

630x  
H48  
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 630\*863

НЕКРАСОВ Дмитрий Вячеславович

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА  
ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ СВЧ**

05.21.03 - Технология и оборудование химической переработки  
древесины; химия древесины

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 1999

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете (БГТУ)

Научный руководитель

кандидат химических наук,  
доцент Болтовский В.С.

Официальные оппоненты

доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Зильберглейт М.А.;

кандидат технических наук,  
доцент Босенко А.М.

Оппонирующая организация

Институт проблем  
использования природных  
ресурсов и экологии НАНБ

Защита состоится "27" апреля 1999г. в 10<sup>00</sup> часов  
на заседании совета по защите диссертаций Д.02.08.04 в  
Белорусском государственном технологическом университете  
(г. Минск, ул. Свердлова, 13<sup>а</sup>, зал заседаний ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1999г.

Ученый секретарь совета  
по защите диссертаций



Снопков В.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Переработка способом гидролиза постоянно возобновляемого целлюлозосодержащего сырья является основой для крупнотоннажного получения необходимой Республике Беларусь продукции – этилового спирта, кормового белка, растительно-углеводного и растительно-углеводного белкового кормов, фурфурола и других продуктов.

Эффективность применяемого в настоящее время в промышленности кислотного гидролиза полисахаридов растительного сырья невысока, что связано главным образом с низкой реакционной способностью целлюлозы и является одной из причин необходимости проведения процесса в жестких условиях при значительных энергозатратах. При этом достигается выход моносахаридов существенно ниже теоретически возможного. Повышение эффективности и снижение энергоемкости процесса гидролитической деструкции полисахаридов растительного сырья является актуальной задачей, стоящей перед гидролизным производством. Одним из перспективных путей решения этой задачи является применение энергии электромагнитного поля (ЭМП) сверхвысоких частот (СВЧ), позволяющей осуществлять интенсивный объемный нагрев в массе материала за счет прямого преобразования энергии ЭМП СВЧ в тепловую без промежуточных операций по получению и нагреву теплоносителей. Энергия ЭМП СВЧ уже используется для высушивания материалов, стерилизации сред и разогрева пищевых продуктов, предварительной обработки лигноцеллюлозных материалов с целью повышения эффективности ферментативного гидролиза и других целей.

До настоящего времени СВЧ-энергия для интенсификации процесса кислотного гидролиза полисахаридов растительного сырья не применялась. Поэтому интенсификация процесса гидролитической деструкции целлюлозосодержащих материалов с использованием энергии ЭМП СВЧ целесообразна как с технологической, так и с экономической точек зрения.

Связь работы с крупными научными программами. Диссертационная работа выполнялась в рамках программ, финансируемых Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь: Т1-152 "Теоретическая и экспериментальная разработка физических методов получения сахар и целлюлозы (древесины)" (1993г), 94-2 "Теоретические и экспериментальные исследования процессов интенсификации деструкции целлюлозы физическими методами"

37ар

(1994г), 95-1 "Распределение электронной плотности и термодинамические свойства возбужденных состояний твердых тел" (1995г); соответствует тематике работ предприятий концерна "Белбиофарм".

Цель и задачи исследования. Цель настоящей работы – интенсификация процесса гидр литической деструкции целлюлозосодержащих материалов с использованием энергии электромагнитного поля СВЧ.

Для достижения поставленной цели предусмотрено решение следующих задач:

- разработать методику применения энергии ЭМП СВЧ для интенсификации процесса гидролиза целлюлозосодержащих материалов;
- исследовать влияние условий обработки в ЭМП СВЧ на процесс деструкции целлюлозосодержащих материалов с различной влажностью и содержанием лигнина;
- определить оптимальные параметры предварительной обработки исследуемых материалов в ЭМП СВЧ для повышения реакционной способности целлюлозы и эффективности последующего кислотного гидролиза;
- изучить закономерности процессов, протекающих при энергетическом воздействии ЭМП СВЧ на целлюлозосодержащие материалы;
- интенсифицировать процесс деструкции целлюлозосодержащих материалов с использованием энергии ЭМП СВЧ;
- разработать конструктивные решения и технологический режим процесса гидролитической деструкции полисахаридов в ЭМП СВЧ.

Объект и предмет исследования. В качестве объектов исследования применяли целлюлозу различных видов, набор растительных целлюлозосодержащих материалов от однолетних до многолетних, а также целлюлигинин как полупродукт гидролизного производства. Выбор материалов обусловлен их различием по компонентному составу - содержанию легкогидролизуемых и трудногидролизуемых полисахаридов (ЛПС и ТПС) и лигнина. Эффективность СВЧ-воздействия оценивали по изменению содержания основных компонентов в материалах и физических свойств объектов исследования до и после их обработки в ЭМП СВЧ.

Методология и методы проведенного исследования. В работе использованы различные химические методы анализа (определение ЛПС и ТПС, редуцирующих веществ (РВ), фракционирование целлюлозы по молекулярной массе), а также современные методы анализа (определение диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости, методы термического анализа и ИК-

спектрометрии). Обработку результатов эксперимента и оценку их достоверности при помощи статистических методов анализа, а также расчет эффективной энергии активации процесса осуществляли с использованием ЭВМ.

Научная новизна и значимость полученных результатов. Установлены теоретические закономерности процессов деструкции целлюлозосодержащих растительных материалов и их химических превращений при СВЧ-воздействии. Определены оптимальные условия обработки указанных материалов в ЭМП СВЧ, приводящие к повышению их реакционной способности (гидролизуемости) и эффективности последующей гидролитической деструкции с использованием кислотных катализаторов. Впервые исследован процесс гидролитической деструкции целлюлозосодержащих растительных материалов в ЭМП СВЧ (СВЧ-гидролиз).

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, использованы при создании общей концепции изменения состояния твердых тел под действием энергетических возбуждений различной природы в рамках программ, финансируемых Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

По результатам работы опубликована заявка на получение патента РБ на устройство для СВЧ-гидролиза целлюлозосодержащих растительных материалов

Практическая значимость полученных результатов. Научные результаты работы использованы при создании устройства для гидролиза полисахаридов растительного сырья в ЭМП СВЧ и режимов осуществления процесса.

Разработаны и согласованы с научно-исследовательским и опытно-конструкторским государственным предприятием "Медико-биотехнологический институт" исходные данные на проектирование установки для гидролиза растительного сырья в ЭМП СВЧ. Научно-техническая разработка по осуществлению процесса СВЧ-гидролиза растительного сырья принята концерном "Белбиофарм" к проектированию и использованию на предприятиях отрасли, в частности, на Мозырском заводе кормовых дрожжей.

Применение разработанного способа гидролиза углеводсодержащего растительного сырья позволит существенно интенсифицировать процесс и уменьшить энергозатраты на его осуществление.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- основные закономерности влияния энергии ЭМП СВЧ на целлюлозосодержащие материалы;

- в результате СВЧ-воздействия на целлюлозосодержащие материалы происходит разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы, деструкция полисахаридов с уменьшением степени полимеризации и увеличением содержания легкогидролизуемой фракции;
- в результате воздействия ЭМП СВЧ на лигноцеллюлозные материалы происходит увеличение их гидролизуемости при последующем кислотном гидролизе;
- СВЧ-обработка растительного сырья при высоких температуре и давлении в присутствии катализатора (СВЧ-гидролиз) приводит к интенсивной гидролитической деструкции полисахаридов с достижением высокого выхода редуцирующих веществ;
- исходные данные на проектирование установки для гидролиза растительного сырья в ЭМП СВЧ и конструкция устройства для СВЧ-гидролиза;
- предложен технологический процесс гидролитической деструкции полисахаридов растительного сырья в ЭМП СВЧ.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации принимал непосредственное участие в выборе цели и постановке задач исследования, проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов, формулировании основных положений, выводов и заключений по ним, в подготовке докладов на конференции и публикаций.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технической конференции БГТУ (1995г.), Международной научно-практической конференции "Лес-95" (Минск, 1995 г.), Международной научно-технической конференции "Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе" (Минск, 1997г.), Международных научных конференциях "Лесная наука на рубеже XXI века" (Гомель, 1997г.), "Проблемы микробиологии и биотехнологии" (Минск, 1998г.), а также на научных семинарах по итогам выполнения НИР в рамках программ, финансируемых Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь

Опубликованность результатов. Основные результаты исследований опубликованы в семи статьях и трех тезисах докладов и материалов международных конференций (всего на 34 страницах), опубликована заявка на получение патента Республики Беларусь на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит введение, общую характеристику работы, перечень условных сокращений, 5 глав и 2 приложения. Полный объем диссертации составляет

140 страниц, включая 38 рисунков на 24 страницах, 15 таблиц на 6 страницах, 2 приложения на 25 страницах и список использованных источников (104 наименования). В диссертации приводятся данные по аппроксимации и статистической обработке результатов исследований, а в приложении - исходные данные на проектирование установки для гидролиза растительного сырья в ЭМП СВЧ и акты по использованию результатов исследований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Аналитический обзор. В первой главе приведен обзор литературы об особенностях строения целлюлозосодержащих материалов, различных способах повышения реакционной способности целлюлозы и эффективности гидролитической деструкции растительного сырья.

В литературе имеются немногочисленные сведения о применении энергии ЭМП СВЧ для предварительной обработки растительного сырья с целью повышения эффективности его последующего ферментативного гидролиза. Анализ литературных источников показал, что практически отсутствуют работы по применению энергии ЭМП СВЧ для проведения традиционного кислотного гидролиза целлюлозосодержащих материалов.

Рассмотрены теоретические аспекты воздействия энергии ЭМП СВЧ на материалы. Обоснована перспективность и целесообразность использования энергии ЭМП СВЧ для интенсификации процесса гидролитической деструкции полисахаридов растительного сырья.

2. Методическая часть. В главе изложены методики проведения исследований. Объектами исследований служили: белая сульфитная, небеленая бисульфитная, микрокристаллическая целлюлозы, древесина березы, солома овсяная и целлюлигинн. Содержание легко- и трудногидролизуемых фракций (ЛГФ и ТГФ) в целлюлозе, ЛГПС и ТГПС в целлюлигнине и растительном сырье, содержание лигнина, редуцирующих веществ, степень полимеризации и фракционный состав целлюлозы определяли по стандартным методикам, применяемым в химии древесины.

Для обработки материала в ЭМП СВЧ и осуществления СВЧ-гидролиза использовали установку с СВЧ-генератором мощностью 1 кВт и частотой поля  $2450 \pm 50$  МГц. Энергию от генератора к обрабатываемому материалу подавали посредством волноводной системы.

С целью изучения влияния предварительной обработки объектов исследования в ЭМП СВЧ на эффективность последующего кислотного гидролиза применяли пилотную установку, моделирующую условия работы промышленного аппарата для гидролиза растительного сырья.

3. Влияние СВЧ-воздействия на целлюлозосодержащие материалы. Для изучения термодеструкции целлюлозосодержащих материалов в ЭМП СВЧ исследовали влияние содержания влаги, катализатора, лигнина при различных условиях СВЧ-воздействия (продолжительности и температуры процесса).

С увеличением влажности целлюлозы при одинаковой продолжительности СВЧ-воздействия (60 с) эффективность обработки снижается. Температура при обработке образцов в присутствии значительного, по отношению к массе целлюлозы, количества воды в течение 120с не превышала 100°C. Это, очевидно, связано с тем, что преимущественно осуществляется диэлектрический нагрев воды, так как ее диэлектрическая проницаемость (81) существенно выше аналогичного показателя для целлюлозы (2,2-2,7).

Диспергирование целлюлозы снижает эффект СВЧ-воздействия, поскольку при влажности 6.8% после 120с обработки (температура 120°C) содержание ЛГФ в диспергированной целлюлозе в 2 раза меньше, чем в исходных образцах. Это можно объяснить меньшей плотностью потока электромагнитного поля, проходящего через образец целлюлозы с рыхлой волоконообразной структурой и наличием воздуха в пространстве между волокнами.

При СВЧ-обработке размолотой увлажненной целлюлозы в течение 120с (температура 100°C) содержание ЛГФ уменьшается по сравнению с исходным, что, вероятно, связано с процессом рекристаллизации макромолекул целлюлозы при термообработке в присутствии влаги.

Использование катализатора (0,5%-го раствора серной кислоты) при СВЧ-обработке целлюлозы приводит к сокращению продолжительности процесса. При этом эффективность воздействия ЭМП СВЧ на целлюлозу повышается, подтверждением чему является наличие в фильтрате после промывки образцов водой и его последующей инверсии моносахаридов. Это свидетельствует о том, что воздействие ЭМП СВЧ на целлюлозу в присутствии 0,5%-ного раствора серной кислоты при указанных температурах приводит к образованию водорастворимых продуктов, которые в процессе инверсии гидролизуются до моносахаридов.

Увеличение влажности при каталитической СВЧ-обработке целлюлозы свыше 100% снижает выход редуцирующих веществ и содержание ЛГФ. В данном случае на гидролитическую деструкцию целлюлозы большее влияние оказывает содержание свободной воды в образце, а не наличие в нем катализатора.

На основании полученных результатов изучения процесса деструкции белой целлюлозы (насыщенной водой или 0,5%-ным раствором серной кислоты до влажности 100%) в ЭМП СВЧ при практически постоянной температуре (95-98°C) построены зависимости логарифма количества непрореагировавшей целлюлозы от продолжительности реакции (рис.1). Прямолинейный характер зависимостей указывает на то, что реакция термической деструкции целлюлозы в ЭМП СВЧ подчиняется уравнению первого порядка.

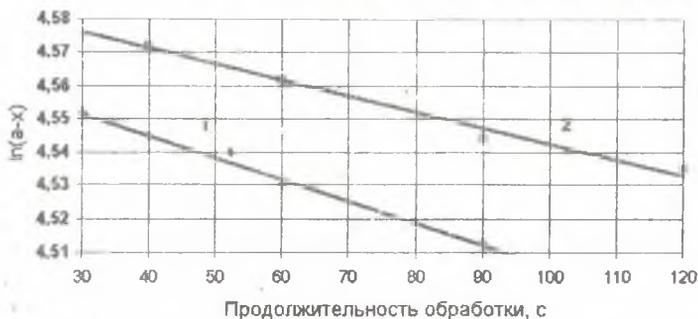


Рис.1. Зависимость логарифма количества непрореагировавшей целлюлозы от продолжительности реакции

1,2 - белая сульфитная целлюлоза влажностью 100%, пропитанная водой и 0,5%-ным раствором серной кислоты соответственно; а - исходное содержание целлюлозы; x - количество целлюлозы, прореагировавшей к данному времени t; (a-x) - количество непрореагировавшей целлюлозы.

Невысокая температура СВЧ-обработки при атмосферном давлении (около 100°C) образцов, содержащих значительное количество влаги, не позволяет получить высокий выход моносахаридов даже в присутствии катализатора. Для осуществления гидролитической деструкции целлюлозы в ЭМП СВЧ необходимо увеличить температуру процесса, что возможно при его проведении под избыточным давлением.

При обработке образцов целлюлозосодержащих материалов (влажностью 6,8%) с различным содержанием лигнина установлено, что на эффективность процесса их термической деструкции в ЭМП СВЧ оказывает влияние содержание лигнина в материале. Так, с повышением продолжительности СВЧ-воздействия и температуры обработки увеличивается количество легкогидролизуемой фракции, которое зависит от содержания лигнина в материале (рис.2). При достижении температуры 180-210°C и 215-225°C при СВЧ-обработке целлюлозы с содержанием лигнина 0,5% и 14% соответственно и 215-225°C – целлюлигнина наблюдается максимальное увеличение содержания ЛГФ. Чем ниже содержание лигнина, тем в большей степени увеличивается количество ЛГФ (при содержании лигнина 0,5%, 14% и 45% в 4,4; 2,2 и 2,0 раза, соответственно), и тем меньшая продолжительность СВЧ-воздействия требуется для достижения температуры, при которой начинается термодеструкция целлюлозы.



Рис.2. Влияние лигнина на содержание ЛГФ при обработке целлюлозосодержащих материалов в ЭМП СВЧ.

После удаления влаги из материала осуществляется его интенсивный диэлектрический нагрев, при котором увеличение продолжительности СВЧ-обработки приводит к существенному повышению температуры образца. В этом случае характер протекающих процессов можно оценить по константе скорости реакции, которая рассчитывается по уравнению первого порядка.

Влияние лигнина на деструкцию целлюлозы при воздействии ЭМП СВЧ подтверждают рассчитанные константы скорости термо-

деструкции целлюлозы (рис.3). Повышение температуры приводит к увеличению скорости термодеструкции целлюлозы. В то же время константа скорости деструкции белой целлюлозы, имеющей меньшее содержание лигнина, при повышении температуры увеличивается в значительно большей степени по сравнению с термодеструкцией небеленой целлюлозы, содержание лигнина в которой выше. Это свидетельствует о том, что содержание лигнина в целлюлозе существенно сказывается на скорости ее термической деструкции под воздействием ЭМП СВЧ.

Превращения целлюлозы под действием ЭМП СВЧ исследовали на примере микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), как модели, представляющей собой практически чистую кристаллическую целлюлозу.

При измерении магнитной восприимчивости объектов исследования установлено, что после СВЧ-обработки удельная магнитная восприимчивость МКЦ уменьшилась с  $4,2 \cdot 10^7$  см<sup>3</sup>/г у исходных образцов до  $2,3 \cdot 10^7$  см<sup>3</sup>/г. Это свидетельствует о нарушениях симметрии в молекуле целлюлозы и, как следствие, об ослаблении связей в молекуле.

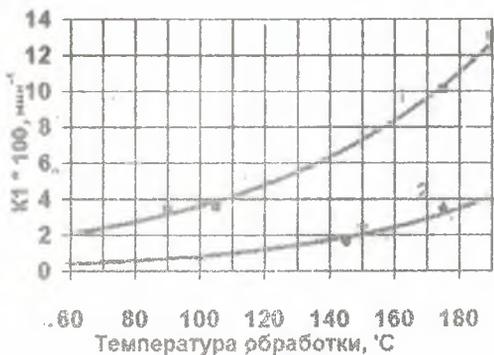


Рис.3. Зависимость константы скорости ( $K_1$ ) процесса термодеструкции целлюлозы в ЭМП СВЧ от температуры (1 - белая сульфитная целлюлоза, 2 - небеленая бисульфитная целлюлоза);  $K_1$  рассчитана по прореагировавшей целлюлозе.

Исследование диэлектрических свойств МКЦ показало, что после СВЧ-воздействия диэлектрическая проницаемость МКЦ возрастает, уменьшается температура максимальной проводимости, что свидетельствует о снижении величины потенциальных барьеров.

— Рассчитанные по результатам термического анализа значения эффективной энергии активации процесса термодеструкции МКЦ в ЭМП СВЧ (31,42 кДж/моль) позволяют предположить, что при термодеструкции происходит разрыв водородных связей (энергия ак-

тивации которых составляет  $17 \pm 34$  кДж/моль) и разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы.

Результаты ИК-спектроскопии исследуемых образцов на спектрофотометре IR-75 с высокой разрешающей способностью с последующей обработкой данных на ЭВМ показали, что наиболее характерные отличия на ИК-спектрах МКЦ и небеленой сульфитной целлюлозы до и после энергетического возбуждения в ЭМП СВЧ наблюдаются в области поглощения карбонильных ( $1600 \div 1800$  см<sup>-1</sup>) и гидроксильных ( $3000 \div 3600$  см<sup>-1</sup>) групп, что также свидетельствует об изменении ее надмолекулярной структуры. Отличия в ИК-спектрах целлюлозы до и после СВЧ-воздействия подтверждают вывод о том, что применение энергии ЭМП СВЧ эффективно и целесообразно для повышения реакционной способности целлюлозы различных видов с более высокой, чем у МКЦ, степенью полимеризации и особенно целлюлозосодержащих материалов, имеющих в своем составе гемицеллюлозы.

Анализ полученных данных химического анализа, термогравиметрии с последующим определением эффективной энергии активации процесса, ИК-спектров целлюлозы, подверженной энергетическому воздействию ЭМП СВЧ, позволяет сделать заключение о том, что при температуре выше 200°C надмолекулярная структура целлюлозы разрушается, уменьшается ее степень полимеризации, а в присутствии катализатора происходит расщепление макромолекул целлюлозы с образованием олигосахаридов.

Предложен один из наиболее вероятных путей протекания процессов деструкции целлюлозы в ЭМП СВЧ, при котором на первом этапе осуществляется изменение и разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы за счет разрыва водородных связей, а затем ее деструкция по свободно-радикальному механизму аналогично процессу термической деструкции при традиционных способах нагрева с последующим образованием низкомолекулярных соединений.

4. Интенсификация процесса гидролитической деструкции целлюлозосодержащих материалов с использованием энергии ЭМП СВЧ. Разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы при СВЧ-воздействии позволяет рассматривать СВЧ-обработку как метод предварительной активации целлюлозосодержащих материалов перед кислотным гидролизом. Повышение гидролизуемости растительных материалов после СВЧ-обработки снижает температуру их последующего гидролиза.

При гидролизе предварительно обработанных при оптимальных условиях образцов целлюлозы и древесины при различных тем-

пературе в присутствии 0,5%-ного раствора серной кислоты установлено (табл.1), что эффект СВЧ-воздействия выше при невысоких (145-160°C) температурах гидролиза, однако заметное изменение общего содержания углеводов за счет деструкции моносахаридов начинается при температуре 160÷170°C.

Таблица 1  
Результаты кислотного гидролиза целлюлозосодержащих материалов до и после предварительной обработки в ЭМП СВЧ

Тем- пера- тура гид- роли- за, °С	Выход РВ, % от а.с.с.				Содержание, % от а.с.с.			
	с СВЧ- обработкой		без обработ- ки		ТПС		углеводов	
	до ин- вер- сии	после инвер- сии	до ин- вер- сии	после инвер- сии	с об- работ- кой	без обра- ботки	с об- работ- кой	без обра- ботки
Целлюлигин								
125	4,88	7,06	3,82	5,68	43,33	48,70	51,58	56,07
145	12,89	13,92	9,91	10,47	35,86	42,28	51,42	53,87
160	16,03	16,11	11,83	11,83	35,89	42,13	52,00	53,96
170	24,40	24,40	20,14	20,14	24,77	31,58	49,17	51,72
Древесина березы								
125	14,32	17,37	12,15	14,21	43,07	45,64	60,44	59,85
145	22,05	23,83	17,92	19,08	36,15	40,77	59,98	59,85
160	24,60	24,80	19,80	20,66	31,91	36,32	56,71	56,98

Предварительная обработка целлюлозосодержащих материалов в ЭМП СВЧ повышает их гидролизуемость и эффективность последующего кислотного гидролиза (выход редуцирующих веществ предварительно обработанного в ЭМП СВЧ целлюлигина увеличивается на 36,12%, древесины березы - на 24,89%). При этом наибольший эффект СВЧ-воздействия наблюдается при сравнительно невысоких температурах последующего гидролиза целлюлигина (160°C) и древесины березы (145°C). Причем высокий выход РВ достигается при меньших температурах гидролиза предварительно обработанных в ЭМП СВЧ целлюлозосодержащих материалов по сравнению с гидролизом образцов, не подвергавшихся СВЧ-воздействию. Например, гидролиз целлюлигина при температуре 160°C приводит к получению выхода РВ 11,83% от массы материала, в то время как при значительно меньшей температуре гидролиза

(145°C) предварительно обработанного в ЭМП СВЧ целлюлогина достигается выход РВ 13,92%. Аналогично повышение гидролизуемости древесины при СВЧ-обработке приводит к получению высокого выхода РВ (23,83%) при меньшей температуре (145°C), чем при гидролизе древесины, не подвергавшейся предварительной обработке в ЭМП СВЧ (20,66% при температуре 160°C). В то же время повышение гидролизуемости целлюлозосодержащих материалов под действием ЭМП СВЧ приводит к увеличению выхода РВ при последующем гидролизе во всем диапазоне температур. Это позволяет проводить процесс гидролиза при более мягких температурных условиях, т.е. при меньших энергетических затратах, что является исключительно важным обстоятельством для гидролизного производства, отличающегося большой энергоемкостью процессов.

При исследовании процесса гидролитической деструкции целлюлозосодержащих материалов под воздействием ЭМП СВЧ при повышенном давлении и температуре СВЧ-гидролизу подвергали различные по гидролизуемости материалы (табл.2 и 3).

Таблица 2

Влияние ЭМП СВЧ на гидролитическую деструкцию  
полисахаридов целлюлозосодержащих материалов

Условия СВЧ-обработки			Выход РВ, % от а.с.с.		Содержание углеводов в негидролизованном остатке, % от а.с.с.
Продолжительность, с	Концентрация кистлоты, %	Температура °С	до инверсии	после инверсии	
СВЧ-гидролиз древесины березы					
6	1,5	145	1,65	2,01	39,32
8	1,5	170	13,02	13,06	31,41
10	1,5	180	9,80	9,84	30,14
6	2,5	145	4,58	6,89	38,74
8	2,5	170	22,36	22,92	27,19
10	2,5	180	22,41	22,41	26,58
СВЧ-гидролиз овсяной соломы					
6	2,5	95	10,44	13,24	38,05
7	2,5	120	17,46	20,22	33,82
9	2,5	140	22,07	25,60	27,13
6	5,0	95	14,60	14,64	42,46
7	5,0	120	22,20	23,23	18,26
8	5,0	130	21,76	20,97	25,35
9	5,0	140	5,49	5,55	2,63

Таблица 3

Влияние ЭМП СВЧ на гидролитическую деструкцию бисульфитной небеленой целлюлозы в присутствии 5%-ной серной кислоты

Условия СВЧ обработки		Выход РВ, % от а.с.с.		Содержание, % от а.с.с.		
Продолжительность, с	Температура, °С	до инверсии	после инверсии	ЛГФ	ТГФ	углеводов
		0	---	0,00	0,00	5,65
7	95	9,11	9,14	2,92	68,53	71,45
8	120	9,64	9,65	2,11	69,56	71,67
9	130	12,92	12,92	1,30	53,07	54,37
10	150	19,48	19,48	0,49	42,04	42,53
13	175	10,73	13,29	0,45	32,09	32,54

При осуществлении процесса гидролиза в ЭМП СВЧ овсяной соломы выход РВ составил 28,75%, древесины березы и бисульфитной целлюлозы - 22,91% и 19,48% соответственно, при продолжительности СВЧ-воздействия 8-10 с, в то время как при кислотном одноступенчатом гидролизе в лабораторных условиях с использованием традиционных способов нагрева аналогичные результаты по выходу РВ, при сравнимых температуре, давлении и концентрации катализатора, можно получить за 30-35 мин.

5. Технология процесса гидролиза целлюлозосодержащих материалов с использованием энергии ЭМП СВЧ. Процесс гидролиза, применяемый в промышленности, осуществляется при высоких температуре и давлении и требует существенных энергетических затрат. Уменьшение температуры гидролиза даже на 10-20°C позволит получить ощутимый технологический и экономический эффект. На основании результатов исследований разработаны устройство и технологический процесс для осуществления предварительной обработки целлюлозосодержащего растительного сырья, которые могут быть сравнительно легко реализованы в промышленных условиях. Предварительная обработка сырья в ЭМП СВЧ повышает выход моносахаридов при последующем гидролизе, позволяет осуществлять процесс при более мягких режимах (меньших температурах).

Разработаны конструкция аппарата и технология гидролиза целлюлозосодержащего растительного сырья, позволяющая использовать энергию ЭМП СВЧ для осуществления гидролиза сырья, что значительно интенсифицирует процесс, не требует дополнительных операций по получению теплоносителя, уменьшает продолжительность и энергоёмкость процесса.

Технология процесса гидролиза растительного сырья с использованием энергии ЭМП СВЧ заключается в пропитке сырья раствором катализатора (серной кислоты) заданной концентрации (в зависимости от гидролизуемости материала) в определенном по отношению к массе сырья соотношении и последующем гидролизе полисахаридов сырья (гемицеллюлоз и целлюлозы) под действием энергии ЭМП СВЧ. При этом нагрев до температуры гидролиза и процесс гидролиза осуществляются под воздействием энергии ЭМП СВЧ частотой  $2450 \pm 50$  МГц (мощность генератора 1-5 кВт) при продолжительности процесса 8-10 с. Для гидролиза древесины оптимальными являются следующие условия: концентрация серной кислоты 2,5%, температура  $170^\circ\text{C}$  (продолжительность процесса 8 с).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены закономерности процесса термодеструкции целлюлозы в ЭМП СВЧ и предложен наиболее вероятный механизм СВЧ-воздействия на целлюлозу. Показано, что этот процесс подчиняется уравнению первого порядка. Применение энергии ЭМП СВЧ наиболее эффективно и целесообразно для повышения реакционной способности целлюлозосодержащих растительных материалов, содержащих гемицеллюлозы. При этом разрушается надмолекулярная структура целлюлозы с образованием легкогидролизуемой фракции; гликозидные связи целлюлозы расщепляются в присутствии катализатора с образованием моносахаридов [7,8].

2. Исследовано влияние энергии электромагнитного поля СВЧ на целлюлозосодержащие материалы. Установлено, что при СВЧ-обработке наиболее интенсивная деструкция целлюлозы наблюдается после удаления свободной влаги из материала. Показано, что эффективность воздействия ЭМП СВЧ на целлюлозу повышается в присутствии 0,5%-ного раствора серной кислоты. Диспергирование целлюлозы снижает эффект СВЧ-воздействия. Это связано с меньшей плотностью потока электромагнитных волн при прохождении через диспергированную целлюлозу и процессом рекристаллизации ее макромолекул при термообработке [1].

3. Установлено, что с увеличением температуры СВЧ-обработки целлюлозосодержащих материалов увеличивается количество легкогидролизуемой фракции. Показано, что чем ниже содержание лигнина в лигноцеллюлозных материалах, тем выше эффект СВЧ-обработки и меньше продолжительность воздействия, необходимая для достижения температур, приводящих к деструкции

целлюлозы. При содержании лигнина 0,5%, 14% и 45% содержание легкогидролизуемой фракции увеличивается в 4,4; 2,2 и 2,0 раза, соответственно [3].

4. На основании изменения углеводного состава, магнитной восприимчивости, диэлектрической проницаемости, результатов ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа показано, что ЭМП СВЧ влияет на надмолекулярную структуру целлюлозы и ее степень полимеризации. Сравнение рассчитанных по результатам термогравиметрии эффективной энергии активации исходной и обработанной в ЭМП СВЧ микрокристаллической целлюлозы позволяет сделать вывод о том, что энергии СВЧ достаточно для деструкции водородных связей ( $E_{\text{акт}} = 17-32$  кДж/моль), так как эффективная энергия активации при СВЧ-воздействии составляет 31,42 кДж/моль [4-6].

5. Установлено, что предварительная СВЧ-обработка целлюлозосодержащих материалов повышает эффективность последующего кислотного гидролиза древесины и целлюлозы. Определены оптимальные параметры предварительной обработки и последующего кислотного гидролиза целлюлозосодержащих материалов [4,9].

6. Впервые показана эффективность применения энергии электромагнитного поля СВЧ для осуществления гидролитической деструкции целлюлозы и полисахаридов растительного сырья. При этом выход редуцирующих веществ, сравнимый с традиционным кислотным методом гидролиза, достигается при значительно меньшей продолжительности процесса [2].

По результатам исследований разработаны технические рекомендации по применению энергии ЭМП СВЧ для повышения эффективности и снижения энергоемкости процесса гидролитической деструкции полисахаридов целлюлозосодержащего растительного сырья. Разработаны конструкция аппарата и режимы для осуществления процесса СВЧ-гидролиза [10,11]. Разработка принята к проектированию и использованию на предприятиях концерна "Белбиофарм".

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Некрасов Д.В., Федорова О.И., Цедрик Т.П., Болтовский В.С. Влияние электромагнитного поля сверхвысоких частот на целлюлозу // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хімічных навук.- 1995, N2.- С. 57-61.

2. Некрасов Д.В., Цедрик Т.П., Болтовский В.С. Гидролитическая деструкция полисахаридов в электромагнитном поле сверхвы-

соких частот // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хімічных навук.- 1995, N3.- С. 54-57.

3. Некрасов Д.В., Цедрик Т.П., Болтовский В.С. Деструкция лигноцеллюлозных материалов в поле СВЧ // Деревообрабатывающая промышленность. - 1995, N4.- С. 14-16.

4. Болтовский В.С., Цедрик Т.П., Шалькевич Е.Б., Некрасов Д.В. Влияние электромагнитного поля СВЧ на лигноцеллюлозные материалы и целлюлозу // В сб.: Тез. докл. Междунар. научн.-практ. конф. "Лес-95". - Минск, 1995.- С. 70.

5. Некрасов В.Д., Виткина Ц.З., Цедрик Т.П., Болтовский В.С. Изучение влияния СВЧ воздействия на микрокристаллическую целлюлозу. // Труды БГТУ. Вып.3. Сер. химия и химическая технология. - Минск, 1996.- С.33-36.

6. Некрасов Д.В., Болтовский В.С., Цедрик Т.П. Термодеструкция микрокристаллической целлюлозы в электромагнитном поле СВЧ // Труды БГТУ. Вып.4. Сер. химия и химическая технология. - Минск, 1996.- С.3-6.

7. Болтовский В.С., Цедрик Т.П., Некрасов Д.В. Структурные превращения целлюлозы под действием электромагнитного поля СВЧ // Труды БГТУ. - Минск, 1997.- Вып.5. Сер.3.- С.82-86.

8. Болтовский В.С., Некрасов Д.В., Цедрик Т.П. Кинетические закономерности процесса термодеструкции целлюлозы в электромагнитном поле СВЧ // Материалы Междунар. научно-техн. конфер. "Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе". - Минск, 1997.- С.223-225.

9. Болтовский В.С., Цедрик Т.П., Некрасов Д.В. Повышение эффективности использования отходов лесопиления и деревообработки при биоконверсии / Сб. научн. трудов Института леса НАН Беларуси, Гомель. - 1997.- С.334-336.

10. Сирота Н.Н., Болтовский В.С., Протасов С.М., Некрасов Д.В. Аппарат для гидролиза растительного сырья. Заявка №961088 от 27.11.96. Афіцыйны бюлетэнь Дзяржаўнага патэнтнага камітэту Рэспублікі Беларусь, 1998.- №2(17).- С.58.

11. Болтовский В.С., Некрасов Д.В. Получение субстратов для производства биотехнологических продуктов СВЧ-гидролизом растительного сырья // Материалы Международной конференции "Проблемы микробиологии и биотехнологии". - Минск, 1998.- С. 109-110.

*Handwritten signature*

## НЕКРАСОВ Дмитрий Вячеславович

Интенсификация процесса гидролиза целлюлозосодержащих материалов с использованием энергии электромагнитного поля СВЧ

ЦЕЛЛЮЛОЗА, ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ПОЛЕ СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ, ДЕСТРУКЦИЯ, ПОЛИСАХАРИДЫ, ГИДРОЛИЗ, ИНТЕНСИФИКАЦИЯ, РЕДУЦИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА.

Объекты исследования - целлюлоза различных видов, древесина березы, солома овсяная, целлюлоза. Цель работы - интенсификация процесса гидролитической деструкции целлюлозосодержащих материалов под действием энергии электромагнитного поля СВЧ.

В работе изучено влияние условий СВЧ-воздействия на целлюлозосодержащие материалы. Показано, что при воздействии энергии ЭМП СВЧ на изучаемые объекты происходит разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы. Предложен наиболее вероятный механизм протекания процесса. Определены оптимальные условия предварительной обработки в ЭМП СВЧ для каждого материала, приводящие к повышению гидролизуемости и эффективности последующего кислотного гидролиза.

Установлено, что применение предварительной обработки в ЭМП СВЧ увеличивает выход редуцирующих веществ при последующем кислотном гидролизе и позволяет проводить процесс при меньших температурах.

Изучен процесс и разработан технологический режим осуществления гидролиза целлюлозосодержащих материалов в ЭМП СВЧ (СВЧ-гидролиз), позволяющий существенно сократить продолжительность процесса и уменьшить его энергоемкость.

Разработаны и согласованы с головным научно-исследовательским и проектно-конструкторским государственным предприятием "Медико-биотехнологический институт" исходные данные на проектирование установки для гидролиза растительного сырья в ЭМП СВЧ. Разработка принята к черному "Белбиофарм" к проектированию и использованию на предприятиях отрасли.

## НЕКРАСАЎ Дзмітрый Вячаслававіч

Інтэнсіфікацыя працэсу гідролізу цэлюлозаўтрымліваючых матэрыялаў з выкарыстаннем энэргіі электрамагнітнага поля ЗВЧ

ЦЭЛЮЛОЗА, ЭЛЕКТРАМАГНІТНАЕ ПОЛЕ ЗВЫШВЫСОКІХ ЧАСТОТ, ДЭСТРУКЦЫЯ, ПОЛІЦУКРЫДЫ, ГІДРОЛІЗ, ІНТЭНСІФІКАЦЫЯ, РЭДУЦЫРУЮЧЫЯ РЭЧЫВЫ.

Аб'екты даследавання - цэлюлоза розных відаў, драўніна бярозы, салома аўсяная, цэлалігнін. Мэта работы - інтэнсіфікацыя працэсу гідралітычнай дэструкцыі цэлюлозаўтрымліваючых матэрыялаў пад уплывам энэргіі электрамагнітнага поля ЗВЧ.

У рабоце вывучаны ўплыў ўмоў ЗВЧ-уздзеяння на цэлюлозаўтрымліваючыя матэрыялы. Паказана, што пры ўздзеянні энэргіі ЭМП ЗВЧ на вывучаемыя аб'екты ідзе разбурэнне надмалекулярнай структуры цэлюлозы. Прапанаваны найбольш магчымы механізм развіцця працэсу. Вызначаны аптымальныя ўмовы папярэдняй апрацоўкі ў ЭМП ЗВЧ для кожнага матэрыялу, якія павялічваюць гідралізуемасць і эфектыўнасць наступнага кіслотнага гідролізу.

Вызначана, што ўжыванне папярэдняй апрацоўкі ў ЭМП ЗВЧ павялічвае выхад рэдуцыруючых рэчываў пры наступным кіслотным гідролізе і дазваляе весці працэс пры больш нізкіх тэмпературах.

Вывучаны працэс і распрацаваны тэхналагічны рэжым правядзення гідролізу цэлюлозаўтрымліваючых матэрыялаў у ЭМП ЗВЧ (ЗВЧ-гідроліз), які дазваляе значна скараціць падоўжанасць працэсу і знізіць яго энэргасістасць.

Распрацаваны і ўзгоднены з вядучым навукова-даследчым і праектна-канструктарскім дзяржаўным прадпрыемствам "Медыкабіятэхналагічны інстытут" зыходныя данныя на праектаванне ўстаноўкі для гідролізу расліннай сыравіны ў ЭМП ЗВЧ. Распрацоўка прынята канцэрнам "Белбіяфарм" да праектавання і выкарыстання на прадпрыемствах галіны.

## ABSTRACT

NEKRASOV Dmitry Viacheslavovich

Intensification of process of hydrolysis of pulpcontent materials using of energy of electromagnetic fields of microwave frequencies

PULP, ELECTROMAGNETIC FIELD OF MICROWAVE FREQUENCIES, DESTRUCTION, POLYSACCHARIDES, HYDROLYSIS, INTENSIFICATION, REDUCING AGENTS

The objects of the investigations are various kinds of pulp, wood of birch, straw of oats, cellolignin. The work is aimed at intensification of the process of hydrolytic destruction of pulpcontent materials by the energy of electromagnetic fields of microwave frequencies.

The investigation deals with the influence of conditions created by microwave irradiation upon pulpcontent materials. As a result, the energy of electromagnetic fields of microwave frequencies destroys themolecular structure of pulp of the investigated objects. The most probable mechanism of the proceed of the process is offered in the work. The optimal conditions of pretreatment are defined for every material inelectromagnetic fields of microwave frequencies. The conditions result in increase of sensitivity and efficiency of acid hydrolysis that follows.

The application of pretreatment in electromagnetic fields of microwave frequencies is proved to have an increased yield of the reduction agents in the following acid hydrolysis and this allows to conduct the process at lower temperatures.

The work examines the process and affers to consider the development of the technological regime of the pulpcontent material hydrolysis in electromagnetic fields of microwave frequencies (microwave hydrolysis). They actually reduce the duration of the process and decrease its energy consumption.

The initial data have been elaborated and coordinated with the leading research and development state establishment, the medical and biotechnological institute, to design a device for floral raw material microwave hidrolysis. The elaboration has been adopted by the concern "Belbiopharm" to project and use at enterprises of the field in future.

Некрасов Дмитрий Вячеславович

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ  
МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО  
ПОЛЯ СВЧ

Подписано в печать 17.03.99 г. Формат 60\*84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ.л. 1,4. Усл.кр. - отт.1,4. Уч. - изд.л. 1,2.

Тираж 70 экз. Заказ 132

Белорусский государственный технологический университет.  
220050, г.Минск, ул. Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского государственного  
технологического университета.  
220050, г.Минск, ул. Свердлова, 13а.