

УДК 630*867.5 / 663.4

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ В БИОТЕХНОЛОГИИ

Т.М. Панова, Е.В. Евдокимова, Г.И. Мальцев

Описана история возникновения АУ и ДОУ. Рассмотрена микроструктура углеродного материала на основе древесины. Показано применение углеродных нанопористых материалов на основе березовой или осиновой древесины в биотехнологических процессах таких, как виноделие и производство пива.

Ключевые слова: пиролиз, активация, нанопористые углеродные материалы.

Введение

Наша цивилизация зародилась одновременно с производством древесного угля (бронзовый век, 3 тысячи лет до нашей эры), поскольку первые металлы выплавлены на древесном угле. Затем (1 тысяча лет до нашей эры) бронзовый век сменился железным веком.

Первой технологией пиролиза было углежжение, при котором образующаяся в процессе пиролиза парогазовая смесь выбрасывалась в атмосферу без какой-либо обработки, а единственным товарным продуктом являлся древесный уголь.

В начале 20-го века была разработана технология активации древесного угля, продукт которой – активный уголь (АУ) сразу нашел несколько направлений применения. В 30-х годах была синтезирован еще один материал на основе древесного угля – окисленный уголь (ДОУ). В настоящее время АУ организовано во многих странах и годовой объем производства в мире превысил 2 млн тонн.

В 21 веке сырьевая база для производства древесного угля в России резко расширилась. Если ранее практически единственным сырьем была распиленная и расколотая березовая древесина, то в настоящее время разработаны и применяются технологии переработки разных пород низкокачественной древесины [1,2,3]. В частности, с нашим участием разработана технология производства углеродных материалов на основе осиновой древесины различного качества, включая получение углеродных сорбентов и исследование их свойств [4,5,6].

Одним из древнейших биотехнологических процессов является виноделие и производство пива, которое берет начало с эпохи неолита, т.е. за 8 тысяч лет до нашей эры.

В воде для пивоварения по разным причинам лимитируется содержание некоторых анионов и катионов. Наличие магния в воде нежелательно, т.к. это придает пиву неприятный привкус и снижает пеностойкость. Избыточное содержание в воде железа придает пиву чернильный оттенок, образуются летучие газы, придающие пиву неприятный запах. Силикаты снижают скорость брожения, ухудшают вкус пива, повышенное содержание нитратов указывает на загрязнение воды продуктами гниения. При этом замедляется процесс брожения.

Методы и материалы

Активация исходного угля проводилась в предварительно нагретой муфельной печи, внутри которой вращалась Z-образная вставка [7] с навеской исходного березового угля. Вода через насос-дозатор подавалась в пароперегреватель, перегретый пар поступал во вставку на активацию. Удельный расход пара составлял 1,3 кг/кг угля, температура процесса активации поддерживалась на уровне 820°C.

Для получения окисленного угля реторта с навеской активного угля помещалась в муфельную печь, нагретую до температуры около 250°C. Воздух предварительно пропускали через барботажную емкость с водой, а затем он поступал на окисление. Удельный часовой расход воздуха составлял 0,55 л/г угля. Продолжительность процесса окисления составляла 24 часа.

Содержание полифенолов в пивном сусле определялось с применением реактива Фолина – Чокальтеу. Содержание высокомолекулярных белковых компонентов в пивном сусле оценивали по таниновому показателю. Смесь колориметрировали при 560 нм и определяли оптическую плотность смеси. Содержание высокомолекулярной фракции белков в сусле по Лундину (мг/100 см³) рассчитывали по формуле:

$$A=1,63+36,23D,$$

где: А - содержание высокомолекулярной фракции белков сусла, D – оптическая плотность раствора.

Результаты

На одном из пивзаводов Свердловской области проведены испытания установки для воды до требований ТИ 10-5031536-79-90 к воде для пива и безалкогольных напитков.

Очистка осуществлялась путём пропускания воды через фильтры, заполненные АУ и ДОУ. Полученные данные показывают, что такая обработка воды позволяет существенно снизить содержание ионов кальция и магния, а содержание железа снизить на 80...90 %.

Наиболее активным по извлечению катионов оказался ДОУ, по извлечению анионов – АУ, что соответствует их поверхностным функциональным группам. В опытах наблюдалось снижение содержания ионов марганца, что положительно влияет на качество воды и продуктов брожения. АУ сорбирует катионы, находящиеся в основном в коллоидной форме. Пропускание исходной воды через колонки с АУ и ДОУ позволяет на выходе получить воду, соответствующую нормативному уровню [8,9,10]. Такая очистка подавляет образование в дальнейшем металл-белковых помутнений в сусле и пиве и благоприятно влияет на протекание процессов ферментации.

Давно известно использование угля БАУ (активный березовый дробленый уголь) для очистки сортировки на ликеро-водочных заводах. Еще одно направление применения АУ в биотехнологии – очистка пивного сусла. В пивном сусле и в самом пиве примесь полифенолов является нежелательной. С одной стороны, они являются причиной коллоидного помутнения пива, т.е. снижают его качество и увеличивают возврат пива из системы торговли. С другой стороны, полифенолы снижают скорость процесса брожения сусла и пива.

На рисунке представлена микрофотограмма фрагмента поверхности АУ на основе древесины, из которой видно, что по структуре он является нанопористым материалом, в котором имеются все типы пор. Следовательно, он может поглощать вещества в широком диапазоне молекулярных масс.

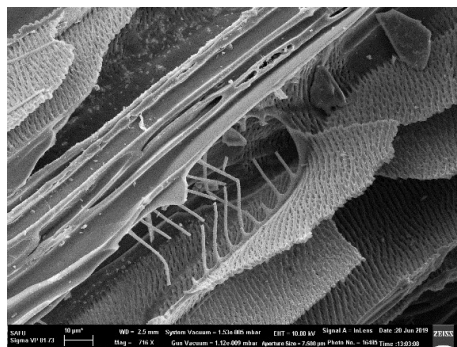


Рис.1. Микроструктура углеродного материала на основе древесины

Это обстоятельство, по нашему мнению, создаёт хорошую перспективу для промышленного использования углеродных нанопористых материалов, особенно в тех случаях, когда исходная смесь содержит как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные компоненты. Учитывая, что модификация поверхности древесного угля может усиливать как анионообменные, так и катионообменные свойства поверхности, применение модифицированного древесного угля имеет практическую ценность и перспективу развития [11,12,13].

Нами поставлен эксперимент, где в качестве независимых переменных приняты: X1 – дозировка угля, % от сусла; X2 – продолжительность обработки сусла углем, мин. Основной уровень и интервалы варьирования факторов указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Интервалы варьирования факторов

Обозначение	Факторы	Основной уровень	Интервал варьирования	Верхний уровень	Нижний уровень
X ₁	Дозировка угля, % к массе сусла	0,15	0,05	0,2	0,1
X ₂	Продолжительность обработки, мин	20	15	35	5

Параметры оптимизации процесса обработки пивного сусла: Y_1 – степень извлечения полифенолов, % от исходной концентрации; Y_2 – степень извлечения белков.

В таблице 2 представлена матрица планирования эксперимента.

Таблица 2 – Матрица планирования эксперимента в кодированном виде

№ опыта	X_1	X_2	Y_1	Y_2
1	-	-	22,27	44,09
2	+	-	29,01	40,06
3	-	+	27,23	54,70
4	+	+	36,00	5,48

В результате обработки данных и проверки уравнений на адекватность по Фишеру получены следующие математические модели в кодированном виде:

$$Y_1 = 28,63 + 3,88 X_1 + 2,99 X_2 + 0,5 X_1 X_2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 36,1 - 13,3 X_1 - 5,99 X_2 - 11,3 X_1 X_2 \quad (2)$$

Анализ уравнения (1) показывает, что на степень извлечения полифенолов положительное влияние оказывают оба фактора, но в большей степени влияет дозировка внесения активного угля марки ОУ-А.

Что касается степени извлечения высокомолекулярной фракции белков (2), то характер влияния изученных факторов неоднозначен.

При нижних значениях факторов (при $X_1 = -1$ и $X_2 = -1$) степень извлечения белков составляет 40...45%, что показывает способность активного угля марки ОУ-А сорбировать высокомолекулярные фракции белков. При $X_1 = -1$ и $X_2 = +1$ или $X_1 = +1$ и $X_2 = -1$ высокая степень извлечения (более 40%) сохраняется. Однако, при одновременном увеличении X_1 и X_2 интенсивность извлечения белков начинает снижаться. По нашему мнению, данное явление можно объяснить тем, что активные угли способны не только сорбировать белки, но и изменять их структуру, в частности степень полимеризации. Высокие дозировки угля и длительность обработки способствуют коагуляции более низкомолекулярных фракций белков. Эксперимент показал, что для достижения необходимой степени извлечения белков из пивного сусла (35...40%) не следует применять высокие значения факторов X_1 и X_2 .

Заключение

Наши исследования показали, что при добавке в сусло АУ марки ОУ-А (порошковый активный уголь) в дозировке 0,2% от сусла извлекается 33% имеющихся в нём полифенолов. Необходимо иметь в виду, что полное освобождение пива от полифенолов нежелательно, т.к. они участвуют в формировании вкуса готового продукта.

Таким образом, в биотехнологии уже сейчас имеется как минимум три варианта применения углеродных нанопористых материалов на основе березовой или осиновой древесины. Это доочистка воды производства пива и безалкогольных напитков, очистка сортировки в производстве водки и обработка пивного сусла с целью повышения его доброкачественности. Мы полагаем, что в ближайшем будущем сфера их применения их расширится именно вследствие их нанопористой структуры.

Литература

1. Юрьев Ю.Л., Орлов В.П., Панюта С.А., Штеба Т.В. Проблемы аппаратного оформления процессов переработки измельченной древесины в активные угли // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2000. №5-6. С.52.
2. Юрьев Ю.Л. Тенденции развития технологии пиролиза древесины // Леса России и хозяйство в них. 2016. №3 (58). С. 58-63.
3. Юрьев Ю.Л., Гиндулин И.К., Дроздова Н.А. Варианты переработки низкосортной древесины на древесные материалы // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2017. №5 (359). С.139-149.
4. Дроздова Н.А., Юрьев Ю.Л. Активация березового и осинового угля // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т.15. №13. С.147-148.

5. Евдокимова Е.В. Некоторые особенности получения активного осинового угля // Леса России и хозяйство в них. 2017. №4 (63). С.67-72.
6. Евдокимова У.В., Панова Т.М., Юрьев Ю.Л. Особенности структуры и свойств активных углей, полученных из осиновой древесины // Деревообрабатывающая промышленность. 2020. №2. С.87-92.
7. Способ активации карбонизованных материалов: пат. № 2051097 РФ. заявл.92008212/02, 25.11.1992; опубл. 27.12.1995.
8. Юрьев Ю.Л., Дроздова Н.А., Панова Т.М. Доочистка артезианской воды с применением модифицированных древесных углей // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т.16. №19. С.85-86.
9. Устройство для подготовки воды: пат. №96367 РФ. заявл.2010107111/22, 26.02.2010; опубл.27.07.2010.
10. Юрьев Ю.Л. Получение и использование березового активного угля для доочистки питьевой воды // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2020. №3 (375). С.169-175.
11. Юрьев Ю.Л., Панова Т.М., Дроздова Н.А. Применение модифицированных древесных углей для улучшения солевого состава воды в пивоварении // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2010. №1. С.134-138.
12. Юрьев Ю.Л., Панова Т.М., Дроздова Н.А., Тропина К.Ю. Исследование возможности применения древесного угля для стабилизации пива // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2010. №5. С.120-124.
13. Евдокимова Е.В., Панова Т.М., Юрьев Ю.Л. Влияние активного угля на степень извлечения полифенолов из пивного сусла // Вестник технологического университета. 2017. Т.20. № 6. С. 124-126.

©Панова Т.М. – канд. техн. наук, заведующая кафедрой химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО «УГЛТУ»), e-mail ptm55@yandex.ru; Евдокимова Е.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов, ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail yevdokimovaeaterina@gmail.com; Мальцев Г.И. – д-р техн. наук, доцент кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail mgi@elem.ru.

UDK 630*867.5 / 663.4

APPLICATION OF WOOD PYROLYSIS PRODUCTS IN BIOTECHNOLOGY

T.M. Panova, E.V. Evdokimova, G.I. Maltsev

The origin of charcoal and oxidized charcoal is described. The microstructure of a carbon material based on wood is considered. The use of carbon nanoporous materials based on birch or aspen wood in biotechnological processes such as winemaking and beer production is shown.

Keywords: pyrolysis, activation, nanoporous carbon materials.

References

1. Yuryev Yu.L., Orlov V.P., Panyuta S.A., Shteba T.V. Problems of hardware design of the processes of processing crushed wood into active coals. Izvestia of higher educational institutions. Forest magazine. 2000. No. 5-6. P.52.
2. Yuryev Yu.L. Trends in the development of wood pyrolysis technology // Forests of Russia and the economy in them. 2016. No. 3 (58). pp. 58-63.
3. Yuryev Yu.L., Gindulin I.K., Drozdova N.A. Options for processing low-grade wood into wood materials. Izvestia of higher educational institutions. Forest magazine. 2017. No. 5 (359). pp.139-149.
4. Drozdova N.A., Yuriev Yu.L. Activation of birch and aspen coal // Bulletin of the Kazan Technological University. 2012. V.15. No. 13. pp.147-148.
5. Evdokimova E.V. Some features of obtaining active aspen coal // Forests of Russia and the economy in them. 2017. No. 4 (63). pp.67-72.

6. Evdokimova U.V., Panova T.M., Yuriev Yu.L. Features of the structure and properties of activated carbons obtained from aspen wood // Woodworking industry. 2020. №2. S.87-92.
7. Method of activation of carbonized materials: Pat. No. 2051097 RF. application 92008212/02, 11/25/1992; publ. 12/27/1995.
8. Yuryev Yu.L., Drozdova N.A., Panova T.M. Post-treatment of artesian water using modified charcoal // Bulletin of the Kazan Technological University. 2013. V.16. No. 19. S.85-86.
9. Device for water treatment: Pat. No. 96367 RF. application 2010107111/22, 02/26/20 10; publ.27.07.2010.
10. Yuryev Yu.L. Obtaining and using birch active coal for post-treatment of drinking water. Izvestia of higher educational institutions. Forest magazine. 2020. No. 3 (375). pp.169-175.
11. Yuryev Yu.L., Panova T.M., Drozdova N.A. The use of modified charcoal to improve the salt composition of water in brewing. Forest magazine. 2010. №1. pp.134-138.
12. Yuryev Yu.L., Panova T.M., Drozdova N.A., Tropina K.Yu. Investigation of the possibility of using charcoal to stabilize beer. Izvestia of higher educational institutions. Forest magazine. 2010. No. 5. pp.120-124.
13. Evdokimova E.V., Panova T.M., Yuriev Yu.L. Influence of activated carbon on the degree of extraction of polyphenols from beer wort. Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. 2017. V.20. No. 6. S. 124-126.

©**Panova T.M.** – PhD in Engineering sciences, Head of the Department of Chemical Technology of Wood, Biotechnology and Nanomaterials, Ural State Forest Engineering University (USFEU), e-mail ptm55@yandex.ru; **Evdokimova E.V.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Wood, Biotechnology and Nanomaterials, USFEU, e-mail yevdokimovaekaterina@gmail.com; **Maltsev G.I.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Chemical Technology of Wood, Biotechnology and Nanomaterials, USFEU e-mail mgi@elem.ru

УДК 678.031:54-112

ОБЗОР МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЕТУЛИНА ИЗ КОРЫ БЕРЕЗЫ

В.В. Губернаторов, Л.Р. Назипова, Д.А. Ахметова, А.А. Попов

Актуальность данной работы обусловлена активным развитием научных исследований в области изучения полезных свойств и микроэлементного состава биологически активных веществ, содержащихся в растительном сырье. В статье были рассмотрены свойства бетулина, сферы его применения в различных областях промышленности и различные методы извлечения из коры березы. Проведенный обзор показал, что существуют разнообразные подходы к способам извлечения бетулина, такие как экстракция различными растворителями, как полярными, так и не полярными, гидролиз с добавлением щелочи, взрывной автогидролиз с добавлением алифатических спиртов, экстракция в СВЧ-поле и др. Дальнейшие научные исследования должны быть направлены на модернизацию существующих и разработку новых экстракционных методов для снижения энергозатрат, увеличения степени чистоты бетулина и повышения эффективности процесса экстракции.

Ключевые слова: кора березы, бетулин, экстракция, методы, растворители.

Введение

На крупных целлюлозно-бумажных предприятиях и деревообрабатывающих производствах в результате окорки березовой древесины ежегодно скапливается до 300 тыс. м³ коры. Вопрос использования такого значительного количества березовой коры превращается в актуальную и серьезную проблему. Ее сжигают или вывозят в отвалы, в то время как кора – сильнейший природный антисептик и биостимулятор. Кора содержит до 50% экстрактивных веществ, что представляет немалый потенциальный интерес для химической переработки с целью получения новых продуктов и биологически активных веществ. В Республике Татарстан на данный момент не осуществляется переработка коры березы. Однако, такое крупное предприятие как Поволжский фанерно-мебельный комбинат (ПФМК), активно используют древесину березы в производстве фанеры, мебельных деталей и