

На правах рукописи



Бычков Алексей Леонидович

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПРИРОДНЫХ
ПОЛИМЕРОВ И ЕЁ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

Специальность: 02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Научный консультант:

Ломовский Олег Иванович, доктор химических наук, профессор.

Официальные оппоненты:

Уракаев Фарит Хисамутдинович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, лаборатория роста кристаллов, ведущий научный сотрудник.

Акопова Татьяна Анатольевна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва, лаборатория твердофазных химических реакций, ведущий научный сотрудник.

Патраков Юрий Фёдорович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН», г. Кемерово, лаборатория научных основ технологий обогащения угля, заведующий лабораторией.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Защита состоится «___» _____ 2020 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: www.solid.nsc.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета
доктор химических наук



Шахтшнейдер Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время в химии и химической технологии наблюдается рост интереса к твердофазным процессам переработки полимерного возобновляемого сырья в молекулы-платформы, функциональные добавки к пище и кормам, биологически активные вещества: витамины, пищевые волокна, антиоксиданты, нейрорегуляторы, микроэлементы.

Однако эффективная переработка полимеров осложняется недостатком знаний о протекающих гетерогенных превращениях, кристаллической структуре полимеров, о многоуровневой организации растительного сырья, имеющего не только разупорядоченные и реакционноспособные, но и кристаллические, нуждающиеся в активации фрагменты.

С точки зрения нагрузки на окружающую среду, наличия на рынке промышленного оборудования и простоты операций для повышения реакционной способности природных полимеров перспективными выглядят твердофазные механические методы. Механохимические технологии в большинстве случаев не используют жидкофазные стадии (растворение, перекристаллизация, выщелачивание, упаривание) и приводят к получению продуктов в твердом порошкообразном состоянии, что сильно упрощает процесс переработки сырья, хранения и транспортировки продуктов.

Увеличение реакционной способности твёрдых тел путём механоактивации осуществляется благодаря образованию активных состояний [Болдырев, 2006]. Релаксация поля механических напряжений, а значит и энергии, переданной материалу, протекает, главным образом, за счет образования новой поверхности, упругой и пластической деформации, образования дефектов кристаллической структуры, локального роста давления и температуры, ускорения процессов массопереноса. В ряде случаев механическое нагружение приводит к образованию метастабильных полиморфных модификаций, сохраняющихся после прекращения воздействия.

В данной работе проведены исследования процессов, протекающих при механической обработке полимеров природного происхождения – белков, углеводов, полифенолов, их комплексов и растительного сырья в целом. Актуальность работы обусловлена необходимостью более глубокого понимания возможностей и ограничений механохимических методов для повышения эффективности их использования в современных технологических процессах переработки природного полимерного сырья.

Степень разработанности темы исследования

Твердофазные механохимические методы хорошо зарекомендовали себя при обработке синтетических полимеров [Симионеску, 1970; Барамбойм, 1971; Радциг, 2004], опубликовано большое количество работ, рассматривающих процессы, происходящие в полимерах и композитах при механическом

воздействии [Prut, 2009; Tyun'kin, 2011; Akopova, 2012; Kuznetsov, 2017; Dabral, 2017]. Однако в случае полимеров природного происхождения имеет место недостаточная разработанность темы исследований, сдерживающая прогресс в данной области. Несмотря на развитие инструментальных методов анализа [Schmidt, 2014; Halasz, 2014; Julien, 2017; Michalchuk, 2018], для описания процессов, протекающих при механохимической переработке природных полимеров, не созданы современные модели, а обсуждение полученных результатов в литературе часто сводится к описанию состояния материала «до и после» обработки.

Значительным препятствием для развития механохимических технологий переработки природного полимерного сырья является трудность масштабирования разработок с лабораторного до промышленного уровня, переход к более производительным аппаратам непрерывного действия. Большинство исследований в настоящее время проводятся в лабораторном масштабе и нацелены на сверхтонкий помол сырья [Silva, 2012; Hilgert, 2013; Zhai, 2019], что позволяет получать новые фундаментальные данные, но с технологической точки зрения зачастую невыгодно [Spence, 2011; Kokko, 2012; Ballantyne, 2014]. Такой подход не позволяет чётко сформулировать требования к конструкции промышленных аппаратов для механохимической обработки сырья, строение которого осложнено многоуровневой иерархией «материал – клетки – клеточные стенки – композиты – полимеры – упорядоченные и разупорядоченные участки».

С позиций химии твёрдого тела главными факторами, отвечающими за реакционную способность в гетерогенных реакциях, являются: химический состав; свойства поверхности, являющейся границей раздела «твёрдое тело – жидкость/газ»; дефектность структуры [Болдырев, 2006; Zhu, 2009; Yeh, 2010; Hall, 2010; Corbett, 2018]. Сведения о более тонких структурных изменениях полимеров и их комплексов, также отвечающих за наблюдаемые эффекты, носят отрывочный и несистемный характер.

Объект исследований

Объектами исследований являются полимеры и композитные материалы природного происхождения (белки, углеводы, полифенолы, их супрамолекулярные комплексы, растительное сырьё в целом).

Предмет исследований

Предметом исследований являются физико-химические превращения, происходящие в природных полимерах, их супрамолекулярных комплексах и материалах при механохимической обработке в лабораторных, полупромышленных и промышленных условиях.

Целью работы являлось изучение физико-химических процессов, протекающих при механохимической обработке твердофазных полимеров природного происхождения, их супрамолекулярных комплексов и материалов

на их основе, а также создание технологий механохимической переработки природного полимерного сырья в востребованные продукты.

Для достижения цели решался ряд задач:

1. Изучить физико-химические процессы, происходящие в природных полимерах, их супрамолекулярных комплексах и биологических материалах при механохимической обработке в лабораторных, полупромышленных и промышленных условиях.

2. Изучить влияние химического состава, свойств поверхности, кристаллической и супрамолекулярной структуры углеводов, белковых и полифенольных полимеров на их реакционную способность в гетерогенных реакциях, следующих за механохимической обработкой.

3. Определить условия механохимической обработки белковых макромолекул, обеспечивающие устойчивость белков, и приводящие к образованию реакционноспособных композитов с углеводными полимерами и растительным сырьём в целом.

4. Изучить недиффузионное перераспределение полимеров в супрамолекулярной структуре растительного сырья в процессе термомеханической обработки. Выявить роль механического воздействия в совокупном термомеханическом процессе.

5. Изучить процесс механохимического гидролиза бета-глюкана в присутствии ограниченного количества воды. Выдвинуть предположение о механизме, выявить роль механического воздействия в совокупном механохимическом процессе.

6. Исследовать механизм окислительной механохимической модификации гуминовых кислот при твердофазной обработке бурого угля с перкарбонатом натрия. Определить условия, при которых реализуется механизм радикального окисления, обусловленный наличием пероксида водорода в кристаллической структуре окислителя.

7. Реализовать на полупромышленном и промышленном уровне способы механохимической переработки природного полимерного сырья в востребованные продукты: компоненты биотоплива, заменители синтетических антибиотиков, комплексные сорбенты тяжелых металлов.

Научная новизна работы

- С помощью комплекса современных химических и инструментальных методов были впервые изучены физико-химические процессы (изменение морфологии, ультраструктуры, химического состава, свойств поверхности, кристаллической структуры), происходящие в природных полимерах, их супрамолекулярных комплексах и биологических материалах при механохимической обработке в лабораторных, полупромышленных и промышленных условиях.

- Впервые было систематически изучено влияние механохимической обработки на ультраструктурную организацию природных полимеров. Изучено

влияние разупорядочения супрамолекулярной структуры природных полимеров на их реакционную способность в реакциях ферментативного гидролиза.

- Предложен механизм недиффузионного удаления лигнина из супрамолекулярной структуры материала в процессе термомеханической обработки растительного сырья. Выдвинуто предположение о ключевой роли механического воздействия в совокупном термомеханическом процессе.

- Впервые определены условия совместной механической обработки гидролитических ферментов и природного полимерного сырья, обеспечивающие устойчивость ферментов и приводящие к образованию реакционноспособных композитов.

- Впервые осуществлён механоферментативный гидролиз глюкана клеточных стенок, протекающий в присутствии ограниченного количества воды. Предложен автолокализационный механизм протекающего процесса.

- Впервые исследован механизм механохимической модификации структуры гуминовых кислот при обработке бурого угля с перкарбонатом натрия. Установлен вклад в твердофазную реакцию щелочной и пероксидной составляющей перкарбоната натрия. Определены условия, при которых реализуется механизм радикального окисления, обусловленный наличием пероксида водорода в структуре перкарбоната натрия.

- Впервые предложены и реализованы на полупромышленном и промышленном уровне способы механохимической переработки природного полимерного сырья в востребованные продукты: биологически активные маннанолигосахаридные заменители антибиотиков из дрожжевой биомассы, компоненты высоколигнифицированного порошкового биотоплива из растительного сырья, модифицированные гуминовые кислоты из бурого угля, комплексные сорбенты состава «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка» из растительного сырья и бурого угля.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в расширении фундаментальных знаний о природе физико-химических процессов, происходящих в природных полимерах (белках, углеводах и полифенолах), их супрамолекулярных комплексах и реальных материалах при механохимической обработке в лабораторных, полупромышленных и промышленных условиях.

Практическая значимость работы: результаты исследований вносят вклад в область прикладной механохимии, занимающейся переработкой полимеров природного сырья в востребованные продукты: сорбенты техногенных загрязнений, компоненты биотоплива, добавки к кормам животных, компоненты продуктов питания человека.

Конкретные практические результаты диссертационной работы:

- 1) разработана технология механохимического получения из полимеров биомассы дрожжей экологически чистых маннанолигосахаридных заменителей

кормовых антибиотиков; результаты исследований защищены патентами РФ и внедрены на ООО ПО «Сиббиофарм» (г. Бердск), получаемые продукты испытаны на сельскохозяйственных животных;

2) разработана технология механохимического получения компонентов порошкового биотоплива из высоколигнифицированного растительного сырья; образцы испытаны на 5 МВт огневом стенде Института теплофизики СО РАН и признаны пригодными для использования в качестве топлива для вихревых горелок, внедрение которых позволит повысить эффективность работы серийно выпускаемых газо-мазутных котлов (например, котёл «ДЕ-10-14 ГМ» Бийского котельного завода);

2) разработана технология механохимического получения из бурого угля и механохимически обработанной лигноцеллюлозы ряда гуминсодержащих порошкообразных продуктов, обладающих высокой сорбционной и почвовосстанавливающей активностью; результаты исследований защищены патентом РФ, а продукты испытаны в натурных условиях, в том числе при очистке пластовых вод метаноугольных скважин ООО «Газпром добыча Кузнецк» (г. Кемерово) и в рекультивации поврежденных почв вдоль крупных автомагистралей (г. Новосибирск);

3) разработана технология механохимического гидролиза белковых и углеводных полимеров растительного сырья в биологически доступные компоненты продуктов питания специального, лечебно-профилактического и функционального назначения; результаты исследований защищены патентами РФ и используются на кафедре Технологии и организации пищевых производств НГТУ при разработке новых продуктов питания, а также в образовательном процессе;

4) установленные для целлюлозолитических ферментов пределы термической и механохимической стабильности использованы на ООО ПО «Сиббиофарм» (г. Бердск) для корректировки технологических условий получения препарата «ЦеллоЛюкс-А».

Методология и методы исследования

Для исследования физико-химических процессов, протекающих при механохимической обработке полимеров и композитных материалов природного происхождения, использовали ряд объектов, характеризующихся различиями в химическом составе, морфологии и строении: порошковую целлюлозу, бета-глюкан и лигнин; искусственно полученные композиты из полимеров природного происхождения; биомассу растений (например, солому пшеницы, тростника и кукурузы, пустые гроздья масличных пальм, шелуху риса и т.п.). Для механохимической обработки использовались лабораторные (ножевая, щековая и планетарные мельницы, атритор, дезинтегратор, центробежно-роликовая мельница), полупромышленные (дезинтегратор, молотковая, центробежно-роликовая и центробежно-эллиптическая мельницы) и промышленные (роликовая и пневматическая мельницы) аппараты.

При выполнении работы использовали ресурсы и оборудование ИХТТМ СО РАН, НГУ, НГТУ, ИХБФМ СО РАН, ИНХ СО РАН, НИОХ СО РАН, ИВСиДВ СО РАСХН, ИК СО РАН, ГНЦ ВБ «Вектор», ВНИИ ФБиПЖ (г. Боровск, Россия). Для изучения морфологии и ультраструктуры объектов исследования использовали оптический микроскоп «Leica DM 2500» (Германия), СЭМ Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope (Япония) и ПЭМ «Hitachi H-600» и «Jem-1400» (Япония). Дифракционные исследования проводили с помощью дифрактометров D8 ADVANCE (Bruker, Германия) и ДРОН-3 (Россия). Обработку рентгенограмм по методу Ритвельда проводили в программе TOPAS 4.2 (Bruker, Германия). Для определения концентрации низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ использовали хроматографы «Миллихром А-02» (неподвижная фаза Nucleosil C-18) и «Agilent 1200» (неподвижные фазы PL-aquagel-ОН 30 и PL-aquagel-ОН 40). Спектры в УФ-видимом диапазоне длин волн регистрировались на спектрофотометре «Unico 2800». Спектры ^{13}C -ЯМР исследуемых образцов были получены с помощью спектрометра «DRX-500 Bruker» на частоте 125,76 МГц. Элементный анализ проводился при помощи анализатора "Euro EA 3000" (Италия). Определение концентрации тяжелых металлов осуществлялось при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой "iCAP 6000" (США). Доверительные интервалы значений измеряемых величин были рассчитаны для доверительной вероятности 0,95.

Положения, выносимые на защиту:

1. Особую роль в механохимическом увеличении реакционной способности полимеров растительного сырья играет не только рост удельной площади поверхности и снижение кристалличности, но и более тонкие структурные и ультраструктурные изменения – перераспределение полимеров по объёму и на поверхности частиц.
2. В процессе термомеханического воздействия на растительное сырьё происходит недиффузионное выделение лигнина на поверхность частиц, при этом ключевую роль в перераспределении лигнина играет механическое воздействие.
3. При осуществлении механоферментативного гидролиза глюкоана клеточных стенок в условиях ограниченного количества воды реализуется автолокализационный механизм процесса, в котором клетки, разрушенные на стадии механической активации, играют роль центров локализации гидролиза.
4. Определены условия совместной механической обработки гидролитических ферментов и природного полимерного сырья, обеспечивающие устойчивость ферментов и приводящие к образованию реакционноспособных композитов. Данные условия предусматривают предварительную сорбцию ферментов на аморфизованном сырье и последующую механохимическую обработку в аппаратах, позволяющих контролировать интенсивность механохимического воздействия.

5. В условиях низкого содержания воды роль свободнорадикального окисления является ведущей во взаимодействии органического вещества бурого угля с перкарбонатом натрия.

6. Современные механохимические аппараты применимы для реализации на полупромышленном и промышленном уровне эффективных способов переработки природного полимерного сырья в востребованные продукты: биологически активные маннанолигосахаридные заменители антибиотиков из дрожжевой биомассы, компоненты высоколигнифицированного порошкового биотоплива из растительного сырья, модифицированные гуминовые кислоты из бурого угля, комплексные сорбенты состава *«лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка»* из механохимически обработанного растительного сырья и бурого угля.

Личный вклад автора

Диссертационная работа обобщает результаты теоретических и экспериментальных исследований, проведенных непосредственно автором и в сотрудничестве с коллегами в период с 2004 по 2019 гг. Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследований, участии в планировании и проведении экспериментов, анализе полученных закономерностей, обработке и обобщении результатов, формулировке выводов и подготовке рукописей публикаций.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных результатов определяется использованием современных методов анализа состава и структуры изучаемых материалов, воспроизводимостью результатов, применением методик статистической обработки полученных данных, соответствием результатов данным контрольных экспериментов, а также согласованностью выводов с опубликованными в научной литературе представлениями о природе процессов, протекающих при механохимической обработке полимеров и композитных материалов природного происхождения.

Результаты работы апробировались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины (Новосибирск, 2007 г.); Техническая химия. От теории к практике (Пермь, 2008 г.); *Mechanochemistry and mechanical alloying* (Джамшедпур, Индия, 2008 г.); *Fundamental bases of mechanochemical technologies* (Новосибирск, 2009, 2013 и 2018 гг.); Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья (Барнаул, 2009, 2012, 2014 и 2017 гг.); Создание новых материалов для эксплуатации в экстремальных условиях (Якутск, 2009 г.); *Current issues of natural products chemistry and biotechnology* (Новосибирск, 2010, 2012 и 2015 гг.); *Catalysis for renewable sources* (Санкт-Петербург, 2010 г.); Горячие точки химии твёрдого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз (Новосибирск, 2010 г.); Лесной и

химический комплексы – проблемы и решения (Красноярск, 2010 г.); Неделя науки СПбГПУ (Санкт-Петербург, 2010 г.); Физикохимия растительных полимеров (Архангельск, 2011, 2013 и 2017 гг.); INCOME (Herceg Novi, Montenegro, 2011 г. и Cracow, Poland, 2014 г.); YUCOMAT 2011 (Herceg Novi, Montenegro, 2011 г.); Химическая технология (Москва, 2012 г.); Современные проблемы экологии (Тула, 2012 г.); Технологии и продукты здорового питания. Функциональные пищевые продукты (Москва, 2012 г.); Пищевые инновации и биотехнологии (Кемерово, 2013 г.); Renewable carbon and eco-efficient processes (La Rochelle, France, 2013 г.); Возобновляемая энергетика. Пути повышения энергетической и экономической эффективности – REENFOR-2013 (Москва, 2013 г.); Национальный конгресс по энергетике (Казань, 2014 г.); Гуминовые вещества в биосфере (Сыктывкар, 2014 г.); Новые материалы и технологии в условиях Арктики (Якутск, 2014 г.); Горячие точки химии твёрдого тела: механизмы твердофазных процессов (Новосибирск, 2015 г.); Горение топлива: теория, эксперимент, приложения (Новосибирск, 2015 и 2018 гг.); Конференция-школа по химической технологии (Волгоград, 2016 г.); Интеллектуальные информационные и коммунальные технологии – средство осуществления третьей индустриальной революции в свете стратегии «Казахстан-2050» (Астана, Казахстан, 2016); Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2016, 2018 и 2019 гг.); Молодежь в науке – 2016 (Республика Беларусь, Минск, 2016 г.); Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа (Томск, 2016 г.); Термодинамика и материаловедение (Екатеринбург, 2016 г.); Conference of International humic substances society (Kanazawa, Japan, 2016 г.); Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017 г.); Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, 2017 г.); Power and Chemical engineering» (Sofia, Bulgaria, 2018 г.); Химия твёрдого тела и функциональные материалы (Санкт-Петербург, 2018 г.); Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития (Томск, 2018 г.).

Высокая степень востребованности развиваемого направления и конкретных научных результатов работы подтверждается успешным выполнением её различных этапов в рамках грантов и договоров. Например, в которых руководителем являлся Бычков А.Л.: РНФ № 19-73-10074 «Энергетические аспекты механохимической переработки полимеров растительного сырья» (2019-2022 гг.); РФФИ № 19-03-00065 «Изучение физико-химических свойств поверхности природных полимеров и композитов на их основе» (2019-2020 гг.); РНФ № 17-73-10223 «Изучение процессов, протекающих при механической активации и ферментативном гидролизе полимеров растительного сырья и направленных на получение низкомолекулярных компонентов» (2017-2019 гг.); № МГ-2016/04/2 «Механохимическое получение новых видов твёрдого биотоплива из возобновляемого растительного сырья» (2016-2017 гг.); № 06-10

«Механохимическое получение заменителей кормовых антибиотиков для животных» (2010 г.); № 06У/01-11 «Изучение физико-химических процессов, протекающих при механической активации и ферментативном гидролизе полимеров биомассы дрожжей» (2011-2012 гг.); ОКР «Масштабирование технологии получения и наработка опытной партии экологически чистых заменителей антибиотиков для сельского хозяйства» (2013 г.); № 06У/04-12 «Экспериментальная оптимизация условий механоферментативного гидролиза полимеров биомассы дрожжей, приводящего к получению маннанолигосахаридных препаратов» (2012-2013 гг.).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 73 работы, из них 40 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science/Scopus, а также журналах, входящих в список ВАК, 1 монография и 2 главы в монографиях, 30 статей в прочих изданиях.

Получено 9 патентов Российской Федерации на изобретения.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – Химия твёрдого тела – по формуле специальности и следующим пунктам области исследования: 3 - Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов; 5 - Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; 6 - Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; 7 - Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8 - Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; 10 - Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы из 448 наименований и двух приложений. Общий объем диссертации составляет 301 страницу, включая 150 рисунков и 58 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту, новизна работы, соответствие паспорту научной специальности и личный вклад автора.

В первой главе приведен обзор научной и научно-технической литературы, касающейся предмета исследования диссертационной работы.

Особое внимание уделено структуре и физико-химическим свойствам природных полимеров, а также методам обработки, позволяющим управлять реакционной способностью веществ природного происхождения. Проведено сравнение механохимических аппаратов, имеющих, по мнению соискателя, наибольший потенциал в измельчении и активации полимеров природного сырья.

Показано, что при планировании механохимических экспериментов следует особо тщательно учитывать химические свойства и структуру полимеров. Например, углеводные полимеры – целлюлоза, бета-глюкан и крахмал – могут иметь упорядоченные участки со слабой реакционной способностью. Свойства белков зависят от пространственной структуры. Полифенольные молекулы (например, лигнин растительного сырья, гуминовые кислоты бурого угля и торфа) взаимодействуют с веществами белковой природы, что может негативно сказаться на эффективности ферментативных процессов.

Применение механохимических методов для увеличения реакционной способности полимеров природного сырья имеет весомые преимущества по сравнению с другими методами активации, например, по сравнению с кислотным гидролизом, обработкой органическими растворителями, озоном, микроволновым излучением. Правильно подобранный тип механического воздействия позволяет эффективно увеличивать реакционную способность твердофазных полимеров путём увеличения площади поверхности, доступной для реагентов, снижения доли кристаллических участков, разупорядочения супрамолекулярной структуры материала, а также осуществления механохимических реакций с целевыми веществами.

Во второй главе «Используемые материалы и методы» перечислены используемые в работе реактивы, материалы и оборудование. Подробно описаны проведенные эксперименты, методики механохимической обработки и физико-химического исследования образцов.

В третьей главе «Фундаментальные аспекты механохимической переработки природных полимеров» представлены результаты исследований, касающихся влияния химического состава, свойств поверхности, кристаллической и супрамолекулярной организации на реакционную способность механически активированных полимеров, их супрамолекулярных комплексов и растительного сырья в целом.

Первый раздел третьей главы посвящен изучению механической и термической деполимеризации и денатурации самых простых из изученных систем – белковых молекул. Показано, что макромолекулы белков, обладающие низкой стабильностью по отношению к механическому воздействию, за время обработки, сопоставимое со временем пребывания сырья в зоне воздействия промышленных механохимических аппаратов, разрушаются незначительно. При этом процесс денатурации (изменение структуры без разрыва цепи

макромолекулы) оказывает значительно большее влияние на реакционную способность белков.

При совместной обработке лигноцеллюлозных материалов и белковых молекул-ферментов значительно увеличивается устойчивость последних к механическому воздействию (рис. 1). При этом, для сохранения каталитической активности в результате совместной механической обработки необходимо максимально уменьшить время пребывания нестабильных белков в зоне обработки при одновременном увеличении степени заполнения аппарата.

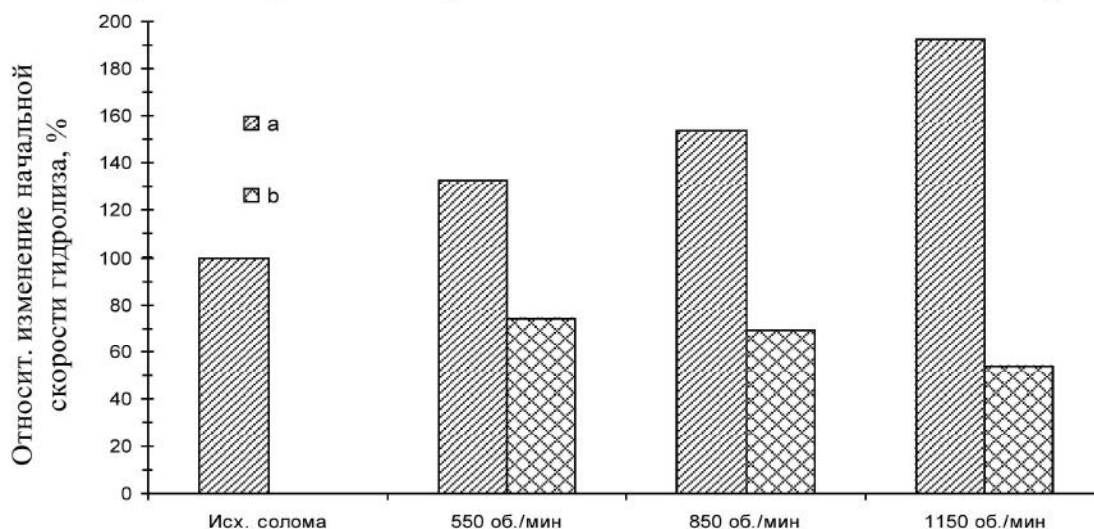


Рисунок 1 – Относительное изменение скорости гидролиза после обработки ферментов в центробежной роликовой мельнице без сырья (a) и в смеси с соломой кукурузы (b).

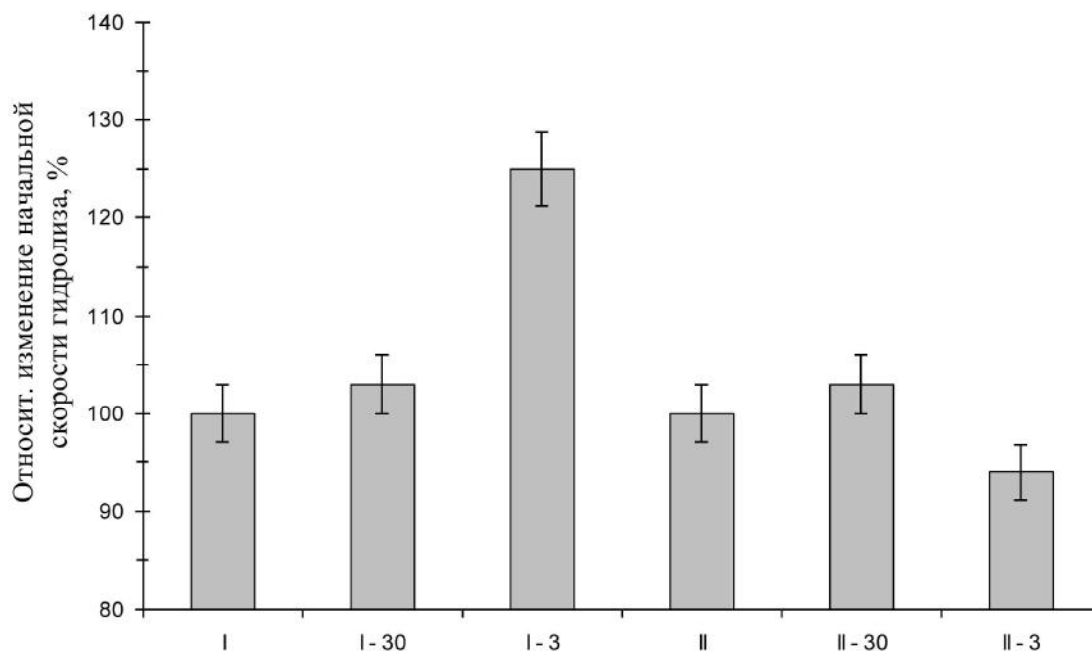


Рисунок 2 – Относительное изменение скорости гидролиза после механической обработки ферментов, сорбированных (I) и смешанных (II) с соломой кукурузы (индексы 30 и 3 обозначают проведение обработки при скорости подачи сырья 30 и 3 кг/час, соответственно).

Сорбция белковых молекул-ферментов на поверхности лигноцеллюлозного сырья приводит к их дополнительной стабилизации при последующей механической обработке (рис. 2). При большой скорости подачи сырья в зону обработки (малая удельная доза механической энергии) реакционная способность сорбированных ферментов сохраняется на исходном уровне. Уменьшение скорости подачи материала приводит к росту реакционной способности на 30-40 %, что можно объяснить распределением белковых молекул по порам и приповерхностному слою разупорядоченной лигноцеллюлозы.

Второй раздел третьей главы посвящен влиянию химического состава на свойства природных полимерных материалов. Представлены данные о содержании основных структурообразующих полимеров – целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз – в сырье, относящемся к слабо используемым растительным материалам (таб. 1).

Таблица 1 – Химический анализ сырья (в пересчете на сухое вещество)

Образец	Экстрактивные вещества, %	Целлюлоза, %	Лигнин, %	Гемицеллюлозы, %
<i>Соломенные отходы растениеводства</i>				
Солома пшеницы	3,7 ($\pm 0,2$)	45,7 ($\pm 0,9$)	19,9 ($\pm 0,31$)	25,9 ($\pm 0,05$)
Солома овса	2,2 ($\pm 0,01$)	40,0 ($\pm 0,5$)	20,0 ($\pm 0,68$)	25,8 ($\pm 0,07$)
Солома кукурузы	4,8 ($\pm 0,2$)	41,4 ($\pm 0,3$)	17,8 ($\pm 0,05$)	26,7 ($\pm 0,02$)
Солома ячменя	1,7 ($\pm 0,04$)	38,2 ($\pm 0,5$)	19,3 ($\pm 0,36$)	25,0 ($\pm 0,02$)
Костра льна	1,4 ($\pm 0,05$)	39,2 ($\pm 0,6$)	25,0 ($\pm 0,11$)	20,8 ($\pm 0,03$)
<i>Различная шелуха, лузга</i>				
Шелуха риса	1,6 ($\pm 0,07$)	47,0 ($\pm 0,7$)	32,8 ($\pm 0,30$)	19,6 ($\pm 0,09$)
Шелуха гречки	0,6 ($\pm 0,01$)	29,3 ($\pm 0,6$)	26,6 ($\pm 0,65$)	17,2 ($\pm 0,02$)
Лузга подсолнечника	30,5 ($\pm 0,9$)	25,2 ($\pm 0,4$)	37,4 ($\pm 0,94$)	11,6 ($\pm 0,03$)
Лузга тыквенная	4,5 ($\pm 0,7$)	38,2 ($\pm 0,4$)	29,5 ($\pm 0,44$)	3,9 ($\pm 0,02$)
Лузга кедровых орехов	1,9 ($\pm 0,5$)	32,3 ($\pm 0,8$)	38,3 ($\pm 0,21$)	16,1 ($\pm 0,03$)
Шелуха кедровых шишек	14,1 ($\pm 0,3$)	19,2 ($\pm 0,7$)	47,6 ($\pm 1,02$)	5,8 ($\pm 0,1$)
Початки кукурузы	1,4 ($\pm 0,25$)	30,1 ($\pm 0,9$)	12,9 ($\pm 0,67$)	28,6 ($\pm 0,04$)
<i>Дикорастущие растения, образующие плантации</i>				
Тростник	2,6 ($\pm 0,03$)	36,1 ($\pm 0,7$)	21,5 ($\pm 0,90$)	20,4 ($\pm 0,02$)
Осока	2,2 ($\pm 0,1$)	29,8 ($\pm 1,0$)	22,8 ($\pm 0,74$)	15,3 ($\pm 0,11$)
Ветки облепихи	2,2 ($\pm 0,2$)	20,3 ($\pm 0,6$)	42,0 ($\pm 0,77$)	11,8 ($\pm 0,4$)
<i>Отходы лесозаготовок</i>				
Затопл. древесина сосны	2,1 ($\pm 0,1$)	44,8 ($\pm 0,5$)	29,2 ($\pm 0,51$)	11,2 ($\pm 0,02$)
Сосновые ветки	6,6 ($\pm 0,2$)	30,5 ($\pm 0,8$)	31,4 ($\pm 0,60$)	8,5 ($\pm 0,03$)
Березовые ветки	5,0 ($\pm 0,3$)	27,0 ($\pm 0,6$)	27,9 ($\pm 0,53$)	18,9 ($\pm 0,05$)
Кора сосны	5,1 ($\pm 0,2$)	26,3 ($\pm 0,9$)	50,0 ($\pm 0,12$)	7,3 ($\pm 0,03$)
Кора лиственницы	5,9 ($\pm 0,3$)	17,5 ($\pm 0,6$)	61,7 ($\pm 0,82$)	2,8 ($\pm 0,01$)

Подтверждено, что химический состав во многом обуславливает востребованность природного полимерного сырья и эффективность процессов его переработки. Высокое содержание полифенольных веществ (лигнина и

низкомолекулярных экстрактивных веществ) делает растительное сырьё пригодным для использования в качестве биотоплива, причём теплота сгорания может быть определена по формулам

$$Q = 0.4373 \cdot C - 1.6701 \quad (1)$$

$$Q = 0.00355 \cdot C^2 - 0.232 \cdot C - 2.230 \cdot H + 0.0512 \cdot C \cdot H + 0.131 \cdot N + 20.600 \quad (2)$$

$$Q = 0.328 \cdot C + 1.4306 \cdot H - 0.0237 \cdot N + 0.0929 \cdot S - \left(1 - \frac{Ash}{100} \cdot \frac{40.11 \cdot H}{C}\right), \quad (3)$$

где C , H , N , S и Ash – содержание (в процентах) углерода, водорода, азота, серы и золы, соответственно, в пересчёте на сухое вещество.

Содержание воды в образцах растительного сырья заметно влияет на эффективность измельчения. Так, при влажности сырья выше 12 % наблюдается увеличение среднего размера частиц в продукте измельчения, в том числе из-за образования крупных агрегатов. Снижение эффективности измельчения более заметно для высокоэнергетичных режимов механической обработки.

Третий раздел третьей главы посвящен влиянию механической активации на свойства поверхности природных полимерных материалов. Показано, что механическая обработка, в зависимости от типа выбранного оборудования и режима активации (типа и интенсивности воздействия, содержания воды в обрабатываемом материале), приводит к значительному изменению свойств поверхности природных полимеров и растительного сырья в целом. Помимо уменьшения размера частиц, а в некоторых случаях образования агрегатов, происходит качественное изменение химического состава поверхности, образующейся в процессе активации. Характер процессов разрушения и изменения свойств поверхности определяется химическим составом материала и фазовым состоянием структурообразующих полимеров.

Таблица 2 – Свойства поверхности и дисперсность частиц α -целлюлозы и соломы пшеницы, обработанной на планетарном активаторе АГО-2

Время обработки, мин	α -целлюлоза		солома пшеницы	
	$S_{уд}$, м ² /г	Сред. размер частиц, мкм	$S_{уд}$, м ² /г	Сред. размер частиц, мкм
0 (до обработки)	1,6 ± 0,2	71 ± 4	2,2 ± 0,2	236 ± 12
2	1,4 ± 0,1	76 ± 4	1,9 ± 0,2	189 ± 10
5	2,0 ± 0,2	56 ± 3	2,4 ± 0,2	54 ± 3
10	2,4 ± 0,2	37 ± 2	4,3 ± 0,4	15 ± 1
20	3,0 ± 0,3	30 ± 2	4,5 ± 0,5	18 ± 1
25	2,8 ± 0,3	29 ± 1	3,9 ± 0,4	21 ± 1
30	2,8 ± 0,3	29 ± 1	3,4 ± 0,3	21 ± 1

В случае механической обработки чистой α -целлюлозы и модельного растительного сырья (соломы пшеницы) в лабораторной планетарной мельнице АГО-2 основные изменения дисперсности и площади поверхности происходят за первые 10 минут механической обработки (таб. 2). Дальнейшая обработка α -

целлюлозы не приводит к изменению значений, а в случае растительного сырья удельная площадь поверхности спустя 20 минут обработки снижается, что свидетельствует об агрегации частиц и приводит к снижению реакционной способности.

При механической обработке α -целлюлозы в полупромышленном центробежно-роликовом активаторе РМ-20 происходит снижение удельной площади поверхности и образование крупных (до 2-4 мм) слоистых агрегатов частиц. Механическая обработка соломы пшеницы в тех же условиях не приводит к образованию агрегатов.

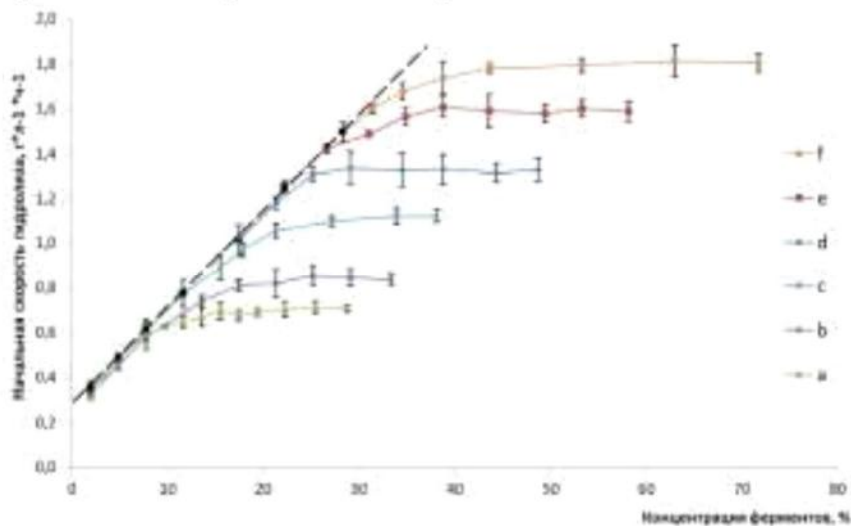


Рисунок 3 – Начальная скорость гидролиза α -целлюлозы до (a) и после механической активации в течение 2 мин. (b), 5 мин. (c), 10 мин. (d), 20 мин. (e) и 30 мин (f).

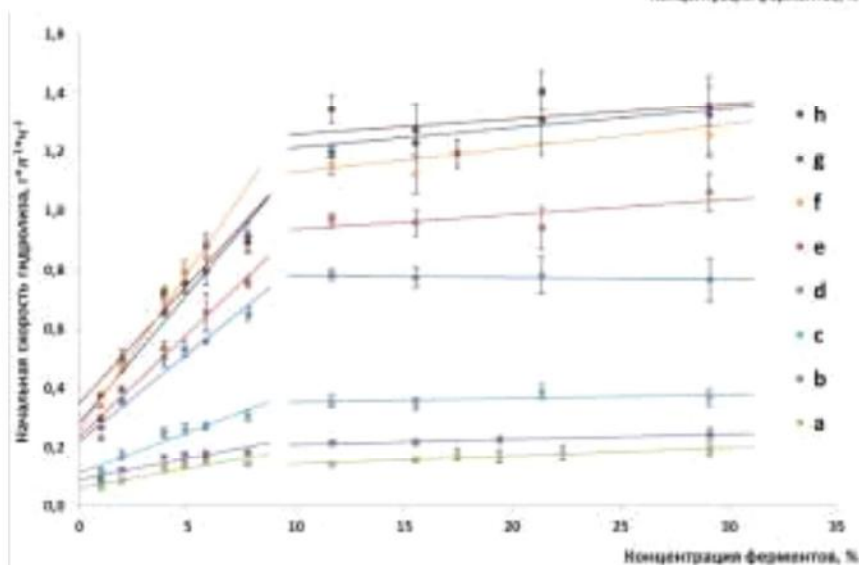


Рисунок 4 – Начальная скорость гидролиза соломы пшеницы до (a) и после механической активации в течение 2 мин. (b), 5 мин. (c), 10 мин. (d), 15 мин. (e), 20 мин. (f), 25 мин. (g) и 30 мин (h).

На примере высоколигнифицированного растительного сырья, по химическому составу наиболее подходящего для изучения ультраструктурных изменений, отмечена разница результатов механической обработки при различных условиях. Режим хрупкого измельчения, реализующийся при охлаждении реактора жидким азотом, позволяет значительно повысить дисперсность продукта при соответствующем увеличении удельной площади

поверхности. Повышение температуры обработки до 100 и 180 °С переводит характер измельчения в режим пластической деформации, что снижает эффективность измельчения и приводит к образованию дополнительного количества пор.

Изменения состава поверхности, доступной для целлюлозолитических ферментов, были оценены при помощи методики, основанной на сорбции целлюлаз и определении начальной скорости гетерогенной реакции гидролиза (рис. 3 и 4). В случае, когда поверхность обрабатываемого материала представлена только целлюлозой, начальная скорость монотонно возрастает при увеличении времени активации, то есть зависит от подведенной энергии к веществу. В случае реального растительного сырья изменение характера зависимости начальной скорости гидролиза от времени механической обработки свидетельствует об изменении химического состава поверхности, а именно об увеличении доли целлюлозных сорбционных центров на поверхности.

Найденные условия позволяют гидролизовать растительное сырьё с максимальной начальной скоростью, но, несомненно, нуждаются в технологической оптимизации и дают ориентир, которого можно придерживаться при усовершенствовании процесса.

Четвертый раздел третьей главы посвящен влиянию механической активации на кристаллическую структуру частично упорядоченных природных полимеров.

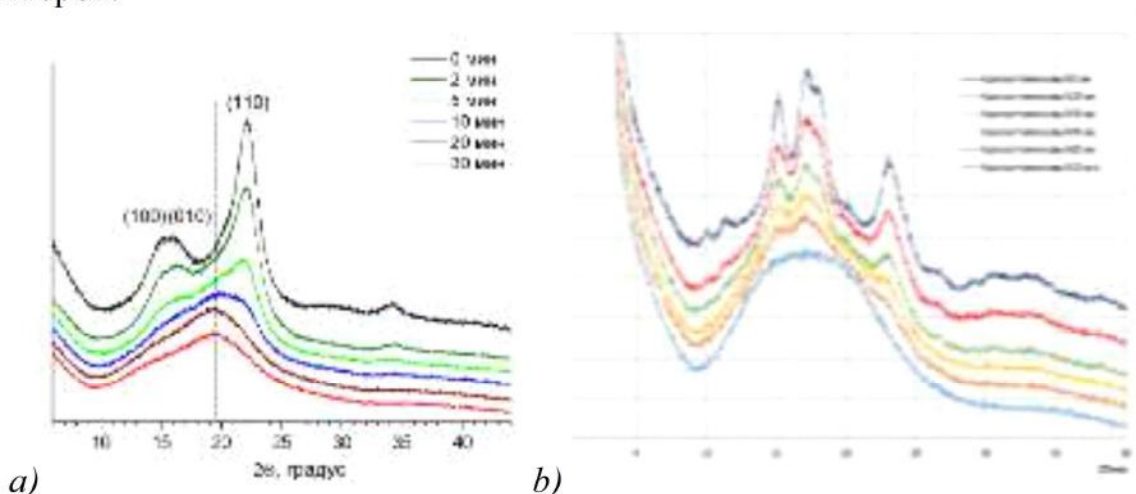


Рисунок 5 – Рентгенограммы α -целлюлозы (a) и тапиокового крахмала (b) после механической активации на планетарном активаторе АГО-2. (* – рефлексы фазы кварца SiO₂ № 01-077-1060 по PDF-2, 2008).

Показано, что механическая обработка приводит к разупорядочению кристаллических участков природных полимеров, имеющих аморфно-кристаллическое строение: целлюлоза и крахмал (рис. 5), дрожжевой бета-глюкан, органическое вещество бурого угля.

Установлены закономерности (таб. 3 и 4) изменения режима деформации от температуры механического воздействия, а также изучен вопрос рекристаллизации целлюлозы в составе растительного сырья.

Таблица 3 – Степень кристалличности и размер кристаллитов α -целлюлозы и соломы пшеницы, активированной на планетарном активаторе АГО-2

Время активации, мин	Степень кристалличности, %			Размер кристаллитов, нм
	по Сегалу	по Лоренцу	по Ритвельду	
<i>α-Целлюлоза</i>				
0 (до обработки)	73 ± 1	92 ± 4	94 ± 2	3,7 ± 0,2
2	59 ± 3	84 ± 4	79 ± 2	3,4 ± 0,2
5	38 ± 4	83 ± 4	70 ± 3	2,8 ± 0,3
10	18 ± 5	79 ± 3	66 ± 5	2,7 ± 0,3
20	13 ± 2	80 ± 3	43 ± 5	2,6 ± 0,5
30	14 ± 5	79 ± 3	29 ± 6	2,4 ± 0,6
<i>Солома пшеницы</i>				
0 (до обработки)	69 ± 1	92 ± 4	82 ± 2	2,7 ± 0,2
2	68 ± 3	92 ± 4	78 ± 2	2,6 ± 0,2
5	56 ± 4	87 ± 4	71 ± 3	2,5 ± 0,3
10	25 ± 5	80 ± 3	39 ± 5	1,9 ± 0,4
20	18 ± 2	73 ± 3	27 ± 5	1,5 ± 0,5
30	13 ± 5	72 ± 3	21 ± 6	1,3 ± 0,6

Таблица 4 – Степень кристалличности и размер кристаллитов α -целлюлозы и соломы пшеницы, активированной в проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20 (время пребывания материала в зоне обработки около 40 секунд)

Режим активации, об/мин	Степень кристалличности, %			Размер кристаллитов, нм
	по Сегалу	по Лоренцу	по Ритвельду	
<i>α-Целлюлоза</i>				
0	73 $\pm$ 1	92 $\pm$ 4	94 $\pm$ 2	3,7 $\pm$ 0,2
600	64 $\pm$ 3	90 $\pm$ 4	89 $\pm$ 2	2,9 $\pm$ 0,2
900	48 $\pm$ 4	86 $\pm$ 4	85 $\pm$ 2	2,3 $\pm$ 0,2
1200	45 $\pm$ 5	84 $\pm$ 3	82 $\pm$ 2	2,0 $\pm$ 0,2
<i>Солома пшеницы</i>				
0	69 $\pm$ 1	92 $\pm$ 4	82 $\pm$ 2	2,7 $\pm$ 0,2
600	58 $\pm$ 3	82 $\pm$ 3	64 $\pm$ 2	2,3 $\pm$ 0,2
900	54 $\pm$ 2	74 $\pm$ 3	61 $\pm$ 2	2,1 $\pm$ 0,2
1200	47 $\pm$ 3	77 $\pm$ 3	65 $\pm$ 5	1,9 $\pm$ 0,4

Отдельно отмечена важность выбора механохимического оборудования для разупорядочения кристаллической структуры полимеров. Например, при смене типа механического воздействия с ударно-сдвигового, реализующегося в планетарном активаторе, на сдвиговый в проточном центробежно-роликовом активаторе, происходит изменение характера разрушения элементарных фибрилл целлюлозы. В случае ударно-сдвигового воздействия размеры ОКР уменьшаются во всех направления, определяющих толщину элементарных

фибрилл, разрушение происходит изотропно. При сдвиговом воздействии разрушение элементарных фибрилл преимущественно происходит вдоль направления [010], наблюдается уменьшение поперечного сечения фибрилл.

Можно заключить, что механическая активация в проточном центробежно-роликовом активаторе является более подходящей обработкой для лигноцеллюлозных материалов, приводящей к более глубокому измельчению растительного сырья и к большей аморфизации кристаллитов целлюлозы за единицу времени.

Пятый раздел третьей главы посвящен влиянию механической активации на супрамолекулярную организацию полимеров в природном сырье. Обнаруженные морфологические изменения предполагают изменение реакционной способности в последующих гетерогенных процессах, не только благодаря рассмотренному выше увеличению удельной площади поверхности и снижению доли кристаллических участков целлюлозы, но и благодаря ультраструктурным изменениям, таким как перераспределение полимеров по объему частиц, разложение полифенольных макромолекул, образование новой поверхности с иным химическим составом.

При этом строение клеточных стенок определяет характер процессов, сопутствующих разрушению растительного материала с разным содержанием лигнина. Лигнифицированные клеточные стенки при измельчении фрагментируются на мелкодисперсные частицы (средний размер размером 40-60 мкм), нарушается их тонкая структура. Полученные частицы обладают высокой реакционной способностью благодаря не только повышению площади доступной поверхности, но и разупорядочению структуры. Низколигнифицированные клеточные стенки при сопоставимых механических воздействиях фрагментируются на более крупные частицы (средний размер 50-100 мкм); фрагментация не сопровождается значимым нарушением ультраструктуры клеточных стенок.

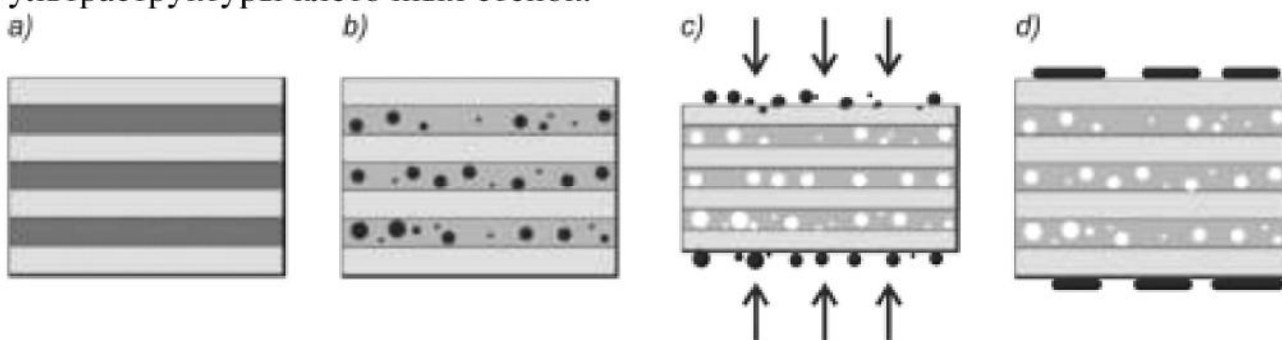


Рисунок 6 – Схема, иллюстрирующая протекание термомеханического выделения лигнина:

***a* – структура исходной клеточной стенки (более тёмные участки соответствуют лигнифицированным слоям); *b* – структура клеточной стенки при нагреве (чёрными точками показаны скопления расплавленного лигнина); *c* – перераспределение лигнина при механическом воздействии (стрелками указано направление прикладываемых сил), *d* – ультраструктура после снятия воздействия (лигнин распределен по поверхности).**

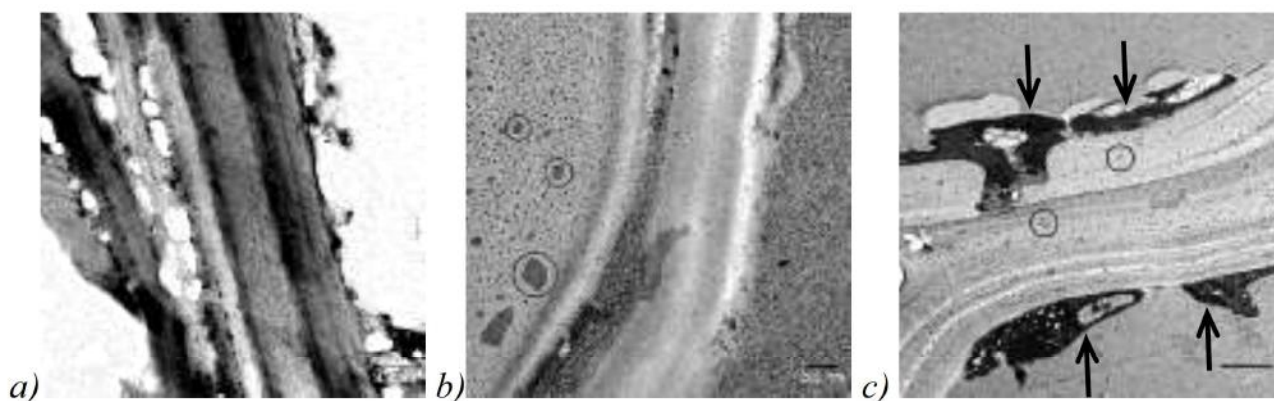


Рисунок 7 – Ультраструктура клеточных стенок биомассы тростника, выдержанной при 180 °С без механической обработки (а) и после механической обработки при 180°С (b, c). Просвечивающая электронная микроскопия, ультратонкие срезы. Окружностями выделены поры в клеточной стенке, стрелками – лигнин, выделившийся на поверхность.

В случае обработки высоколигнифицированных материалов наблюдается перераспределение полифенольных молекул в структуре клеточных стенок. Частичное разложение лигнина и образование большого количества пор, обуславливающих высокие значения удельной площади поверхности, не доступной для реагентов из-за ингибирующего слоя лигнина (рис. 6 и 7).

Шестой раздел третьей главы содержит результаты исследования механизма реакций, протекающих при механохимической модификации гуминовых кислот бурого угля в присутствии твердофазного окислительного реагента – перкарбоната натрия, а также изменений состава и свойств гуминовых кислот, происходящих в результате реакций.

Механохимическая обработка в присутствии перкарбоната натрия приводит к увеличению содержания гуминовых кислот за счет окисления бурого угля и сопровождается увеличением содержания фенольных и карбоксильных групп гуминовых кислот. Для сравнения, механохимическая обработка бурого угля с щелочным реагентом приводит к увеличению выхода гуминовых кислот за счет перевода в форму гумата натрия, при этом не происходит значительного увеличения содержания функциональных групп (таб. 5).

Таблица 5 – Содержание функциональных групп в буром угле до и после механохимической обработки с различными реагентами

Образец	Содержание функциональных групп, ммоль/г		
	Ar-OH	Ar-COOH	Alk-COOH
Исходный уголь	$5,8 \pm 0,7$	$2,2 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,1$
Уголь, обработанный с NaOH	$6,6 \pm 0,7$	$2,2 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,3$
Уголь, обработанный с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$9,0 \pm 0,9$	$2,7 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,4$

Увеличение выхода гуминовых кислот в результате механохимической реакции бурого угля с перкарбонатом натрия реализуется благодаря механизму

радикального окисления полифенольных структур, в результате которого также происходит образование новых фенольных и карбоксильных групп.

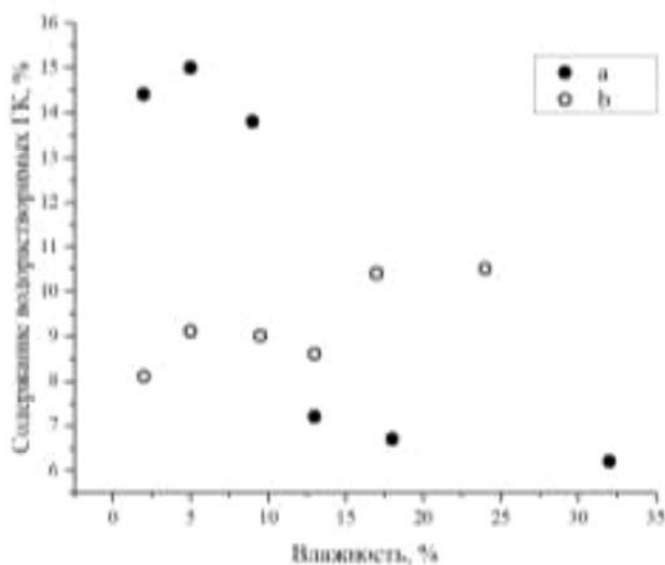


Рисунок 8 – Изменение выхода водорастворимых гуминовых кислот в результате реакции бурого угля с перкарбонатом натрия (a) и карбонатом натрия (b), в зависимости от содержания воды в смеси перед механообработкой.

Продемонстрирован вклад свободнорадикального окисления в суммарном воздействии перкарбоната натрия на органическое вещество бурого угля. Ведущий вклад свободнорадикального окисления сохраняется вплоть до влажности исходного угля 12 %. При большем содержании воды основной вклад вносит образование солей гуминовых кислот (рис. 8).

Таблица 6 – Результаты механохимической обработки бурого угля с варьируемым временем воздействия и содержанием перкарбоната натрия в реакционной смеси

Условия эксперимента	Выход водорастворимых гуминовых кислот, % масс.
<i>Постоянное $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ – 5 % масс. Варьируемое время обработки, мин.</i>	
1	$6,8 \pm 0,3$
2	$9,9 \pm 0,4$
3	$4,2 \pm 0,2$
5	$2,8 \pm 0,2$
<i>Постоянное время обработки – 2 минуты. Варьируемое содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, % масс.</i>	
0	$2,8 \pm 0,1$
2	$3,0 \pm 0,1$
3,5	$6,3 \pm 0,2$
5	$9,8 \pm 0,5$
7	$8,4 \pm 0,4$
10	$8,9 \pm 0,4$

Оптимальными условиями механохимической обработки бурого угля в окислительных условиях являются: содержание воды 2-10 %, добавка перкарбоната натрия 5%, время обработки 2 минуты (таб. 6). В данных условиях удаётся достичь максимальной эффективности процесса при минимальных затратах реагентов и энергии.

В четвёртой главе «Прикладные аспекты механохимической переработки природных полимерных материалов» представлены результаты прикладных работ по механохимической переработке природного полимерного сырья. Основное внимание уделено тому, как установленные закономерности об изменении физико-химических свойств (химический состав, свойства поверхности, кристаллическая и супрамолекулярная организация полимеров природного сырья) позволяют эффективно решать ориентированные на практику задачи: получение биотоплива, компонентов функционального питания и кормов, дизайн и получение комплексных сорбентов.

В первом разделе четвёртой главы обсуждаются результаты цикла работ, нацеленного на создание нового вида твердого порошкового биотоплива с различной дисперсностью и химическим составом (таб. 7), пригодного для сжигания в современном теплофизическом оборудовании – котлах с факельными (вихревыми) горелками.

При помощи механохимической обработки возобновляемого растительного сырья были получены образцы твердого порошкового биотоплива с различной дисперсностью и химическим составом. Показано, что в зависимости от дисперсности частиц (в изученном диапазоне 150-50 мкм) характер процесса окисления принципиально не меняется. Для всех полученных образцов основная потеря массы наблюдается при 540-580 К с небольшим «плечом» при 600-660 К. Это позволяет предположить, что после некоторого предела размер частиц не лимитирует скорость горения.

Повышение доли лигнина в топливе меняет характер процесса окисления. Так, для образца с содержанием лигнина 20 % наблюдаемая кинетика окисления характеризуется потерей массы при 500-580 К. В то же время для образца с содержанием лигнина 70 % основная потеря массы приходится на высокотемпературное «плечо» при 600-660 К, что свидетельствует о смещении процесса сжигания в высокотемпературную область.

Таблица 7 – Физико-химические характеристики твердого порошкового биотоплива с различной степенью дисперсности и различным содержанием лигнина

Тип образца	С различной дисперсностью			С различным содержанием лигнина		
Средневесовой размер частиц, мкм	141	118	77	46	44	48
Влажность	5,9	5,9	5,9	5,9	9,25	5,3
Зольность	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	2,3
Содержание экстрактивных веществ	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Содержание водорастворимых веществ	9,3	9,3	9,3	9,3	0,3	0,2
Содержание гемицеллюлоз	33,6	33,6	33,6	33,6	23,1	13,2
Содержание лигнина	18,3	18,3	18,3	18,3	30,2	60,0
Содержание целлюлозы	32,9	32,9	32,9	32,9	37,3	21,3

Показана пригодность полученного топлива для использования в современном оборудовании – котлах с факельными (вихревыми) горелками. Указанное топливо может быть использована как экологически чистая замена мазутному топливу в котлах «ДЕ–10–14 ГМ» Бийского котельного завода.

Во втором разделе четвёртой главы обсуждаются результаты работ по механоферментативному гидролизу углеводных полимеров растительного сырья и получению низкомолекулярных углеводов, пригодных для дальнейшей переработки в компоненты жидкого биотоплива и другие востребованные продукты. Основными сложностями в эффективном осуществлении ферментативного гидролиза были, во-первых, химический состав (наличие лигнина значительно затрудняет протекание ферментативного гидролиза); во-вторых, сложная супрамолекулярная структура сырья (целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы в рамках растительной клеточной стенки связаны друг с другом в единый ансамбль), а в-третьих – аморфнокристаллическая структура целлюлозы (наличие кристаллических областей с низкой реакционной способностью).

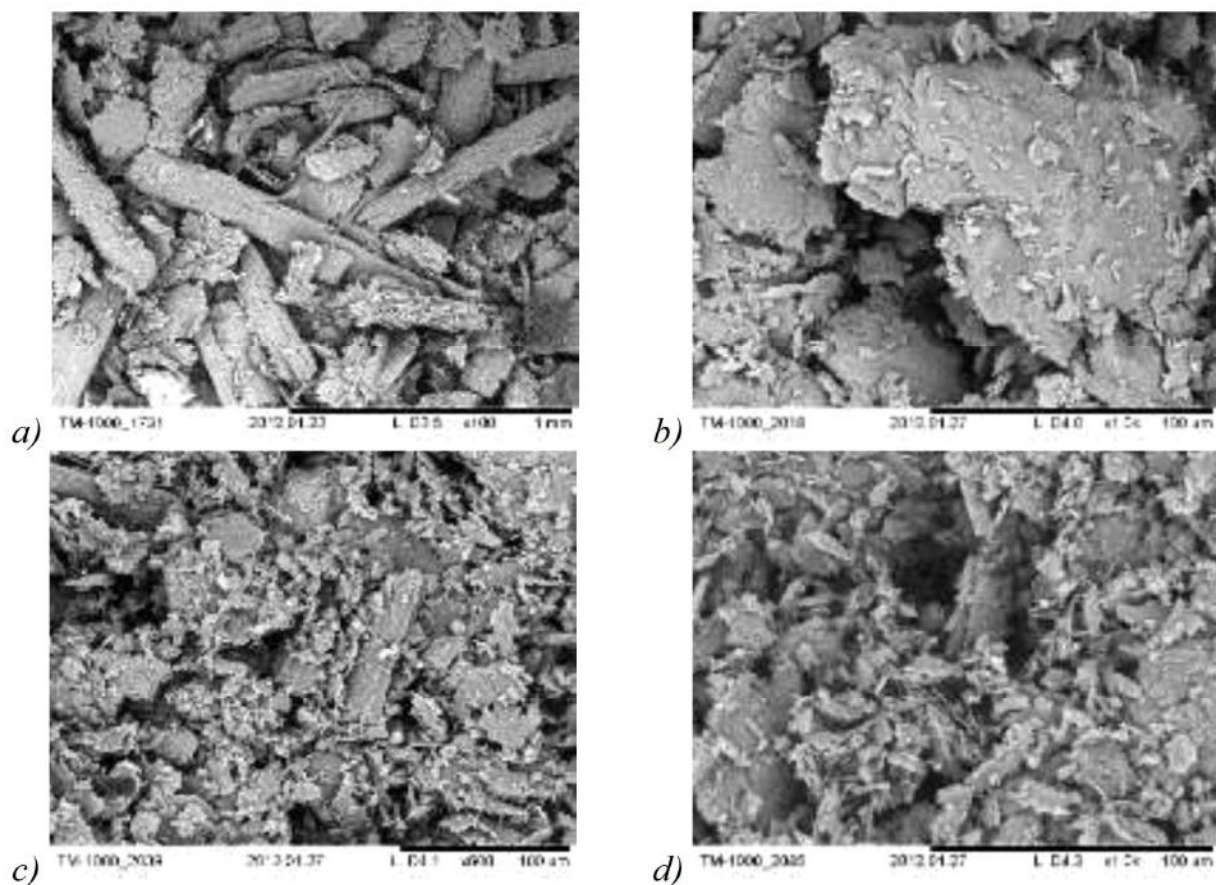


Рисунок 9 – Морфология исходного материала (a) и продуктов одно- (b), двух- (c), трехкратной (d) механической обработки. Сканирующая электронная микроскопия.

Исследованы процессы, протекающие при многократной механической обработке соломы кукурузы в центробежной роликовой мельнице. Приведены данные (рис. 9), иллюстрирующие изменение морфологии порошкового

продукта, влияние удельной площади поверхности, степени кристалличности целлюлозы на реакционную способность обработанного материала. На первом этапе (рис. 9-б) механической обработки наблюдается образование плотных агрегатов, состоящих из измельчённых частиц. При увеличении времени обработки агрегаты разрушаются на составные частицы (рис. 9-с, d).

Ступенчатая механическая активация приводит к значительному увеличению удельной площади поверхности материала, при этом большую часть площади составляет площадь пор с диаметром 1,7-300 нм.

Проведенный ступенчатый ферментативный гидролиз активированного растительного сырья позволил перевести в мономерную форму 65 % углеводов, содержащихся в соломе кукурузы. Последующим сбраживанием гидролизата (с осадком, содержащим остатки негидролизованного сырья, и без осадка) получены образцы этилового спирта, пригодные для дальнейшего кондиционирования в компонент моторного топлива (таб. 8).

Таблица 8 – Результаты анализа (ГЖХ-МС) образцов обезвоженного спирта, полученных в экспериментах по сбраживанию

Компонент (в порядке выхода из колонки)	Доля компонента, %		
	Сбраживание без осадка	Сбраживание с осадком	Контроль
этанол	97,17	95,68	99,47
ацетальдегид	-	0,18	-
этилацетат	0,06	0,04	0,10
метанол	1,22	1,02	-
бутан-2-ол	-	0,19	-
пропан-1-ол	0,17	0,92	-
2-метил-пропан-1-ол	0,50	0,79	0,15
2-пропен-1-ол	0,10	0,21	-
3-метил-бутан-1-ол	0,51	0,82	0,28
уксусная кислота + фурфурол	0,27	0,15	-

Полученные результаты позволяют дать ряд рекомендаций, касающихся модификации существующих и создания новых центробежных роликовых мельниц, предназначенных для переработки растительного сырья. В зоне измельчения необходимо чередовать ударное воздействие со сдвиговым воздействием, что позволит предотвратить образование излишне больших агрегатов. Для соблюдения экономически важного баланса «затраченная энергия – увеличение реакционной способности» необходимо подбирать величину зоны измельчения под каждый тип лигноцеллюлозного сырья.

В третьем разделе четвертой главы представлены результаты работ по механохимическому получению из дрожжевой биомассы нового вида экологически чистых заменителей кормовых антибиотиков – препаратов на основе маннанолигосахаридов. Основными сложностями в получении данного продукта были, во-первых, супрамолекулярная структура сырья (целевые маннанолигосахариды экранированы слоем инертного и частично

кристаллического бета-глюкана), а во-вторых, низкая термическая стабильность целевых веществ, склонных к денатурации при высоких температурах.

Применение механической активации позволило значительно разупорядочить ультраструктуру клеточных стенок дрожжей и увеличить реакционную способность аморфно-кристаллического бета-глюкана для последующего ферментативного гидролиза. При помощи механически активированного частичного ферментативного гидролиза часть бета-глюкана была удалена, тем самым переводя экранированные маннанолигосахариды в биологически активную форму.

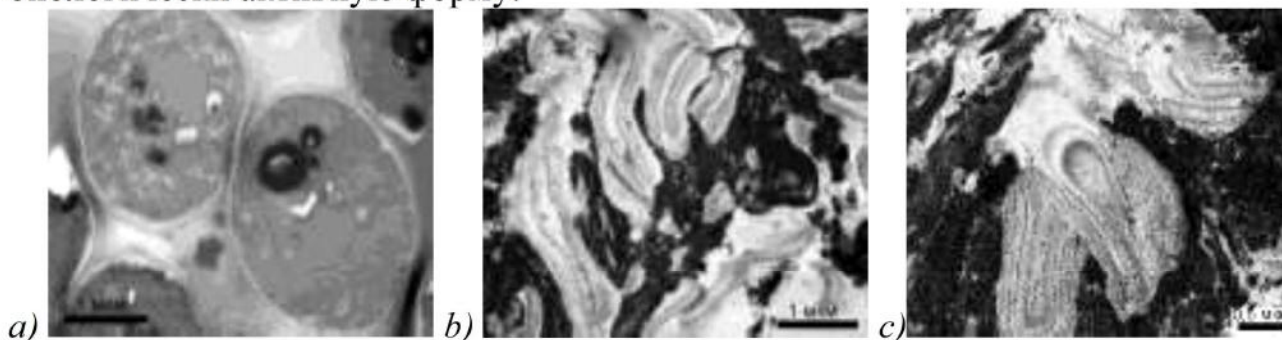


Рисунок 10 – Морфология дрожжевых клеточных стенок до механической обработки (а), после механической обработки (б) и после механоферментативной обработки (с).

Ультратонкие срезы препаратов, фиксированных осмиевой кислотой. *а* - исходные дрожжевые клетки, *б* – увеличенный фрагмент микрофотографии клеточных стенок.

Показано, что в процессе механической обработки происходит разрушение клеток биомассы. Механического разрушения 30-40 % дрожжевых клеток достаточно для протекания автолокализованного твердофазного ферментативного гидролиза. Кроме того, при механической обработке изменяется супрамолекулярная структура полимеров дрожжевой биомассы; структурные слои клеточных стенок разупорядочиваются и носят диффузный характер (рис. 10).



Рисунок 11 – Схема протекания автолокализованного ферментативного гидролиза: *а* – механически разрушенная клетка, *б* – исходная клетка, *с* – гидролизированные клетки, *д* – частицы нереагирующих ферментов, *е* – частицы реагирующих ферментов.

В связи с этим основные положения модели, описывающей процесс механоферментативной обработки и автолокализованного твердофазного ферментативного гидролиза (рис. 11), сводятся к тому, что:

– на стадии механической обработки происходит разрушение клеток и увеличение реакционной способности полимеров;

– на стадии компактирования происходит уплотнение образца, что позволяет повысить концентрацию фермента в зоне реакции и способствует продвижению реакционного фронта;

– на стадии прогрева происходит ферментативный гидролиз бета-глюкана, причём реакция протекает в режиме автолокализации. Разрушенные при механической обработке клетки служат центрами автолокализации гидролиза.

Испытана линейка из трёх центробежных роликовых мельниц марки РМ (производства ИХТТМ СО РАН) с производительностью 1-2, 7-10 и 40-50 кг/час (таб. 9). Испытания проводились с использованием коммерчески доступной дрожжевой биомассы и ферментного комплекса ЦеллоЛюкс-А.

Таблица 9 – Выход биодоступных МОС в зависимости от оборудования и режима обработки

Производительность, кг/ч	Выход биодоступных МОС, % от теоретического		
1	35,6	-	-
1,5	27,4		
2	20,7		
7	-	42,1	
8,5		40,7	
10		38,9	
40		-	45,3
45			43,8
50			40,2

Технология получения маннанолигосахаридов была масштабирована с лабораторного до промышленного уровня и внедрена на предприятии ООО ПО «Сиббиофарм» (г. Бердск). Проведена наработка опытной партии с использованием на стадии механической активации промышленной мельницы-активатора с производительностью 400 кг/час.

В четвёртом разделе четвёртой главы представлены результаты экспериментов по механохимическому получению комплексных сорбентов с составом «гуминовая оболочка – лигноцеллюлозное ядро». Проведено масштабирование технологии получения модифицированных гуминовых кислот с лабораторного до полупромышленного уровня, удалось достичь увеличения выхода водорастворимых гуминовых кислот с 1 до 7 %. Проведена наработка опытной партии (100 кг) с использованием на стадии механической активации промышленного активатора с производительностью 50 кг/час.

При получении комплексных частиц-сорбентов состава «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка» показано, что сорбционная ёмкость по отношению к гуминовым кислотам линейно повышается при увеличении в материале лигноцеллюлозного ядра доли лигнина.

Таблица 10 – Результаты сорбции смеси металлов продуктами механохимической обработки бурого угля

Металл	$C_0(\text{Me})$, мг/л	$C_{\text{остат}}(\text{Me})$, мг/л		
		Исходный уголь	уголь МА с NaOH	уголь МА с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
Pb	130 ± 20	$3,2 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,2$	$0,69 \pm 0,08$
Co	74 ± 8	$1,1 \pm 0,1$	$0,64 \pm 0,07$	$0,21 \pm 0,02$
Cr	100 ± 10	$1,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,02$
Cd	90 ± 10	$10,0 \pm 0,9$	$4,5 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,4$

Испытание полученных сорбентов в натуральных условиях показало, что продукты эффективно удаляют тяжёлые металлы из раствора, содержащего смесь микроэлементов (Cd, Cr, Co, Pb), что коррелирует с их химическим составом (таб. 10).

В пятом разделе четвёртой главы представлены перспективы и конкретные шаги практического использования результатов исследования соискателя. Представлена концепция (рис. 12) комплексной механохимической переработки полимеров природного сырья (растительной и дрожжевой биомассы, бурого угля) в востребованные продукты (маннанолигосахаридные заменители синтетических антибиотиков для животноводства, компоненты биотоплива, гуминовые кислоты, комплексные сорбенты состава «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка»), а также электрическую и тепловую энергию, пар.

В упрощенном виде (без учета потоков воды, пара, энергии) схема комплексной переработки природного сырья может быть разделена на стадии:

- подготовка сырья – проводится подготовка и кондиционирование исходного сырья, доведение до влажности и дисперсности, пригодной для проведения последующей механохимической обработки;
- ферментативный гидролиз – проводится полная или частичная (в случае переработки полимеров биомассы дрожжей) деполимеризация компонентов белковой и углеводной природы;
- вспомогательные операции – проводится комплекс операций, призванных синтезировать ферментные комплексы, экстрагировать целевые компоненты (гуминовые кислоты), разделить бражку на компоненты (этанол, дрожжевую биомассу, лигнифицированный остаток), сорбировать гуминовые кислоты на лигноцеллюлозных носителях.

Представленная концепция переработки природного полимерного сырья при привлечении специалистов из смежных областей (биотехнологов, генных инженеров, материаловедов и химиков-технологов) и практической реализации способна в безотходном режиме перерабатывать в востребованные продукты такие маловостребованные в настоящее время сырьевые ресурсы, как отходы

Рисунок 12 – Схема комплексной переработки растительного и дрожжевого сырья, бурого угля



Проведенные работы по масштабированию ряда технологических процессов с лабораторного до полупромышленного и промышленного уровня подтверждают практический потенциал и реализуемость представленной схемы в полном или частичном варианте.

В этом же разделе представлены результаты испытания антибактериальных свойств маннанолигосахаридных препаратов, получаемых по внедренной соискателем механохимической технологии. Полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии изучаемой добавки. Добавка обладает антибактериальными свойствами, стимулирует обмен веществ, улучшает использование питательных веществ корма и повышает экономическую эффективность животноводческих предприятий.

В шестом разделе четвертой главы указаны образовательные курсы, использующие результаты диссертационной работы в учебном процессе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Механическая обработка ферментов в смеси с растительным сырьём приводит к снижению реакционной способности ферментов из-за денатурации их макромолекул. При этом более глубокие превращения - разрыв полимерной цепи – вносят заметный вклад в реакционную способность только при обработке очищенных белковых материалов.

Сорбция ферментов на поверхности растительного сырья приводит к стабилизации белков по отношению к механической обработке и к росту начальной скорости последующего гидролиза углеводов до 40 %, что объясняется распределением молекул белков по приповерхностному слою растительного сырья.

2. Тип механического воздействия определяет эффективность измельчения растительных полимерных материалов:

- в случае ударно-сдвигового воздействия разрушение материалов протекает до достижения предела измельчения и соответствующего ему максимального значения удельной площади поверхности. После достижения предела измельчения растительное сырьё, содержащее лигнин, образует агрегаты;

- в случае сдвигового воздействия разрушение материалов сопровождается образованием агрегатов даже для образцов очищенной целлюлозы, не содержащей лигнин.

3. В зависимости от условий механической обработки кроме увеличения удельной площади происходит изменение химического состава поверхности. Характер процессов разрушения определяется химическим составом материала и фазовым состоянием структурообразующих полимеров:

- в случае, когда все полимеры растительного сырья находятся в застеклованном состоянии, материал измельчается хрупко, без значимых изменений ультраструктуры;

- при температуре обработки ниже температуры расстекловывания высокомолекулярной фракции лигнина увеличивается доля целлюлозы на поверхности из-за хрупкого разрушения клеточных стенок преимущественно вдоль целлюлозных волокон;

- при температуре обработки выше температуры расстекловывания высокомолекулярной фракции лигнина увеличивается доля полифенолов на поверхности из-за недиффузионного выделения на поверхность лигнина и продуктов его разложения;

- увеличение количества лигнина в материале меняет характер процессов разрушения с хрупкого на вязкий.

4. При смене типа механического воздействия с ударно-сдвигового на сдвиговый происходит изменение характера аморфизации кристаллитов целлюлозы. В случае ударно-сдвигового воздействия изменение размеров ОКР происходит неизотропно: преимущественно вдоль направлений [010] и [110], незначительно вдоль [100]. При сдвиговом воздействии разрушение элементарных фибрилл происходит изотропно во всех направлениях, характеризующих толщину элементарных фибрилл.

5. На механизм механохимической реакции гуминовых кислот бурого угля с окислителем – перкарбонатом натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ – наибольшее влияние оказывает наличие свободной воды:

- в отсутствии свободной воды в системе реализуется свободнорадикальное окисление гуминовых веществ пероксидом водорода;

- при наличии свободной воды в системе гуминовые кислоты переводятся из протонированной в солевую форму в ходе кислотно-основного взаимодействия с карбонатом натрия.

6. Механически активированный ферментативный гидролиз бета-глюкана биомассы дрожжей в твердофазном интерфейсе (компакте) протекает в режиме автолокализации. Роль центров локализации реакции играют дрожжевые клетки, разрушенные на стадии механической активации, а продвижение фронта реакции обеспечивается выделением внутриклеточной жидкости из гидролизированных клеток.

7. Содержание в мелкодисперсном растительном сырье полифенольных молекул выше 30 % позволяет проводить процесс сжигания биотоплива в автотермическом режиме. Снижение размеров частиц топлива приводит к уменьшению размера факела и позволяет использовать для сжигания современное теплофизическое оборудование – котлы с вихревыми факельными горелками.

8. Масштабирование технологии получения модифицированных гуминовых кислот с лабораторного до полупромышленного уровня приводит к шестикратному увеличению выхода целевых водорастворимых гуминовых кислот, пригодных для нанесения на частицы растительного сырья со слоем лигнина на поверхности. Испытание полученных сорбентов в натуральных

условиях показало, что они эффективно удаляют тяжёлые металлы из загрязнённых природных вод.

9. Для эффективной переработки растительного сырья требуется модификация существующих центробежных роликовых аппаратов. Требуется чередовать ударное воздействие со сдвиговым, что позволит предотвратить образование излишне больших агрегатов. Требуется улучшить существующую систему охлаждения статора для предотвращения перегрева обрабатываемого материала и выделения лигнина на поверхность частиц.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Исследования физико-химических процессов, протекающих при механохимической обработке твердофазных полимеров природного происхождения, их супрамолекулярных комплексов и материалов на их основе, выполненные в рамках данной диссертационной работы, находятся в русле направления, активно развиваемого в настоящее время в России и за рубежом. В связи с общей переориентацией на более экологичные принципы зелёной химии в последние годы растёт интерес к изучению механизмов безрастворных процессов, происходящих при механическом нагружении полимеров, специфичном направленном разрушении ковалентных связей, контролю кинетики процессов.

Можно заключить, что механохимические подходы становятся общемировым трендом. В связи с этим целесообразно сфокусироваться на комплексном изучении физико-химических процессов, протекающих при механохимическом воздействии на природные полимеры и растительное сырьё, определении энергии, требующейся для протекания механохимических процессов. Последняя задача является актуальной не только с точки зрения фундаментальной науки, но и с точки зрения Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, указов Президента РФ № 642 и 204. Внедрение прорывных механохимических технологий сдерживается отсутствием общей теории механохимических процессов переработки растительного сырья. Соискатель полностью поддерживает прослеживающийся в современных публикациях призыв, сводящийся к тому, что этап разработки механохимических технологий методом проб и ошибок заканчивается, необходимо установление основополагающих закономерностей в данной области.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Монографии и главы в монографиях:

1. Уразова, Т. С. Механохимическое получение гуминовых сорбентов тяжёлых металлов : в монографии: Экология Российской Федерации: обзор проблем, динамики, текущего состояния и перспектив / Т. С. Уразова, А. Л. Бычков, О. В. Шуваева, О. И. Ломовский. – Пермь: Изд-во ООО «Стиль-МГ» по

заказу ФГБУ «Центральное бюро информации Минприроды России», 2013. – С. 132-150. ISBN 978-5-8131-0120-5

2. Lomovsky, O. Mechanical Pretreatment / O. Lomovsky, A. Bychkov, I. Lomovsky // In: S. I. Mussatto (Ed.) Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery, Elsevier, 2016. – Pp. 23–55. ISBN: 9780128023235

3. Аширова, Н. Н. Разработка новых рецептур и технологий, оценка качества и пищевой ценности продукции из нетрадиционного сырья : монография / Н. Н. Аширова, Е. С. Бычкова, А. Л. Бычков, О. В. Дерюшева, С. М. Карпачева, О. И. Ломовский, И. О. Ломовский, И. В. Мацейчик, Л. Н. Рождественская. – Новосибирск: изд-во НГТУ, 2018. – 232 с. ISBN 978-5-7782-3787-2

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах Web of Science/Scopus, а также журналах, входящих в список ВАК:

1. Podgorbunskikh, E.M. The effect of thermomechanical pretreatment on the structure and properties of lignin-rich plant biomass / E. M. Podgorbunskikh, A. L. Bychkov, E. I. Ryabchikova, O. I. Lomovsky // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – P. 995.

2. Dome, K. Changes in the crystallinity degree of starch having different types of crystal structure after mechanical pretreatment / K. Dome, E. Podgorbunskikh, A. Bychkov, O. Lomovsky // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – P. 641.

3. Podgorbunskikh, E. M. Determination of surface accessibility of the cellulose substrate according to enzyme sorption / E. M. Podgorbunskikh, A. L. Bychkov, O. I. Lomovsky // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – N. 7. – # 1201.

4. Bychkov, A. Current achievements in the mechanically pretreated conversion of plant biomass / A. Bychkov, E. Podgorbunskikh, E. Bychkova, O. Lomovsky // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2019. – V. 116. – N. 5. – P. 1231-1244.

5. Gavrilova, K.V. Mechanically activated hydrolysis of plant-derived proteins in food industry / K. V. Gavrilova, A. L. Bychkov, E. S. Bychkova, Z. A. Akimenko, A. A. Chernonosov, Y. A. Kalambet, O. I. Lomovskii // *Food and Raw Materials*. – 2019. – V. 7. N. 2. – P. 255-263.

6. Skripkina, T. S. Changes in phytoplankton production after the introduction of heavy metals into ecosystem with subsequent cleaning by humic sorbent / T. S. Skripkina, A. L. Bychkov, B. S. Smolyakov, O. I. Lomovsky // *Water Resources*. – 2019. – V. 46. – N. 2. – P. 242-248.

7. Abdikerimova, G. B. The analysis of textural images on the basis of orthogonal transformations / G. B. Abdikerimova, F. A. Murzin, A. L. Bychkov, X. Wei, E. I. Ryabchikova, T. Ayazbayev // *Journal of Theoretical and Applied Information Technology*. – 2019. – V. 91. – N. 1. – P. 15-22.

8. Podgorbunskikh, E. M. Revisiting the thermal recrystallization of mechanically amorphized lignocellulose / E. M. Podgorbunskikh, A. L. Bychkov, N. V. Bulina, O. I. Lomovsky // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – V. 479. – N. 1. – # 012005.

9. Bychkov, A. L. Fractionation and hydrolysis of proteins of plant raw materials obtaining functional nutrition products / A. L. Bychkov, K. V. Gavrilova, E. S. Bychkova, Z. A. Akimenko, A. A. Chernonosov, Y. A. Kalambet, O. I. Lomovskii // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 479. – N. 1. – # 012001.

10. Bychkov, A. L. The role of mechanical action in the process of the thermomechanical isolation of lignin / A. L. Bychkov, E. M. Podgorbunskikh, E. I. Ryabchikova, O. I. Lomovsky // Cellulose. – 2018. – V. 25. – N. 1. – P. 1-5.

11. Skripkina, T. S. Mechanochemically oxidized brown coal and the effect of its application in polluted water / T. S. Skripkina, A. L. Bychkov, V. D. Tikhova, B. S. Smolyakov, O. I. Lomovsky // Environmental Technology and Innovation. – 2018. – V. 11. – P. 74-82.

12. Burdukov, A. P. The effective use of straw crops as feedstock for the complex processing into biofuel / A. P. Burdukov, O. I. Lomovsky, A. L. Bychkov, M. Yu. Chernetskiy, G. V. Chernova // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies. – 2018. – V.11. – N. 2. – P. 229-241.

13. Скрипкина, Т. С. Твердофазные механохимические реакции гуминовых кислот бурого угля с перкарбонатом натрия / Т. С. Скрипкина, А. Л. Бычков, В. Д. Тихова, О. И. Ломовский // Химия твердого топлива. – 2018. – № 6. – С. 16-20.

14. Подгорбунских, Е.М. Разупорядочение кристаллической структуры целлюлозы при механической активации / Е. М. Подгорбунских, Н. В. Булина, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский // Журнал структурной химии. – 2018. – Т. 59:1 – С. 204-211.

15. Abdikerimova, G. B. Software tools for cell walls segmentation in microphotography / G. B. Abdikerimova, F. A. Murzin, A. L. Bychkov, J. Tussupov, S. Khayrulin, W. Xinyu, E. I. Rybchikova // Journal of Theoretical and Applied Information Technology. – 2018. – V. 96. – N. 15. – P. 4783-4793.

16. Trofimova, E. G. Scaling of the mechanochemical process of production of silicon chelates / E. G. Trofimova, E. M. Podgorbunskikh, T. S. Skripkina, A. L. Bychkov, O. I. Lomovsky // Bulgarian Chemical Communications. – 2018. – V. 50. – N. K. – P. 45-48.

17. Подгорбунских, Е. М. Изменения структуры полимеров клеточной стенки при термомеханическом воздействии на высоколигнифицированное растительное сырьё / Е. М. Подгорбунских, Е. И. Рябчикова, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 473. – № 2. – С. 181-184.

18. Ушаков, Д. Е. Получение топливных брикетов из неиспользуемых материалов растительного происхождения / Д. Е. Ушаков, Д. В. Карелин, А. Л. Бычков, О. П. Коробейничев, А. Г. Шмаков // Химия твёрдого топлива. – 2017. – № 4. – С. 46-50.

19. Бычков, А. Л. Современные достижения в механоферментативной переработке растительного сырья / А. Л. Бычков, О. И. Ломовский // Химия растительного сырья. – 2017. – № 2. – С. 35-47.

20. Bychkov, A. Mechanochemical modification of the composition and structure of plant raw materials to control the combustion of alternative fuel / A. Bychkov, E. Podgorbunskikh, T. Skripkina, A. Burdukov, O. Lomovsky // MATEC Web of Conferences. – 2017. – V. 115. – P. 06003.

21. Bychkov, A. L. Prediction of higher heating values of plant biomass from ultimate analysis data / A. L. Bychkov, A. I. Denkin, V. D. Tikhova, O. I. Lomovsky // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – V. 130. – P. 1399-1405.

22. Подгорбунских, Е. М. Предобработка рисовой лузги в полупромышленной мельнице для последующего ферментативного гидролиза / Е. М. Подгорбунских, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский // Катализ в промышленности. – 2016. – № 2. – С. 57-61.

23. Подгорбунских, Е. М. Механическая активация ферментативного гидролиза высоколигнифицированного растительного сырья / Е. М. Подгорбунских, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24:2 – С. 269-275.

24. Бычков, А. Л. Механически активированный ферментативный гидролиз дрожжевой биомассы / А. Л. Бычков, Е. И. Рябчикова, К. Г. Королёв, Т. Ф. Ломовская, О. И. Ломовский // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16. – № 3. – С. 76-83.

25. Lomovsky, O. Mechanochemical production of lignin-containing powder fuels from biotechnology industry waste: A review / O. Lomovsky, A. Bychkov, I. Lomovsky, V. Logvinenko, A. Burdukov // Thermal Science. – 2015. – V. 19. – N. 1. – P. 219-229.

26. Бухтояров, В. А. Влияние лигноцеллюлозного субстрата на денатурацию ферментов при совместной механической активации / В. А. Бухтояров, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 4. – С. 948-951.

27. Бычков, А. Л. Стабилизация целлюлозолитических ферментов сорбцией на поверхности растительного сырья / А. Л. Бычков, В. А. Бухтояров, О. И. Ломовский // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 5. – С. 1189-1191.

28. Уразова, Т. С. Сорбционная ёмкость лигноцеллюлозных материалов по отношению к гуминовым кислотам / Т. С. Уразова, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 5. – С. 1183-1188.

29. Smolyakov, B. S. Humic-modified natural and synthetic carbon adsorbents for the removal of Cd(II) from aqueous solutions / B. S. Smolyakov, A. K. Sagidullin, A. L. Bychkov, I. O. Lomovsky, O. I. Lomovsky // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. – V. 3. – N. 3. – P. 1939-1946.

30. Уразова, Т. С. Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот бурого угля для получения сорбента тяжёлых металлов / Т. С. Уразова, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87: 5. – С. 664-668.
31. Bychkov, A. L. Mechanical pretreatment of corn straw in a centrifugal roller mill / A. L. Bychkov, V. A. Buchtoyarov, O. I. Lomovsky // Cellulose Chemistry and Technology. – 2014. – V. 48. – N. 5-6. – P. 545-551.
32. Бычков, А. Л. Расчёт теплоты сгорания лигноцеллюлозы на основании данных элементного анализа / А. Л. Бычков, А. И. Денькин, В. Д. Тихова, О. И. Ломовский // Химия растительного сырья. – 2014. – № 3. – С. 99-104.
33. Сагидуллин, А. К. Сорбция ионов кадмия из водных растворов на нанопористых модифицированных углеродных сорбентах / А. К. Сагидуллин, Б. С. Смоляков, Л. М. Левченко, А. А. Галицкий, А. Л. Бычков // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 12. – С. 1919-1924.
34. Bychkov, A.L. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material / A.L. Bychkov, E.I. Ryabchikova, K.G. Korolev, O.I. Lomovsky // Biomass and Bioenergy. – 2012. – V. 47. – P. 260-267.
35. Шаполова, Е. Г. Механическая активация процесса ферментативного осахаривания углеводов рисовой шелухи / Е. Г. Шаполова, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – №5. – С. 639-644.
36. Бычков, А. Л. Денатурация целлюлозолитических ферментов в присутствии воды / А. Л. Бычков, В. А. Бухтояров, О. И. Ломовский // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – № 19. – С. 479-483.
37. Бычков, А. Л. Изменения клеточной стенки при механической активации растительной и дрожжевой биомассы / А. Л. Бычков, К. Г. Королёв, Е. И. Рябчикова, О. И. Ломовский // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С. 49-56.
38. Бычков, А. Л. Влияние механической обработки на активность целлюлозолитического препарата / А. Л. Бычков, О. И. Ломовский // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – № 6. – С. 1051-1053.
39. Bychkov, A. L. Obtaining mannanoligosaccharide preparations by means of the mechanoenzymatic hydrolysis of yeast biomass / A. L. Bychkov, K. G. Korolev, O. I. Lomovsky // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2010. – V. 162. – P. 2008-2014.
40. Бычков, А. Л. Изменение супрамолекулярной структуры клеточной стенки *Saccharomyces cerevisiae* при механоферментативной обработке / А. Л. Бычков, Е. И. Рябчикова, К. Г. Королёв, О. И. Ломовский // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – № 5. – С. 479-486.

Патенты:

1. Пат. 2406516 С1 Российская Федерация, МПК А61К 36/064, А61Р 1/00. Профилактический антибактериальный препарат и способ его получения / О. И. Ломовский, К. Г. Королёв, А. Л. Бычков, С. Г. Колдыбаев; заявитель и патентообладатель ООО «Фитолокомотив». – № 2006122130/15; заявл. 09.06.2009; опубл. 20.12.2010, Бюл. № 35. – 13 с.
2. Пат. 2460771 С1 Российская Федерация, МПК С12N 1/12, А23К 1/00, А61К 8/00. Способ извлечения биологически активных веществ из биомассы одноклеточной водоросли рода *Chlorella* / С. С. Березин, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский; заявитель и патентообладатель С. С. Березин. – № 2011128468/10; заявл. 08.07.2011; опубл. 10.09.2012, Бюл. № 25. – 8 с.
3. Пат. № 2504384 Российская Федерация, МПК А61К 31/715, А61К 31/716, А61К 36/06. Способ получения водорастворимых фракций маннопротеинов и бета-глюкана / А. Л. Бычков, О. И. Ломовский; заявитель и патентообладатель ИХТТМ СО РАН. – № 2011146264/15; заявл. 14.11.2011; опубл. 20.01.2014, Бюл. № 2. – 12 с.
4. Пат. 2514408 С1 Российская Федерация, МПК С13К 1/02. Способ ферментативного осахаривания лигноцеллюлозных материалов / А. Л. Бычков, О. И. Ломовский; заявитель и правообладатель ИХТТМ СО РАН. – № 2012136770/13; заявл. 28.08.2012; опубл. 27.04.14, Бюл. № 12. – 10 с.
5. Пат. 2528747 С1 Российская Федерация, МПК А61К36/064, А61Р1/00, С12N1/16. Способ получения препарата для профилактики инфекций пищеварительного тракта у сельскохозяйственной птицы и препарат, полученный способом / А. Л. Бычков, О. И. Ломовский, М. А. Ефимов, Т. Ф. Ломовская; заявитель и патентообладатель ООО «Сиббиофарм». – № 2013124385/10; заявл. 27.05.2013; опубл. 20.09.2014, Бюл. № 26. – 10 с.
6. Пат. 2541800 С2 Российская Федерация, МПК В09В 5/00, В82В 3/00, С10В/ 53/02. Способ использования и утилизации соломы злаковых культур / А. П. Бурдуков, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский, В. И. Попов, Ю. С. Попов; заявитель и патентообладатель ИТ СО РАН. – № 2013132236/13; заявл. 11.07.2013; опубл. 20.02.2015, Бюл. № 5. – 11 с.
7. Пат. № 2629774 С1 Российская Федерация, МПК А23К10/04, А23К10/30, А23К50/75. Способ получения кормовой добавки и способ повышения продуктивности сельскохозяйственной птицы с её использованием / М. А. Леонова, В. Ю. Коптев, Н. А. Шкиль, И. С. Онищенко, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский; заявитель и патентообладатель 1. ИХТТМ СО РАН, 2. СФНЦА РАН. – № 2016121333; заявл. 30.06.2016, опубл. 04.09.2017, Бюл. № 25. – 11 с.
8. Пат. № 2639484 С1 Российская Федерация, МПК А61К 31/715, А61К 36/064, А61Р 1/00, С12N 9/28. Способ получения препарата для профилактики инфекций пищеварительного тракта у сельскохозяйственной птицы и препарат,

полученный способом / А. Л. Бычков, О. И. Ломовский; заявитель и патентообладатель ИХТТМ СО РАН. – № 2016139917; заявл. 10.10.2016; опубл. 21.12.2017, Бюл. № 36. – 15 с.

9. Пат. № 2623475 Российская Федерация, МПК C05F11/02. Способ получения гуминсодержащего порошкообразного продукта на основе бурого угля и продукт, полученный данным способом / Т. С. Скрипкина, А. Л. Бычков, О. И. Ломовский; заявитель и патентообладатель ИХТТМ СО РАН. – № 2016139851/13, заявл. 10.11.2016; опубл. 26.06.2017, Бюл. 18. – 11 с.

Список цитированной литературы

Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм – 3-е изд. – М.: Химия, 1971. – 364 с.

Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203-216.

Радциг, В. А. Механохимия полимеров глазами методом ЭПР (Обзор) / В. А. Радциг // Химическая физика. – 2004. – Т. 23. – № 10. – С. 70-109.

Симионеску, К. Механохимия высокомолекулярных соединений / К. Симионеску, К. Опереа: Пер. с румын. – Москва: Мир, 1970. – 360 с.

Akopova, T. A. Amphiphilic systems based on polysaccharides produced by solid-phase synthesis - A review / T. A. Akopova, T. S. Demina, A. N. Zelenetskii // Fibre Chemistry. – 2012. – V. 44. – N. 4. – P. 217-220.

Ballantyne, G.R. Benchmarking comminution energy consumption for the processing of copper and gold ores / G.R. Ballantyne, M.S. Powell // Minerals Engineering. – 2014 – V. 65. P. 109-114.

Corbett, D. B. Effect of mechanical refining energy on the enzymatic digestibility of lignocellulosic biomass / D. B. Corbett, R. Venditti, H. Jameel, S. Park // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2018. – V. 57. – N. 43. – P. 14648-14655.

Dabral, S. Mechanochemical lignin-mediated strecker reaction / S. Dabral, M. Turberg, A. Wanninger, C. Bolm, J. G. Hernandez // Molecules. – 2017. – V. 22. – N. 1. – P. 146-156.

Halasz, I. Quantitative in situ and real-time monitoring of mechanochemical reactions / I. Halasz, T. Friscic, S. A. J. Kimber, K. Uzarevic, A. Puskaric, C. Mottillo, P. Julien, V. Strukil, V. Honkimaki, R. E. Dinnebier // Faraday Discussions. – 2014. – V. 170. – P. 203-221.

Hall, M. Cellulose crystallinity – a key predictor of the enzymatic hydrolysis rate / M. Hall, P. Bansal, J. H. Lee, M. J. Realff, A. S. Bommarius // FEBS Journal. – 2010. – V. 277. – P. 1571-1582.

Hilgert, J. Mechanocatalytic depolymerization of cellulose combined with hydrogenolysis as a highly efficient pathway to sugar alcohols / J. Hilgert, N. Meine, R. Rinaldi, F. Schuth // Energy and Environmental Science. – 2013. – V. 6. – P. 92-96.

Julien, P. A. The effect of milling frequency on a mechanochemical organic reaction monitored by in situ Raman spectroscopy / P. A. Julien, I. Malvestiti, T. Friscic // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – V. 13. – P. 2160-2168.

Kokko, L. Comparing the energy required for fine grinding torrefied and fast heat treated pine / L. Kokko, H. Tolvanen, K. Hamalainen, R. Raiko // *Biomass and Bioenergy*. – 2012. – V. 42. – P. 219-223.

Kuznetsov, B. N. The Raman Spectroscopy, XRD, SEM, and AFM Study of Arabinogalactan Sulfates Obtained Using Sulfamic Acid / B. N. Kuznetsov, N. Yu. Vasilyeva, A. V. Levdansky, A. A. Karacharov, A. S. Krylov, E. V. Mazurova, G. N. Bondarenko, V. A. Levdansky, A. S. Kazachenko // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. – 2017. – V. 43. – N. 7. – P. 722-726.

Michalchuk, A. A. L. Ball-free mechanochemistry: in situ real-time monitoring of pharmaceutical co-crystal formation by resonant acoustic mixing / A. A. L. Michalchuk, K. S. Hope, S. R. Kennedy, M. V. Blanco, E. V. Boldyreva, C. R. Pulham // *Chemical Communications*. – 2018. – V. 54. – P. 4033-4036.

Prut, E. V. Transformation of polymers under the action of mechanical forces / E. V. Prut // *Polymer Science, Series D*. – 2009. – V. 2. – N. 1. – P. 1-7.

Schmidt, S.W. Mechanically induced silyl ester cleavage under acidic conditions investigated by AFM-based single-molecule force spectroscopy in the force-ramp mode / S. W. Schmidt, M. F. Pill, A. Kersch, H. Clausen-Schaumann, M. K. Beyer // *Faraday Discussions*. – 2014. – V. 170. – N. 1. – P. 357-367.

Silva, G. G. D. Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw / G. G. D. Silva, M. Couturier, J. G. Berrin, A. Buleon, X. Rouau // *Bioresource Technology*. – 2012. – V. 103. – N. 1. – P. 192-200.

Spence K. L. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods / K. L. Spence, R. A. Venditti, O. J. Rojas, Y. Habibi, J. J. Pawlak // *Cellulose*. – 2011. – V. 18. – N. 4. – P. 1097-1111.

Tyunk'in, I. V. The effect of orientation on the mechanism of deformation of polymers / I.V. Tyunkin, S. L. Bazhenov, A. V. Efimov, A. S. Kechekyan, S. A. Timan // *Polymer Science, Series A*. – 2011. – V. 53 – N. 8. – P. 715-726.

Yeh, A. I. Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose / A. I. Yeh, Y. C. Huang, S. H. Chen // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – V. 79. – N. 1. – P. 192-199.

Zhai, Q. Ultrafine grinding of poplar biomass: effect of particle morphology on the liquefaction of biomass for methyl glycosides and phenolics / Q. Zhai, F. Li, F. Wang, J. Feng, J. Jiang, J. Xu // *Cellulose*. – 2019. – V. 26. – N. 6. – P. 3685-3701.

Zhu, J. Y. Specific surface to evaluate the efficiencies of milling and pretreatment of wood for enzymatic saccharification / J. Y. Zhu, G. S. Wang, X. J. Pan, R. Gleisner // *Chemical Engineering Science*. – 2009. – V. 64. – N. 3. – P. 474-485.

Благодарности

Выражаю благодарность моим коллегам, принимавшим участие в данной работе на различных её этапах, а также давших ценные советы по её представлению:

- сотрудникам ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, д.х.н. Ломовскому О.И., д.х.н. Юхину Ю.М., к.х.н. Королёву К.Г., к.х.н. Политову А.А., к.х.н. Ломовскому И.О., к.х.н. Трофимовой Е.Г., к.х.н. Подгорбунских Е.М., к.х.н. Скрипкиной Т.С., к.х.н. Михайленко М.А., к.х.н. Герасимову К.Б., к.ф.-м.н. Булиной Н.В., к.т.н. Жданку А.А., к.х.н. Улихину А.С., вед. инж. Бухтоярову В.А., вед. инж. Абрамову С.Ю., Нестеровой Г.Н., Березину В.И., Дикаеву Р.А., Деменковой Л.И.

- сотрудникам ИХБФМ СО РАН, Новосибирск, д.б.н. Рябчиковой Е.И., к.б.н. Григорьевой А.Е., ст. лаб. Тупицыной А.В.

- сотрудникам ООО ПО «Сиббиофарм», в особенности заместителю генерального директора по развитию и инновациям Ломовской Т.Ф.

- сотрудникам ИЭВСиДВ, Новосибирск, д.в.н. Шкилю Н.А., к.в.н. Коптеву В.Ю., к.в.н. Титовой М.А.

- сотрудникам ИТ СО РАН, Новосибирск, д.т.н. Бурдукову А.П., д.т.н. Попову В.И., к.т.н. Черновой Г.В.

- сотрудникам НИОХ СО РАН, Новосибирск д.х.н. Тиховой В.Д. и Дерябиной Ю.М.

- сотрудникам ИНХ СО РАН, Новосибирск, д.х.н. Шуваевой О.В., д.х.н. Смолякову Б.С., к.х.н. Сагидуллину А.К.

- сотрудникам Новосибирского государственного технического университета, Новосибирск, к.т.н. Бычковой Е.С., к.э.н. Рождественской Л.Н.