boltovskii, V.S. Hydrolytic destruction of wood polysaccharides in a microwave field / V.S. Boltovskii, A.S. Gal'perin // Hydrolysis and wood chemistry. – 1993. – № 5. – P. 14–18.

7. Некрасов, Д.В. Деструкция лигноцеллюлозных материалов в поле СВЧ / Д.В. Некрасов, Т.П. Цедрик, В.С. Болтовский // Деревообрабатывающая промышленность. – 1995. – № 3. – С. 14–16.

8. Влияние электромагнитного поля сверхвысоких частот на целлюлозу / Д.В. Некрасов, О.И. Федорова, Т.П. Цедрик, В.С. Болтовский // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1995. – № 2. – С. 57–61.

9. Некрасов, Д.В. Гидролитическая деструкция полисахаридов в электромагнитном поле сверхвысоких частот / Д.В. Некрасов, Т.П. Цедрик, В.С. Болтовский // Вес. Нац. акад. наук. Сер. хім. навук. – 1995. – № 3. – С. 54–57.

10. Болтовский, В.С. Повышение эффективности биоконверсии отходов деревообработки / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик // Деревообрабатывающая промышленность. – 1996. – № 3. – С. 29–31.

11. Изучение влияния СВЧ-воздействия на микрокристаллическую целлюлозу / Д.В. Некрасов, Ц.З. Виткина, Т.П. Цедрик, В.С. Болтовский // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. – 1996. – Вып. 3. – С. 33–36.
12. Некрасов, Д.В. Термодеструкция микрокристаллической целлюлозы в электромагнитном поле СВЧ / Д.В. Некрасов, В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. – 1996. – Вып. IV. – С. 3–6.
13. Цедрик, Т.П. Биоконверсия целлолигнина мицелиальными грибами / Т.П. Цедрик, В.С. Болтовский, Д.В. Некрасов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. – 1996. – Вып. IV. – С. 23–27.
14. Болтовский, В.С. Структурные превращения целлюлозы под действием электромагнитного поля СВЧ / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, Д.В. Некрасов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. – 1997. – Вып. V. – С. 82–86.
15. Болтовский, В.С. Повышение эффективности использования отходов лесопиления и деревообработки при биоконверсии / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, Д.В. Некрасов // Лесная наука на рубеже XXI века : сб. науч. тр. / Ин-т леса НАН Беларуси. – Гомель, 1997. – Вып. 46. – С. 334–336.
16. Перспективы использования древесно-кустарникового сырья в гидролизном производстве / Т.П. Цедрик, В.С. Болтовский, О.И. Федорова, Э.С. Савиных // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. – 1998. – Вып. VI. – С. 107–110.
17. Остроух, О. Получение растительной кормовой добавки / О. Остроух, В. Болтовский, Т. Цедрик // Лесное и охотничье хозяйство. – 2001. – № 2. – С. 24–25.
18. Болтовский, В.С. Влияние электромагнитного поля СВЧ на процессы гидролитической и биохимической переработки растительного сырья / В.С. Болтовский // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2001. – Т. 6. – № 1. – С. 90–95. – (Обзор).
19. Остроух, О.В. Влияние сверхвысоких частот на образование фурфурола из ксилозы / О.В. Остроух, В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2002. – № 1. – С. 59–61.
20. Остроух, О.В. Обогащение белком лигноцеллюлозных субстратов в процессе прямой биоконверсии микроорганизмами / О.В. Остроух, Т.П. Цедрик, В.С. Болтовский // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2002. – № 2. – С. 94–98.
21. Остроух, О.В. Получение фурфурола дегидратацией пентозных растворов с использованием энергии СВЧ / О.В. Остроух, В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2002. – Вып. X. – С. 57–59.

22. Погорелова, Ю.Н. Перспективы биоконверсии верхового торфа с целью обогащения его белком / Ю.Н. Погорелова, Т.П. Цедрик, В.С. Болтовский // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2003. – Вып. XI. – С. 168–170.

23. Погорелова, Ю.Н. Выделение и характеристика микромицетов, способных к биоконверсии верхового торфа / Ю.Н. Погорелова, Н.А. Беясова, В.С. Болтовский // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2005. – Т. 10. – № 4. – С. 80–82.

24. Погорелова, Ю.Н. Влияние параметров процесса твердофазной ферментации на эффективность биоконверсии верхового торфа / Ю.Н. Погорелова, В.С. Болтовский // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2005. – Т. 10. – № 4. – С. 83–85.

25. Болтовский, В.С. Состав микромицетов – продуцентов белка и кормовых добавок, получаемых микробиологическим синтезом / В.С. Болтовский, Ю.Н. Погорелова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 71–74. – (Обзор).

26. Погорелова, Ю.Н. Изучение состава верхового торфа различных торфопредприятий Республики Беларусь / Ю.Н. Погорелова, В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 123–125.

27. Погорелова, Ю.Н. Опытнo-промышленная проверка технологии производства обогащенной белком кормовой добавки на основе верхового торфа / Ю.Н. Погорелова, В.С. Болтовский // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 129–131.

28. Погорелова, Ю.Н. Получение углеводно-белковой кормовой добавки биоконверсией верхового торфа / Ю.Н. Погорелова, В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 106–110.

29. Болтовский, В.С. Ресурсы растительной биомассы Республики Беларусь для химической и биохимической переработки / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, Ю.Н. Погорелова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2007. – Вып. XV. – С. 143–148.

30. Остроух, О.В. Особенности СВЧ-нагрева пентозных растворов / О.В. Остроух, В.С. Болтовский // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2009. – Т. 4. – № 1. – С. 87–89.

Материалы конференций

31. Болтовский, В.С. Кинетические закономерности процесса термодеструкции целлюлозы в электромагнитном поле СВЧ / В.С. Болтовский, В.Д. Не-

красов, Т.П. Цедрик // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–28 окт. 1997 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: Н.И. Воробьев [и др.]. – Минск, 1997. – С. 223–226.

32. Болтовский, В.С. Получение фурфурола дегидратацией ксилозосодержащих растворов в электромагнитном поле СВЧ / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, А.Э. Ариас // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–28 окт. 1997 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: Н.И. Воробьев [и др.]. – Минск, 1997. – С. 243–244.

33. Использование древесно-кустарниковой растительности и отходов лесозаготовок в качестве сырья для получения фурфурола / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, Э.С. Савиных, О.В. Остроух // Лес – экология и ресурсы : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 17–18 нояб. 1998 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: О.А. Атрощенко [и др.]. – Минск, 1998. – С. 270–271.

34. Болтовский, В.С. Получение субстратов для производства биотехнологических продуктов СВЧ-гидролизом растительного сырья / В.С. Болтовский, Д.В. Некрасов // Проблемы микробиологии и биотехнологии : материалы Междунар. конф., посвящ. 70-летию Нац. акад. наук Беларуси, Минск, 25–27 нояб. 1998 г. / Ин-т микробиологии НАН Беларуси ; редкол.: А.Г. Лобанок [и др.]. – Минск, 1998. – С. 109–110.

35. Болтовский, В.С. Интенсификация технологических процессов гидролизного производства с использованием энергии электромагнитного поля СВЧ / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, О.В. Остроух // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20–22 окт. 1999 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 1999. – С. 247–249.

36. Цедрик, Т.П. Биоконверсия целлолигнина древесно-кустарникового сырья мицелиальными грибами / Т.П. Цедрик, В.С. Болтовский, О.В. Остроух // Ресурсосберегающие технологии в лесном хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей промышленности : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–25 нояб. 1999 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 1999. – С. 332–334.

37. Болтовский, В.С. Повышение эффективности гидролитической и биотехнологической переработки растительного сырья / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, О.В. Остроух // Микробиология и биотехнология на рубеже XXI столетия : материалы Междунар. конф., посвящ. 25-летию Ин-та микробиологии НАН Беларуси, Минск, 1–2 июня 2000 г. / Ин-т микробиологии НАН Беларуси ; редкол.: А. Г. Лобанок [и др.]. – Минск, 2000. – С. 154–155.

38. Болтовский, В.С. Прямая биоконверсия древесно-кустарниковой растительности и целлюлозы микроорганизмами / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, О.В. Остроух // Леса Беларуси и их рациональное использование : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 29–30 нояб. 2000 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: О.А. Атрощенко [и др.]. – Минск, 2000. – С. 356–359.

39. Остроух, О.В. Комплексная гидролитическая и биотехнологическая переработка растительного сырья / О.В. Остроух, В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 окт. 2001 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2001. – С. 100–102.

40. Погорелова, Ю.Н. Биоконверсия верхового торфа / Ю.Н. Погорелова, Т.П. Цедрик, В.С. Болтовский // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–28 нояб. 2003 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2003. – С. 480–482.

41. Кормовая добавка из верхового торфа / В.В. Карпенко, Ю.М. Мультиан, В.Т. Полянков, В.С. Болтовский, Ю.Н. Погорелова, В.Ф. Радчиков, А.А. Нелетько // Торф в решении проблем энергетики, сельского хозяйства и экологии : материалы Междунар. конф., Минск, 29 мая – 2 июня 2006 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т пробл. использования природ. ресурсов и экологии, Междунар. торфяное о-во и др. ; под ред. Н.Н. Бамбалова. – Минск, 2006. – С. 109–111.

42. Погорелова, Ю.Н. Технология биоконверсии слабо разложившегося торфа с получением углеводно-белковой кормовой добавки / Ю.Н. Погорелова, В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии : материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сент. 2007 г. / Науч. исслед. центр проблем ресурсосбер. НАН Беларуси ; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2007. – С. 407–412.

43. Энергосберегающая и экологически безопасная технология углеводно-белковой кормовой добавки на основе растительной биомассы / Ю.Н. Погорелова, О.В. Остроух, В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик // Система управления экологической безопасностью : сб. тр. II заоч. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 23–25 мая 2008 г. : в 2 т. / Урал. гос. технол. ун-т, Урал. полит. ин-т ; редкол.: Е.Р. Магарил [и др.]. – Екатеринбург, 2008. – Т. 2. – С. 89–93.

Тезисы докладов

44. Болтовский, В.С. Повышение эффективности гидролитической деградации и биоконверсии растительных материалов путем их обработки в электромагнитном поле сверхвысоких частот / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик,

А.С. Гальперин // Структура, гидролиз и биотехнология растительной биомассы : тез. докл. Междунар. симп., Санкт-Петербург, 23–26 сент. 1992 г. / С.-Петерб. лесотехн. акад. ; редкол.: Ю.И. Холькин [и др.]. – СПб., 1992. – С. 18–19.

45. Болтовский, В.С. Влияние предварительной обработки в поле СВЧ на гидролизуемость растительного сырья / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, А.С. Гальперин // 55-я науч.-техн. конф., посвящ. 60-летию БТИ : тез. докл., Минск, 5–9 февр. 1990 г. / Белорус. технол. ин-т ; редкол.: Н.И. Воробьев [и др.]. – Минск, 1990. – С. 148.

46. Влияние электромагнитного поля СВЧ на лигноцеллюлозные материалы и целлюлозу / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, Е.Б. Шалькевич, Д.В. Некрасов // Лес-95 : тез. докл. Междунар. конф., Минск, 29 марта – 1 апр. 1995 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: Н.И. Воробьев [и др.]. – Минск, 1995. – С. 70.

47. Болтовский, В.С. Утилизация целлолигнина – отхода фурфурольного производства / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии : тез. докл. 2-й науч.-техн. конф., Гродно, 8–9 окт. 1996 г. / Гродн. гос. ун-т им. Я. Купалы ; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 1996. – С. 168–169.

48. Ostrouh, O.V. Wykorzystanie energii pola elektromagnetycznego bardzo wysokich czestotliwosci do chemicznego i biochemicznego przetwarzania surowca drzewnego / O.V. Ostrouh, V.S. Boltovski // DREWNO-MATERIAL XXI WIEKU : XV Konf. Naukowa Widriatu Technologii Drewna SGGW, Warszawa, 13–14 listopada 2001 r. / Komitet naukowy: W. Dzbenski. – Warszawa, 2001. – S. 133–135.

49. Погорелова, Ю.Н. Технология биоконверсии слаборазложившегося торфа с получением углеводно-белковой кормовой добавки / Ю.Н. Погорелова, В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии : тез. докл. VII Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сент. 2007 г. / Науч. исслед. центр проблем ресурсосбер. НАН Беларуси ; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2007. – С. 86–87.

50. Болтовский, В.С. СВЧ-дегидратация пентоз в фурфурол в гомогенных условиях / В.С. Болтовский, О.В. Остроух // Химия и полная переработка биомассы леса : тез. докл. I кластер. конф., Санкт-Петербург, 14–18 июня 2010 г. / С.-Петерб. гос. лесотехн. акад. ; редкол.: С.М. Алдошин [и др.]. – СПб., 2010. – С. 16.

51. Болтовский, В.С. Получение кормовых добавок биоконверсией лигноцеллюлозных материалов / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, Ю.Н. Погорелова // Химия и полная переработка биомассы леса : тез. докл. I кластер. конф., Санкт-Петербург, 14–18 июня 2010 г. / С.-Петерб. гос. лесотехн. акад. ; редкол.: С.М. Алдошин [и др.]. – СПб., 2010. – С. 202–203.

52. Boltovskii, V.S. Technological processes of plant biomass complex processing using physical, physical-chemical and biochemical techniques / V.S. Bol-

toyskii // Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technolodgy, Pharmacology, Medicine : International Conf., 21–24 june, 2011 y. / Saint-Petersburg State Forest Technical Academy ; chairman: M.Ya. Zarubin [et el.]. – Saint-Petersburg, 2011. – P. 30.

Патенты

53. Способ получения фурфурола : пат. 3346 Респ. Беларусь, МПК С 07 D 307/48 / В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, А.Э. Ариас ; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 970377 ; заявл. 11.07.97 ; опубл. 20.12.99 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2000. – № 2. – С. 108.

54. Способ получения фурфурола дегидратацией пентозных гидролизатов : пат. 6997 Респ. Беларусь, МПК С 07 D 307/50 / В.С. Болтовский, О.В. Остроух, Т.П. Цедрик ; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а20001157 ; заявл. 26.12.2000 ; опубл. 27.12.2004 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр. інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 2. – С. 166.

55. Аппарат для гидролиза растительного сырья : пат. 3444 Респ. Беларусь, МПК С 13 К 1/02, А 23 К 1/12 / Н.Н. Сирота, В.С. Болтовский, С.М. Протасов, Д.В. Некрасов ; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 961088 ; заявл. 27.11.1996 ; опубл. 17.02.2000 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2000. – № 2. – С. 118.

56. Способ получения кормовой добавки из верхового торфа : пат. 9406 Респ. Беларусь, МПК С 12 N, А 23 К / В.С. Болтовский, В.Т. Полянков, В.В. Карпенко, Н.А. Беясова, Ю.М. Мультиан, Ю.Н. Погорелова, Т.П. Цедрик, М.А. Полезин, О.И. Федорова ; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а20040479 ; заявл. 27.05.2004 ; опубл. 30.12.2005 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 3. – С. 41–42.

57. Аппарат для твердофазной ферментации : заявка на получение пат. Респ. Беларусь, МПК С 12 М 1/00, С 12 М 1/04 / В.Н. Павлечко, В.С. Болтовский ; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а20110199 ; заявл. 17.02.2011.



РЭЗІЮМЭ

Балтоўскі Валерый Станіслававіч

Комплексная гідралітычная і мікрабіялагічная перапрацоўка
расліннай біямасы з выкарыстаннем энергіі звышвысокіх частот
і ферментатыўных працэсаў

Ключавыя словы: раслінная біямаса, цэлюлоза, надмалекулярная структура, лігнацэлюлозныя матэрыялы, драўніна, цэлалігнін, энергія звышвысокіх частот, рэакцыйная здольнасць, кіслотны гідроліз, пентозы, дэгідратацыя, фурфурол, ферментатыўны гідроліз, біяканверсія, бялок, сыры пратэін, кармавая дабаўка, тэхналогія.

Мэта работы – канцэптуальнае развіццё тэорыі і тэхналогіі комплекснай гідралітычнай і мікрабіялагічнай перапрацоўкі расліннай біямасы на аснове выкарыстання энергіі звышвысокіх частот і ферментатыўных працэсаў з атрыманнем фурфуролу і бялокзмяшчальнай кармавой дабаўкі.

Метады даследаванняў і апаратура: электрафізічныя, тэрмічны, ІЧ-спектральныя, газавадкасная хромаціграфія, электронная мікраскапія, класічныя хімічныя і фізіка-хімічныя метадыкі аналізу, прыборы і абсталяванне, якія выкарыстоўваюцца для вызначэння складу і ўласцівасцей цэлюлозы, расліннай біямасы і прадуктаў, што атрымліваюцца пры іх гідралітычнай і мікрабіялагічнай перапрацоўцы, сучасныя метады планавання эксперыменту і статыстычнай апрацоўкі вынікаў.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Распрацаваная прынцыпова новая тэхналогія комплекснай гідралітычнай і мікрабіялагічнай перапрацоўкі расліннай біямасы забяспечвае за кошт выкарыстання энергіі звышвысокіх частот павышэнне эфектыўнай энергіі актывацыі працэсу дэструкцыі цэлюлозы на 31,42 кДж/моль, разбурэнне яе надмалекулярнай структуры і павышэнне рэакцыйнай здольнасці лігнацэлюлозных матэрыялаў пры наступным кіслотным і ферментатыўным гідролізе, эфектыўны гідроліз полісахарыдаў і дэгідратацыю пентоз у гамагенных умовах у фурфурол з хуткасцю ў 420–445 разоў вышэй, чым пры канвектыўным нагрэве, і выходам не менш за 80% ад тэарэтычна магчымага, а на аснове цвёрдафазнай ферментацыі адыходу пасля атрымання фурфуролу або пентозных гідралізатаў (цэлалігніну) – біяканверсію ў бялокзмяшчальную кармавую дабаўку з утрыманнем сырога пратэіну 15,7% без утварэння гідролізнага лігніну.

Ступень выкарыстання. Тэхналогія атрымання ўзбагачанай бялком кармавой дабаўкі на аснове верхавога малараскладзенага торфу ўкаранёна на прадпрыемстве РУП «Нёманскае» з сумарным эканамічным эфектам 1596,5 тыс. руб. у цэнах на 01.01.2012.

Вобласць выкарыстання – прадпрыемствы гідролізнага і мікрабіялагічнага профілю, якія выпускаюць фурфурол і бялокзмяшчальную кармавую дабаўку.

РЕЗЮМЕ

Болтовский Валерий Станиславович

Комплексная гидролитическая и микробиологическая переработка растительной биомассы с использованием энергии сверхвысоких частот и ферментативных процессов

Ключевые слова: растительная биомасса, целлюлоза, надмолекулярная структура, лигноцеллюлозные материалы, древесина, целлолигнин, энергия сверхвысоких частот, реакционная способность, кислотный гидролиз, пентозы, дегидратация, фурфурол, ферментативный гидролиз, биоконверсия, белок, сырой протеин, кормовая добавка, технология.

Цель работы – концептуальное развитие теории и технологии комплексной гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы на основе использования энергии сверхвысоких частот и ферментативных процессов с получением фурфурола и белоксодержащей кормовой добавки.

Методы исследований и аппаратура: электрофизические, термический, ИК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии, электронной микроскопии, классические химические и физико-химические методики анализа, приборы и оборудование, применяемые для определения состава и свойств целлюлозы, растительной биомассы и продуктов, получаемых при их гидролитической и микробиологической переработке, современные методы планирования эксперимента и статистической обработки результатов.

Полученные результаты и их новизна. Разработанная принципиально новая технология комплексной гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы обеспечивает за счет использования энергии сверхвысоких частот уменьшение эффективной энергии активации процесса деструкции целлюлозы на 31,42 кДж/моль, разрушение ее надмолекулярной структуры и повышение реакционной способности лигноцеллюлозных материалов при последующем кислотном и ферментативном гидролизе, эффективный гидролиз полисахаридов и дегидратацию пентоз в гомогенных условиях в фурфурол со скоростью в 420–445 раз выше, чем при конвективном нагреве, и выходом не менее 80% от теоретически возможного, а на основе твердофазной ферментации отхода после получения фурфурола или пентозных гидролизатов (целлолигнина) – биоконверсию в белоксодержащую кормовую добавку с содержанием сырого протеина 15,7% без образования гидролизного лигнина.

Степень использования. Технология получения углеводно-белковой кормовой добавки на основе верхового сфагнового малоразложившегося торфа внедрена на предприятии РУП «Неманское» с суммарным экономическим эффектом 1596,5 тыс. руб. в ценах на 01.01.2012.

Область применения – предприятия гидролизного и микробиологического профиля, выпускающие фурфурол и белоксодержащую кормовую добавку.

SUMMARY

Boltovsky Valery Stanislavovich

Integrated plant biomass hydrolytic and microbiological processing with application of microwave frequency energy and enzymatic processes

Key words: plant biomass, cellulose, submolecular structure, lignocellulose materials, wood, cellolignin, microwave energy, reactive capacity, acid hydrolysis, pentose, dehydration, furfural, kinetics, enzymatic hydrolysis, bioconversion, crude protein, true protein, feed additive, and technology.

The purpose of the work – the conceptual development of the theory and technology of science-intensive integrated plant biomass hydrolytic and microbiological processing (through the use of microwave frequency energy and enzymatic processes to produce furfural and protein-containing food additives).

Research methods and apparatus: electro physical, thermal, infrared spectroscopy, gas chromatography, electron microscopy, classic chemical techniques, physical and chemical analysis, tools and equipment used to determine cellulose composition and properties, plant biomass and the products of their hydrolytic and microbiological processing, modern methods of experimental design, and statistical analysis of the result.

The obtained results and their novelty. The developed principally new technology of complex plant biomass hydrolytic and microbial processing due to the use of microwave energy provides decrease in the effective activation energy of cellulose degradation for 31.42 kJ/mol, destruction of its submolecular structure and reactivity increase of lignocellulose materials during subsequent acid and enzymatic hydrolysis, efficient polysaccharide hydrolysis and pentose dehydration under homogeneous conditions into furfural at the rate of 420–445 times higher than that during the convectional heating with at least 80% yield from the theoretically possible one. And on the basis of solid-state fermentation of the residue obtained after the furfural or pentose hydrolyzates (cellolignin) preparation it provides bioconversion to the protein-containing feed additive containing 15.7% of crude protein without hydrolytic lignin formation.

The rate of use. The technology of protein-enriched feed additive production on the basis of highly poor decomposed peat was implemented in the UE «Nemans-koe» with the total economic effect of 1596,5 thousand rubles in the prices of 2012 (January, 1).

The area of application – the enterprises of hydrolytic and microbiological profile producing furfural and protein-containing feed additives.

Научное издание

Болтовский Валерий Станиславович

**КОМПЛЕКСНАЯ ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ
И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОЙ
БИОМАССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ СВЕРХВЫСОКИХ
ЧАСТОТ И ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической
переработки биомассы дерева; химия древесины

Ответственный за выпуск В.С. Болтовский

Подписано в печать 15.10.2012. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 2,6. Уч.-изд. л. 2,7.

Тираж 60 экз. Заказ 434.

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.