

На правах рукописи



Илалова Гузель Фандасовна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ В
БИОПОЛИМЕРЫ И ПРОДУКТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и
переработки древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Сафин Руслан Рушанович

Официальные оппоненты: **Титунин Андрей Александрович**, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Костромской государственный университет», заведующий кафедрой лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств;

Артёмов Артём Вячеславович, кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет», доцент кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится «18» декабря 2024 года в 9 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.312.10, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, кабинет А-330, Ученый совет.

В отзыве указывается фамилия, имя, отчество лица, предоставившего отзыв, его почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность с указанием структурного подразделения (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней), специальность, по которой автор отзыва защищал свою диссертацию, дата визирования отзыва, печать организации.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=521963>

Автореферат разослан «__» _____ 2024 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Екатерина Игоревна
Байгильдеева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Во всем мире наблюдается постоянно растущий спрос на биополимеры. Однако ввиду их производства на основе растительного сырья или микробных ресурсов, биополимеры отличаются высокой себестоимостью, что ограничивает рост данной отрасли производства.

Одними из наиболее перспективных и многообещающих биополимеров являются полиэфир – полигидроксibuтират (ПГБ) и полисахарид, представленный в виде ксантановой камеди (КК). ПГБ является одним видов полимера, который полностью разлагается в природе, что делает его основным кандидатом на замену полимерам, полученным из нефтехимических источников. Основными микроорганизмами, продуцирующими полигидроксibuтират являются бактерии *Cupriavidus necator*. Ксантановая камедь – это экзополисахарид (ЭПС), синтезируемый фитопатогенными бактериями *Xanthomonas campestris* и использующийся в нефтяной, косметической, фармацевтической и пищевой промышленности. Несмотря на множество перспектив и преимуществ в использовании ПГБ и ксантана, в их коммерческом производстве по-прежнему остаются проблемы, касающиеся высокой стоимости питательной среды, получаемой из пищевого сырья.

При этом применение продуктов гидролиза древесного сырья при культивировании биополимеров недостаточно изучено. В этой связи разработка технологии получения биополимеров и продуктов на их основе из продуктов гидролиза древесины является актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках молодежного гранта Академии наук Республики Татарстан, договор №01-12-яГ «Получение полигидроксibuтирата из продуктов переработки древесного сырья» и конкурса «ТехноСтарт» по договору № 25-21 «Разработка технологии производства биопластика на основе древесного сырья».

Степень разработанности темы. Вопросами получения полигидроксibuтирата, в частности, полигидроксibuтирата занимались Волова Т.Г., Жила Н.О., Gao X., Kim B.S. и др., получением ксантановой камеди Ямашкин С.А., Хисаметдинов М.Р., Patel J. и др. Композитным материалам на основе биополимеров и растительного сырья посвящены работы Сабировой Г.А., Сафина Р.Р., Глухих В.В., Титунина А.А., Артемова А.В., Averous L. и др. Аспекты гидролитической переработки растительного и древесного сырья описаны в работах Валеевой Р.Т., Аблаева А.Р., Хариной М.В., Canettieri E.V., Chandel A.K. и др.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является получение биополимеров и продуктов на их основе из отходов деревообработки.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Анализ исследований процессов получения биопластиков из древесины и растительного сырья.
- 2) Разработка математической модели процесса гидролиза растительного сырья.
- 3) Исследование режимов гидролиза древесины сернистой кислотой.
- 4) Исследование способов очистки гидролизата с целью получения питательной среды для выращивания микроорганизмов.
- 5) Отработка режимов культивирования микроорганизмов в питательной среде на основе гидролизата древесины с получением ксантана и ПГБ.
- 6) Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств композитного материала на основе полигидроксibuтирата и твердого остатка процесса гидролиза

древесины.

7) Разработка рекомендаций по промышленному использованию результатов исследований технологии получения биополимеров на основе древесного сырья.

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология получения биополимеров из продуктов гидролиза древесного сырья. Объектами исследования являются измельченная древесина; гидролизат; наполнитель в виде целлолигнина, полученный в результате гидролиза древесного сырья; биополимеры ПГБ; ксантан, полученный на основе жидких гидролизатов; композитный материал на основе ПГБ и лигноцеллюлозы.

Научная новизна результатов работы. Работа содержит научно-обоснованные технические и технологические решения, ориентированные на получение биополимеров на основе отходов древесного сырья и применение в производстве биополимеров и продуктов на их основе:

1. Разработано математическое описание процесса гидролиза древесины, отличающееся учетом процессов распада моносахаридов древесины и разложения образовавшихся моносахаридов в побочные продукты, для которых получены константы скорости химической реакции для температур 160, 170 и 180 °С.

2. Разработана технология получения питательной среды для культивирования микроорганизмов, накапливающих полимеры, отличающаяся от аналогов тем, что позволяет снизить стоимость питательной среды до 32 % в связи использованием для ее получения отходов деревообрабатывающих производств, подвергшихся двухступенчатому гидролизу сернистой кислотой при температуре 170 °С, продолжительности первой ступени 20 мин, второй – 60 мин, гидромодуле 1:10, концентрации сернистой кислоты 4 мас.% с последующей очисткой и нейтрализацией гидролизата слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в две ступени и активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень.

3. Разработана технология получения биокompозита на основе ПГБ, полученного культивированием микроорганизмов на питательной среде из гидролизата деревообрабатывающих производств и целлолигнина, образовавшегося в процессе гидролиза древесных отходов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость представленной работы заключается в разработке математической модели процесса гидролиза древесного сырья сернистой кислотой, позволяющей определить влияние режимных параметров на выход редуцирующих веществ.

Практическая значимость работы заключается в разработанной технологии получения биополимеров на основе гидролизата, полученного из отходов деревообрабатывающих производств: моносахариды, полученные в результате гидролиза использовались в качестве основного источника для культивирования бактерий *Cupriavidus necator* для получения ПГБ с выходом по глюкозе 23,4 мас.% и бактерий *Xanthomonas campestris* для получения ксантана с выходом по глюкозе 78,2 мас. %.

Разработан композитный состав из полученного ПГБ и целлолигнина в соотношении 60/40 мас.% для применения в сельскохозяйственной и лесной промышленности в производстве контейнеров для выращивания растений с закрытой корневой системой, поскольку обладает прочностью на растяжение и биоразлагаемостью более чем в 1,12 раз выше прочности чистого ПГБ, ударной вязкостью по Изоду выше более чем в 2,9 раз и большей стойкостью к УФ-излучению, чем композитный материал с наполнителем в виде

древесной муки. Предложенная технология производства биоразлагаемых контейнеров внедрена на ООО «Пластлайн» (г. Казань).

Методологическая, теоретическая и эмпирическая базы исследования.

Методологической базой исследования являются теоретические и экспериментальные данные по кинетике процесса гидролиза древесного сырья сернистой кислотой, а также биоконверсии моносахаридов древесного сырья в биополимеры. В работе использованы методы математического и физического моделирования. Теоретической базой исследований являлись труды отечественных и зарубежных ученых по процессам гидролиза растительного и древесного сырья и переработке растительного сырья в биополимеры. Эмпирическую основу исследования составляли результаты физических, химических и механических свойств объектов исследования.

Положения, выносимые на защиту. В процессе выполнения работы соискателем получены следующие научные результаты:

1. Математическая модель, учитывающая процессы гидролиза целлюлозы сернистой кислотой и разложение моносахаридов в побочные продукты.
2. Технологический режим двухступенчатого гидролиза древесного сырья сернистой кислотой.
3. Результаты исследования по очистке и нейтрализации кислотного гидролизата с получением питательной среды, пригодной для применения в процессах получения биополимеров.
4. Результаты исследования получения ксантана на очищенном и нейтрализованном гидролизате древесного сырья.
5. Физико-механические и эксплуатационные характеристики композитного материала на основе полученного на очищенных гидролизатах полигидроксибутирата и целлолигнина, полученного в результате гидролиза древесины раствором сернистой кислоты.
6. Рекомендации по промышленному использованию полученного ксантана и композита на основе ПГБ и целлолигнина.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Основные результаты диссертационной работы соответствуют п. 2. «Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки» (пункт 1 и 2 научной новизны); п. 3. «Теория и методы воздействия техники и технологий на лесную среду в процессе лесовыращивания, заготовки и переработки древесного сырья» (пункт 2 научной новизны); п. 4. «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлознобумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах» (пункт 2 и 3 научной новизны) из паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались: на международных конференциях «2020 Energy systems environmental impacts, ESEI 2020» (Saint-Petersburg, 2020), «20th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2020» (Sofia, 2020), «Socio-Technical Construction and Civil Engineering (STCCE - 2021)» (France, 2021), «Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса» (Кострома, 2021), «Современные энергосберегающие тепловые и массообменные технологии (сушка, тепловые и

массообменные процессы) СЭТМТ – 2023» (Москва, 2023); на всероссийской конференции «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» (Казань, 2023); на научных сессиях по технологическим процессам ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Казань, 2020-2023 г.г.). Результаты исследований отмечены стипендией Правительства Российской Федерации по приоритетным направлениям подготовки (2020 г.), дипломом победителя конкурса научно-исследовательских проектов аспирантов КНИТУ «ТехноСтарт» (2021 г.), дипломом победителя гранта Академии наук Республики Татарстан, грантом конкурса «Студенческий стартап» (2022 г.).

Реализация результатов исследования. Результаты научных исследований по получению биоразлагаемого контейнера на основе ПГБ и целлолигинина приняты к внедрению на ООО «Пластлайн» (г. Казань).

Личный вклад соискателя в работу заключается в выборе темы, формировании цели и задач исследования, в организационно-техническом планировании и проведении исследований, в обработке и интерпретации полученных результатов, обобщении их в виде статей и докладов, формулировке научных выводов.

Достоверность полученных результатов подтверждается их сопоставимостью с результатами отечественных и зарубежных исследователей, мировым опытом в области рационального использования древесных отходов при производстве биополимеров и композитных материалов на их основе, а также комплексным подходом в проведении физико-химических методов исследования и использованием поверенного оборудования. Расхождения теоретических и экспериментальных данных находятся в пределах 11,5 %.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 18 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК, 6 статей, индексируемых в системе Scopus, 5 публикаций в материалах конференций различного уровня, 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Научная работа содержит 162 страницы машинописного текста, включает 70 рисунков, 18 таблиц. Библиографический список включает 174 наименования цитируемых работ, в том числе 90 ссылок на труды зарубежных авторов.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, дана общая характеристика работы.

В первой главе проведен анализ процессов получения биопластиков из растительного сырья, в частности, из древесного и сельскохозяйственного. Рассмотрены исследования в области получения биополимеров и процессы переработки растительного сырья при их получении. В ходе литературного обзора определено, что перспективной является переработка древесных отходов методом кислотного гидролиза для использования в получении бактериальных биополимеров и продуктов на их основе.

Вторая глава направлена на разработку математической модели процесса гидролиза древесного сырья сернистой кислотой и определение рациональных режимов данного процесса.

Разработанная математическая модель включает такие стадии процесса как: 1) пропитка; 2) химические реакции между раствором сернистой кислоты и древесным сырьем; 3) деструкция моносахаридов с образованием побочных продуктов.

Пропитка древесного материала рассматривается как движение смачивающего

раствора в капиллярах с заземленным газом:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{\alpha^* \cdot k \cdot R \cdot T_g \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau}}, \quad (1)$$

где α^* – это величина, которая определяется следующим образом:

$$\alpha^* = \frac{2\sigma_{ж\cdot} \cdot \cos\theta}{r_{\text{кан}} \cdot P + 2\sigma_{ж\cdot} \cdot \cos\theta}, \quad (2)$$

Смачиваемость древесного сырья определяется зависимостью:

$$\cos\theta = 1 - \phi_{\text{ж}} \sqrt{\frac{1}{3(1 - C_{\text{ноч}}) \left(\frac{1}{h^2} \sqrt{\frac{2\sigma_{ж\cdot}}{\rho_{ж\cdot} g}} - \frac{1}{2} \right)}}. \quad (3)$$

Значение коэффициента диффузии вещества в свободном растворе D_0 определяется уравнением Эйнштейна. При этом соотношение между коэффициентом диффузии молекул вещества в свободном растворе D_0 и коэффициентом диффузии этого же вещества вдоль волокон свежесрубленной древесины хвойных пород характеризуется выражением: $D = 0,649 \cdot D_0$.

Пористость древесины определяется как:

$$C_{\text{ноч}} = 146(1 - 0,649\rho_{\text{ж\cdot}}) - \frac{100}{\rho_{\text{ж\cdot}}}. \quad (4)$$

Так как в реакции присутствует вода в большом количестве, то изменением концентрации во время процесса можно пренебречь и гидролиз древесного сырья рассматривать как реакцию первого порядка:

- дифференциальное уравнение для определения изменения содержания гемицеллюлоз:

$$\frac{dC_{\text{г.ц.}}}{d\tau} = -k_{\text{г.ц.}} \times C_{\text{г.ц.}}; \quad (5)$$

- изменение содержания целлюлозы в древесине в процессе гидролиза древесного сырья:

$$\frac{dC_{\text{цел}}}{d\tau} = -k_{\text{цел}} \times C_{\text{цел}}; \quad (6)$$

- изменение массы полисахаридов в реакционном растворе:

$$\frac{dm_{\text{м.с.}}}{d\tau} = -k_{\text{м.с.}} \times m_{\text{м.с.}}. \quad (7)$$

Отсюда общее выражение для определения изменения массы моносахаридов в растворе:

$$\sum \frac{\partial m_{\text{м.с.}}}{\partial \tau} = m_{\text{д.с.}} \frac{\partial C_{\text{г.ц.}}}{\partial \tau} + m_{\text{д.с.}} \frac{\partial C_{\text{ц.}}}{\partial \tau} - \frac{\partial m_{\text{м.с.}}}{\partial \tau}. \quad (8)$$

Для определения констант скорости химических реакций были проведены исследования кинетики гидролиза в кислотной среде на установке капсульного типа (рис. 1).

На рисунке 2 показана кинетика изменения количества гемицеллюлоз и целлюлозы в зависимости от времени гидролиза, а также кинетика содержания моносахаридов в растворе при гидролизе.



Рисунок 1 – Гидролизер капсульного типа с нагревательной электрорубашкой

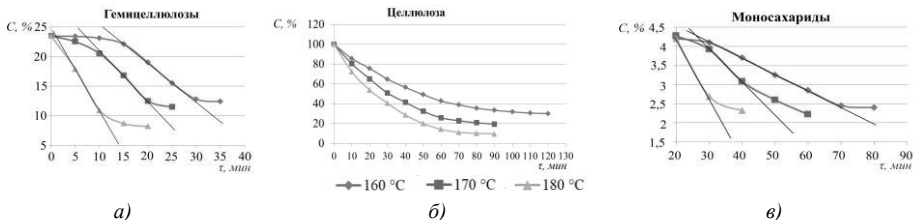


Рисунок 2 – Кинетика гидролиза: а) гемицеллюлоз; б) целлюлозы; в) моносахаридов

По результатам экспериментальных исследований были определены константы скорости химических реакций применительно к гидролизу гемицеллюлоз, целлюлоз и моносахаридов сернистой кислотой (табл. 1).

Таблица 1 – Константы скорости химической реакции гидролиза древесины сернистой кислотой

Температура обработки, °C	Наименование компонента		
	Гемицеллюлозы	Целлюлозы	Моносахариды
	$k, \text{с}^{-1}$	$k, \text{с}^{-1}$	$k, \text{с}^{-1}$
160	0,0004	0,00023	0,00014
170	0,0007	0,00038	0,00016
180	0,0013	0,00053	0,00019

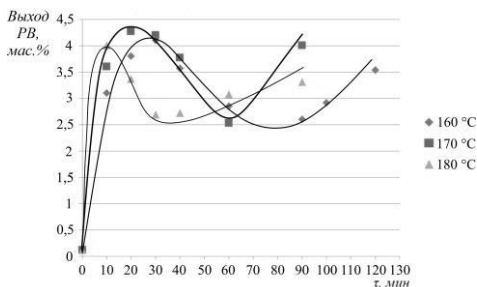


Рисунок 3 – Изменение концентрации редуцирующих веществ в процессе гидролиза при концентрации сернистой кислоты 4 мас.% и температурах: а) 160 °C, б) 170 °C; в) 180 °C

двухступенчатого гидролиза, где рисунок 4а отражает протекание первой ступени гидролиза. Вторая ступень гидролиза осуществлялась при тех же температурах, однако длительность гидролиза, в отличие от первой ступени, увеличилась (рис. 4 б).

Анализ полученных результатов экспериментальных исследований влияния температуры гидролиза на общий выход редуцирующих веществ из древесины сосны показал, что наиболее рациональным режимом процесса является температура 170 °C (рис. 4), которая обеспечивает наибольший выход моносахаридов после первой и второй ступеней гидролиза. А двухступенчатый гидролиз позволяет минимизировать образование побочных продуктов гидролиза древесного сырья.

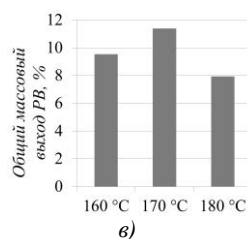
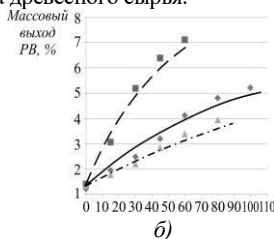
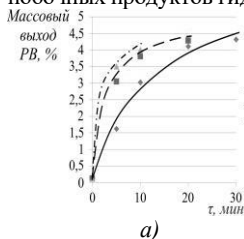


Рисунок 4 – Кинетика выхода редуцирующих веществ при гидролизе сосновых опилок при температурах 160 °C, 170 °C и 180 °C, концентрации сернистой кислоты 4 мас. %: а) первая ступень гидролиза; б) вторая ступень гидролиза; в) общий массовый выход ПВ в зависимости от температуры гидролиза

Полученное содержание моносахаридов в гидролизате представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание моносахаридов в образцах гидролизной жидкости

Температура обработки, °С	Содержание арабинозы, г/мл	Содержание фруктозы, г/мл	Содержание глюкозы, г/мл
160	3,07	7,98	19,28
170	5,95	7,03	29,25
180	<0,10	0,25	7,09

Таким образом, было определено, что для дальнейших исследований является рациональным использование гидролизатов, полученных при двухступенчатом гидролизе древесного сырья при температуре 170 °С, поскольку при данном режиме наблюдается наибольший выход РВ, а также наибольшее содержание глюкозы.

В третьей главе описаны исследования по получению биополимеров на основе древесного сырья.

Для получения гидролизата и целлюлогина для реализации дальнейшего получения биополимеров и композитного материала с наполнителем в виде целлюлогина была использована установка для высокотемпературного гидролиза с кольцевым обогревателем (рис. 5).

Гидролизат, полученный на основе разработанного режима двухступенчатого гидролиза сернистой кислотой древесины сосны, подвергался подготовке для дальнейшего использования в качестве питательной среды для получения биополимеров.

Для детоксикации гидролизата и удаления ингибиторов было исследовано несколько методов, включая обработку гидроксидом кальция и адсорбция углями и ионообменными смолами. С целью повышения точности результатов исследования гидролизат, полученный двухступенчатым гидролизом, разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1:3.

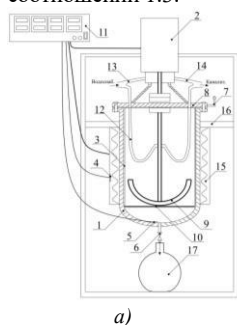


Рисунок 5 – Установка для высокотемпературного гидролиза с кольцевым обогревателем и сливом: а) принципиальная схема: 1 – сосуд гидролизера; 2 – магнитная мешалка; 3 – стакан для сырья; 4 – термопара внутри стенки; 5 – термопара внутри гидролизера; 6 – сливной кран; 7 – предохранительный разрывной клапан; 8 – крышка гидролизера; 9 – якорь магнитной мешалки; 10 – сита; 11 – блок управления; 12 – змеевик; 13 – патрубок входа; 14 – патрубок выхода; 15 – электронагреватель; 16 – стол; 17 – сосуд для слива гидролизата; б) общий вид установки

Для выбора рационального метода очистки и определения его эффективности были исследованы способы очистки, представленные в таблице 3. Наиболее эффективными оказались очистка и нейтрализация слабоосновной анионообменной смолой Resinex TRX 4503 в две ступени и активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень (образец № 12) и очистка и нейтрализация слабоосновной анионообменной смолой Resinex TRX 4503 в одну ступень, активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в три ступени (образец № 14). Поэтому для дальнейшего процесса культивирования бактерий в биополимеры применялись гидролизаты, очищенные данными способами. Помимо этого, культивирование производилось на исходном гидролизате (образец № 1) и гидролизате,

подвергнутому нейтрализации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для определения степени выхода биополимеров.

Таблица 3 – Результаты очистки гидролизата древесины сосны, полученного путем предложенного режима гидролиза сернистой кислотой

№	Наименование показателя	Время очистки, мин	Цветность по ICUMSA	Содержание сухих веществ, мас. %	Электропроводность, мСм/см	pH	Содержание глюкозы, мас. %	Содержание РВ, мас. %	Содержание фенольных соединений, мг-экв галловой кислоты/г
1	Гидролизат	-	105409	5,5	19,87	1,38	1,85	3,26	69,20
2	Нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,5 г/л)	5	114700	5,12	19,52	1,42	1,78	2,88	64,98
3	Нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2,75 г/л)	5	97151	4,73	19,43	1,48	1,74	2,86	58,03
4	Нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (5 г/л)	5	76108	4,82	20,04	1,37	1,67	2,81	51,07
5	ОУ-А	30	40394	4,3	14,8	1,62	1,42	2,91	33,09
6	ОУ-Б	30	19328	4,05	23,89	0,93	1,35	2,71	42,76
7	БАУ-А	30	138441	3,96	21,93	1,29	0,96	1,92	22,15
8	Silkcaborn TH 90 Extra	30	21836	4,24	24,37	1,01	1,54	3,15	52,46
9	Resinex TPX 4503	60	2555	3,3	0,781	4,17	1,5	3,08	64,41
10	Resinex TPX 4510	60	74939	3,3	22,15	2,08	0,98	2,04	23,96
11	Resinex TPX-4503+ОУ-А	90	1608	2,6	1,35	4,62	1,45	2,54	1,10
12	2 ступени Resinex TPX-4503+ 1 ступень ОУ-А	120	432	3	1,12	7,03	1,27	2,41	0,31
13	Resinex TPX-4503 + 2ступени ОУ-А	120	1380	2,6	1,95	5,79	1,29	2,50	0,87
14	1 ступень Resinex TPX-4503+ 3 ступени ОУ-А	150	1118	2,7	2,37	6,77	1,12	2,47	0,52
15	Silkcaborn TH 90 Extra+ Resinex TPX 4503	90	1751	3,41	2,7	6,16	0,48	1,40	0,90
16	Нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +ОУ-Б+ Resinex TPX-4503	100	2789	3,86	3,07	7,06	0,48	1,35	0,88

Для исследования способов реализации кислотных гидролизатов в биополимеры в качестве объекта исследования был использован штамм-продуцент ксантана *Xanthomonas campestris* ВКПМ В-6720.

Для приготовления питательной среды гидролизат после очистки и нейтрализации разбавлялся до содержания глюкозы 1 мас.%, далее в колбу с гидролизатом вносились

источники азота, витаминов и микроэлементов.

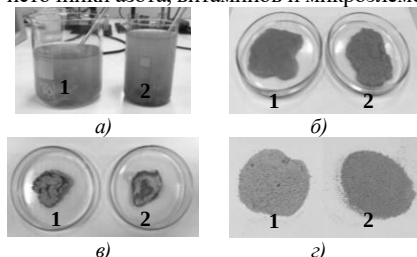


Рисунок 6 – Процесс получения ксантана: а) осаждение ксантана изопропиловым спиртом; б) ксантан после осаждения изопропиловым спиртом и фильтрации; в) ксантан после высушивания; г) измельченный ксантан: 1) выход по 1% глюкозе; 2) выход по 1% РВ

После стерилизации и охлаждения основной среды до комнатной температуры в нее вносились культура бактерий в объеме 10 об.% в стерильных условиях и производилось культивирование на орбитальном шейкере при температуре 30 °С в течение 72 часов.

Далее производилось осаждение ксантана из культуральной жидкости (рис. 6 а) и процесс фильтрации с последующим высушиванием в сушильной камере при температуре 40 °С (рис. 6 б, в). Для дальнейшего исследования характеристик ксантана производилось измельчение полученного продукта (рис. 6 г).

После определения возможности получения ксантана на очищенных гидролизатах, был выполнен процесс культивирования на лабораторной установке для ферментации, позволяющий получить продукт в больших объемах (рис. 7).

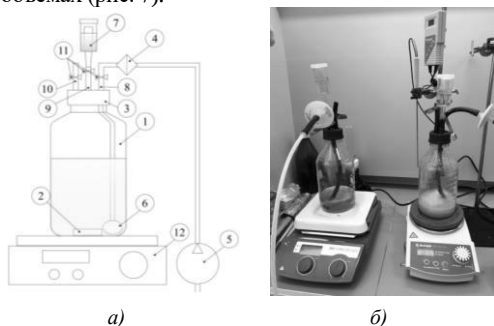


Рисунок 7 – Лабораторная установка для ферментации: а) принципиальная схема: 1 – лабораторная бутылка; 2 – якорь магнитной мешалки; 3 – крышка GL 45 с тремя штуцерами; 4 – фильтр; 5 – компрессор; 6 – азратор; 7 – гидрозатвор; 8 – штуцер для подвода стерильного воздуха; 9 – штуцер для отвода излишков воздуха и газообразных продуктов ферментации; 10 – штуцер для загрузки компонентов; 11 – зажим; 12 – магнитная мешалка; б) общий вид лабораторной установки

Так как гидролизат древесины содержит несколько углеводов, которые могут быть утилизированы бактериями *Xanthomonas campestris*, то выход ксантана рассчитывали как на глюкозу, так и на общее содержание редуцирующих веществ в гидролизате.

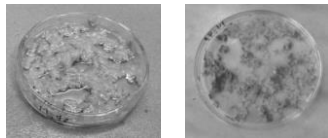
Установлено, что двухступенчатая очистка анионообменной смолой Resinex TPX-4503 и однократная очистка активным осветляющим щелочным углем ОУ-А позволяет получить ксантан с выходом 78,2 мас.% по глюкозе и 43,3 мас.% по РВ при минимальных потерях глюкозы на стадиях очистки и нейтрализации.

Для получения полигидроксibuтирата был использован внутриклеточный микроорганизм, продуцирующий ПГБ – *Cupriavidus necator* ВКПМ В-8619.

В результате получение ПГБ на чистом и нейтрализованном гидроксидом кальция гидролизатах оказалось невозможным, поскольку выход ПГБ в обоих случаях составил 0 мас.%.

Выход на гидролизатах, очищенных анионообменной смолой Resinex TPX-4503 в две стадии, и при однократной очистке активным осветляющим щелочным углем ОУ-А

оказался наиболее высоким, так как выход ПГБ по глюкозе составил 23,4 мас.%, а выход ПГБ по глюкозе, полученный на гидролизатах, очищенных анионообменной смолой Resinex TPX-4503 в одну стадию, и активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в три стадии, поскольку массовый выход составил 22,2 %. Полученный ПГБ представлен на рисунке 8.



а)
 Рисунок 8 – Получение ПГБ:
 а) восстановленный раствором
 этанола ПГБ; б) высушенный ПГБ
 в виде хлопьев

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что получение биополимеров на основе гидролизатов древесного сырья является целесообразным, а последовательная очистка и нейтрализация сначала анионообменной смолой Resinex TPX-4503 в две ступени, а затем активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень являются наиболее эффективными для подготовки гидролизатов в качестве питательной среды.

В четвертой главе представлены результаты исследований композитного материала на основе ПГБ и лигноцеллюлозного сырья.

При создании композитного материала в качестве полимерного связующего использовался полигидроксibuтират, полученный на основе гидролизата древесного сырья. В качестве наполнителя использовались сосновая древесная мука, а также целлюлозигнин после процесса гидролиза, а также смесь древесной муки и целлюлозигнина в соотношении 50/50 мас.%.

Сушка лигноцеллюлозного сырья после процесса гидролиза осуществлялась при температуре 100 ± 5 °С до постоянной массы, после чего сырье измельчали до порошкообразного состояния.

Для исследований физико-механических и эксплуатационных свойств были получены 7 образцов композитного материала с различным процентным содержанием ПГБ/наполнителя, мас. %: 100/0, 80/20, 70/30; 60/40; 50/50; 40/60; 30/70. Как показала практика, получить композиты при 70%-ном содержании наполнителя не представляется возможным: из-за очевидного недостатка связующего, композит получался хрупким. Поэтому в исследованиях принимали участие образцы с содержанием наполнителя до 60 %.

Проведенные исследования на определение плотности и твердости композитного материала показали, что данные параметры увеличиваются с повышением содержания наполнителя.

Испытания на предел прочности композитного материала показали (рис. 9, а), что с увеличением содержания наполнителя происходит увеличение прочности при содержании древесного наполнителя до 40 % с последующим значительным снижением, что связано с малым количеством связующей матрицы.

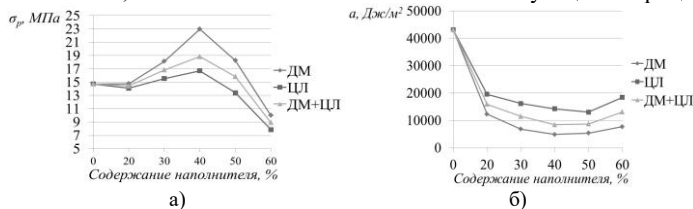


Рисунок 9 – Влияние
 содержания
 обработанного
 древесного наполни-
 теля на: а) предел
 прочности
 при
 растяжении, б) удар-
 ную вязкость по Изоду

Экспериментальные исследования на определение ударной вязкости представлены на рисунке 9 б. Также были проведены исследования на водопоглощение композита, его биологическую стойкость, стойкость к УФ-воздействию, а также химическую стойкость по отношению к кислотам и щелочам.

В результате проведенных исследований было определено, что рациональным содержанием наполнителя является 40 мас.%, а использование в качестве наполнителя целлюлогина, полученного в результате двухступенчатого гидролиза древесины сосны, является достаточно перспективным, поскольку физико-механические характеристики композитов на основе данного наполнителя практически схожи с характеристиками композитов на основе древесной муки.

В пятой главе представлены результаты промышленной апробации процесса гидролиза древесного сырья в производстве композитных материалов на основе ПГБ. Поскольку в последние годы на рынке посадочного материала активно развивается технология выращивания растений с закрытой корневой системой, а в настоящее время для выращивания применяются пластиковые контейнеры, то актуальным является замена данных контейнеров на биоразлагаемые. Главным преимуществом использования биоразлагаемых контейнеров является снижение экологической нагрузки на окружающую среду, возможность посадки растений вместе с ними без извлечения растений из емкости и деструкция под действием микроорганизмов.

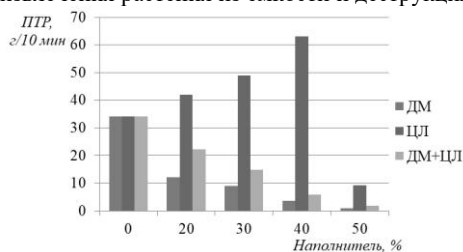


Рисунок 10 – Влияние содержания наполнителей композитного материала на показатель текучести расплава

Определение показателя текучести расплава (рис. 10) показывает, что введение в композит целлюлогина способствует снижению вязкости расплава. В связи с этим можно предположить, что композитный состав, состоящий из ПГБ и целлюлогина в соотношении 60/40 мас.% можно использовать при разработке технологии получения биоконтейнеров. Для определения экономической целесообразности

производства биополимеров и продуктов на их основе было проведено сравнение предлагаемой технологии с существующими. По разработанной технологии стоимость полученного ПГБ составила 45 руб. за кг, тогда как стоимость зарубежных аналогов составляет 195 руб. за кг, ксантана – 17 руб. за кг, при стоимости импортного аналога 200 руб. за кг.

Экономическая эффективность производства ксантана при этом составила 1 830 000 руб./год, ПГБ – 1 450 000 руб./год, биоразлагаемого контейнера – 355 680 руб/год по сравнению с биоразлагаемыми торфяными контейнерами.

В приложении представлены: протокол испытаний; патент, диплом и акт внедрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проанализированы существующие отходы древесного и сельскохозяйственного сырья, современное состояние исследований в области получения биополимеров на основе растительного сырья, существующие методы переработки растительного сырья в процессах получения биополимеров и современное состояние процесса гидролиза

растительного сырья. Определено, что основным источником для производства биополимеров являются продукты сельскохозяйственных производств, которые могут использоваться в качестве источников питательных веществ в животноводстве, а также несут сезонный характер. Следовательно, целесообразным является разработка технологий получения биополимеров из древесных отходов, в частности, путем создания питательной среды из продуктов гидролиза древесины для культивирования бактериальных микроорганизмов, накапливающих биополимеры, что позволит удешевить стоимость биополимеров и продуктов на их основе.

2. Разработана математическая модель процесса гидролиза древесного сырья, учитывающая распад полисахаридов древесины и разложение полученных моносахаридов в побочные продукты, для которых получены константы скорости химической реакции для различных температур. Для гemicеллюлоз константа химической реакции при температуре 160 °C составила $0,0004 \text{ c}^{-1}$, при температуре 170 °C – $0,0007 \text{ c}^{-1}$ и при 180 °C – $0,0013 \text{ c}^{-1}$. Для целлюлозы константа скорости химической реакции составила $0,00023$, $0,00038$ и $0,00053 \text{ c}^{-1}$ для температуры 160, 170 и 180 °C, соответственно. Для моносахаридов данное значение составило $0,00014 \text{ c}^{-1}$ для температуры 160 °C, $0,00016 \text{ c}^{-1}$ – для температуры 170 °C и $0,00019 \text{ c}^{-1}$ – для 180 °C.

3. В результате математического моделирования и экспериментальных исследований разработан технологический режим двухступенчатого гидролиза древесины, позволяющий получить гидролизат, наиболее пригодный для получения питательной среды. Установлены следующие режимные параметры: гидролизующий агент – сернистая кислота 4 мас.%, температура гидролиза – 170 °C, продолжительность первой ступени 20 мин, второй – 60 мин и гидромодуль 1:10, отличающийся от известных аналогов тем, что полученный гидролизат обладает наименьшим содержанием токсичных для микроорганизмов побочных продуктов при высоком выходе ПВ до 11,4 %.

4. Экспериментальными исследованиями установлено, что очистка и нейтрализация кислотного гидролизата слабоосновной анионообменной смолой Resinex TRX 4503 в две ступени и активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень позволяет получить питательную среду со значением цветности, равным 432; электропроводности – $1,12 \text{ мСм/см}$; со значением pH, равным 7,03; содержанием фенольных веществ – $0,31 \text{ мг-экв галловой кислоты/г сухих веществ}$, а также без значительных потерь ПВ при очистке, составляющих 2,41 мас. %, что позволяет использовать полученную питательную среду в процессах получения биополимеров.

5. Отработан процесс получения ксантана и ПГБ. Гидролизаты, полученные в результате двухступенчатой гидролизной обработки, а также предварительно очищенные и нейтрализованные, использовали в качестве питательной среды при культивировании бактерий *Xanthomonas campestris* для получения ксантана и бактерий *Cupriavidus necator* – для ПГБ. Ферментация проводилась при температуре 28 °C при частоте вращения 300 об/мин в течение 72 ч. В результате были получены биополимеры: ксантан и ПГБ с выходом по глюкозе соответственно 78,2 мас.% и 23,4 мас.%.

6. Исследованы физико-механические и эксплуатационные свойства композитного материала на основе ПГБ и целлюлозы. В результате было определено, что наиболее рациональным составом является соотношение 60/40 %, которое позволяет получить прочность при растяжении в 1,13 раз больше по сравнению с биополимером без наполнителя, ударную вязкость практически в 3 раза большую в отличие от других видов наполнителя, а также хорошую биоразлагаемость и стойкость к УФ-излучению.

7. На основе обобщенных результатов проведенных исследований были определены сферы применения биополимеров, так на основе полученного полигидроксibuтирата был разработан технологический процесс изготовления композитного контейнера с использованием целлюлигина как наполнителя для использования в сельскохозяйственной промышленности для посадки растений с закрытой корневой системой, а получаемый ксантан применим для использования в косметической промышленности. Экономическая эффективность производства биоконтейнеров для выращивания растений с закрытой корневой системой для лесной промышленности составила 355 680 руб./год. Экономическая эффективность производства ксантана при этом составила 1 830 000 руб./год, ПГБ – 1 450 000 руб./год, биоразлагаемого контейнера – 355 680 руб./год.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят в проведении исследований по получению ПГБ на продуктах гидролиза древесины с использованием других штаммов бактерий и отработки эффективности процессов экстрагирования полигидроксibuтирата

Основные обозначения: ДМ – древесная мука; КК – ксантановая камедь; ЛЦ – лигноцеллюлоза; ЛБ – лигноцеллюлозная биомасса; ПГБ – полигидроксibuтират; ПТР – показатель текучести расплава; РВ – редуцирующие вещества; ЦЛ – целлюлигин; Т – температура, °С; σ – предел прочности, МПа; τ – текущее время, мин.

Индексы: р – растяжение; г.ц. – гемицеллюлозы; д.с. – древесное сырье; ж – жидкость; м.с. – моносахариды; цел – целлюлоза; кап. – капилляр; пов – поверхность.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК:

1. Илалова Г.Ф. Исследование высокотемпературного гидролиза соснового опила сернистой кислотой с целью увеличения выхода редуцирующих веществ / Г.Ф. Илалова, К.В. Саерова, Р.Р. Сафин, Ш.Р. Мухаметзянов, А.Х. Сафиуллина // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2020. – № 3. – С. 71-80.

2. Сафиуллина А.Х. Актуальные проблемы и перспективы применения полигидроксibuтирата / А.Х. Сафиуллина, Г.Ф. Илалова, Р.А. Халитов, В.И. Петров // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2020. – № 4. – С. 62-69.

3. Салимгареева Р.В. Биотехнологические методы переработки растительной биомассы / Р.В. Салимгареева, М.В. Газеев, Ш.Р. Мухаметзянов, Г.Ф. Илалова // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2021. – № 1. – С. 65-75.

4. Галияветдинов Н.Р. Биотехнологические методы переработки растительной биомассы / Н.Р. Галияветдинов, Г.Ф. Илалова, К.В. Саерова, Я.Д. Погодина // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2022. – № 3. – С. 73-82.

5. Галияветдинов Н.Р. Исследование физико-механических характеристик биокompозитов с наполнителем из древесной муки / Н.Р. Галияветдинов, Р.Р. Сафин, Г.Ф. Илалова, А.А. Прокопьев // *Системы. Методы. Технологии*. – 2023. – № 3 (59). – С. 94-99.

6. Илалова Г.Ф. Исследование физико-механических характеристик биокompозитов с наполнителем из древесной муки / Г.Ф. Илалова, Н.Р. Галияветдинов, Р.Р. Сафин, К.В. Саерова // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2023. – № 2. – С. 81-89.

Статьи в научных изданиях, индексируемых базой данных Scopus:

7. Ilalova G. Hydrolysis as a basis for processing vegetable waste into bioplastics / Ilalova G., Safin R., Mukhametzyanov S., Gazizullina A. // *E3S Web of Conferences*. – Сер. "Energy Systems Environmental Impacts, ESEI 2020". – 2020. – P. 03009.

8. Ilalova G.F. Investigation of high-temperature hydrolysis of pine sawdust with sulfurous acid in order to increase the yield of reducing substance, wood / G.F. Ilalova, K.V. Saerova, R.R. Safin, Sh.R. Mukhametzyanov, A.H. Safiullina // *American Journal of Sociology*. – 2020. – No. 3. – P. 71.

9. Ilalova G.F. A study of degradation rate and strength of biodegradable composites / G.F. Ilalova, N.R. Galyavetdinov, R.R. Safin, Sh.R. Mukhametzyanov, R.R. Khasanshin // 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020. – 2020. – P. 321-328.

10. Safin R. Use of filled bioplastics in construction / R. Safin, N. Galyavetdinov, R. Salimgaraeva, G. Ilalova, K. Saerova // E3S Web of Conferences. – 2021. – Vol. 274. – P. 4013.

11. Ilalova G. Production of biodegradable containers for ball-rooted planting stock / G. Ilalova, R. Safin, N. Galyavetdinov, R. Khairullin, N. Kraysman // AIP Conference Proceedings. – 2023. – P. 020057-1-020057-7.

12. Galyavetdinov N. PHB-based composites with various types of fillers: Comparative stress tests / N. Galyavetdinov, G. Ilalova, R. Safin, N. Kraysman // AIP Conference Proceedings. – 2024. – Vol. 321. – P. 4.

Патент:

13. Патент № 2814316 Российская Федерация, МПК C08J 3/205. Способ получения пластичной биоразлагаемой полимерной композиции: № 2023110388: заявл. 24.04.2023; опубл. 28.02.2024 / Сафин Р.Р., Илалова Г.Ф., Галаяветдинов Н.Р., Сабилова Г.А., Сафина А.В., Шагеева А.И., Саерова К.В., Салимгараева Р.В.; заявитель ФГБОУ ВО «КНИТУ». – 5 с.

Труды в прочих изданиях:

14. Саерова К.В. Высокотемпературный гидролиз соснового опила сернистой кислотой с целью выявления концентрации редуцирующих веществ / К.В. Саерова, Г.Ф. Илалова, Р.Р. Сафин, Ш.Р. Мухаметзянов, А.Х. Сафиуллина // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2020. – № 57. – С. 54-59.

15. Илалова Г.Ф. Исследование высокотемпературного кислотного гидролиза древесного сырья / Г.Ф. Илалова, К.В. Саерова, Р.Р. Сафин // IV Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса» – Кострома. – 2021. – С. 131-134.

16. Илалова Г.Ф. Исследование физико-механических характеристик биоразлагаемых композиционных материалов с древесными наполнителями / Г.Ф. Илалова, Н.Р. Галаяветдинов // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2022. – № 62. – С. 302-307.

17. Илалова Г.Ф. Исследование тепло и массообменных процессов при разработке технологии получения древесно-наполненных композиционных материалов / Г.Ф. Илалова, Н.Р. Галаяветдинов // VIII Международная научно-практическая конференция «Современные энергосберегающие тепловые и массообменные технологии (сушка, тепловые и массообменные процессы) СЭТМТ – 2023» – Москва. – 2023. – С. 256-257.

18. Илалова Г.Ф. Исследование воздействия процесса гидролиза на компоненты древесного сырья в производстве композиционных материалов / Г.Ф. Илалова, Н.Р. Галаяветдинов // Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» – Казань. – 2023. – С. 443-447.

Заказ №

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КНИТУ, 420015, Казань, К. Маркса, д.68