

УДК: 662.7+774.8

## Оптимизация термических и биохимических методов утилизации отходов экстракционной переработки березовой коры\*

Б. Н. КУЗНЕЦОВ<sup>1</sup>, Т. В. РЯЗАНОВА<sup>1,2</sup>, М. Л. ЩИПКО<sup>1</sup>, С. А. КУЗНЕЦОВА<sup>1</sup>, Е. В. ВЕПРИКОВА<sup>1</sup>, Н. А. ЧУПРОВА<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: inm@icct.ru

<sup>2</sup>Сибирский государственный технологический университет,  
проспект Мира, 82, Красноярск 660049 (Россия)

(Поступила 28.05.2004)

### Аннотация

Изучены различные методы утилизации отходов переработки березовой коры с получением энергии, углеродных сорбентов, биопрепаратов и гуминовых веществ. Расчетным путем определены оптимальные способы сжигания твердых остатков экстракционной переработки березовой коры, различающихся по содержанию влаги и золы. Освобождение части пор луба березовой коры в процессе извлечения экстрактивных веществ способствует формированию развитой пористой структуры после его карбонизации и последующей активации. Полученные сорбенты по своим характеристикам соответствуют промышленным порошковым сорбентам, которые производятся из качественной древесины. Осуществлен подбор условий культивирования грибов рода *Trichoderma* на лубе березовой коры, обеспечивающих получение биопрепаратов при питании аммонийным азотом и гумусовых веществ при использовании нитратного азота.

### ВВЕДЕНИЕ

Отходы древесной биомассы, образующиеся в огромных количествах при заготовке и переработке древесины, традиционно рассматриваются в качестве возобновляемого энергетического сырья [1, 2]. Наряду с созданием эффективных устройств для прямого сжигания древесных отходов (например, топков с псевдоожиженным слоем) разрабатываются технологии их пиролиза и газификации в жидкие и газообразные топлива [3–5]. С помощью процессов пиролиза древесных отходов получают также углеродные материалы, которые затем могут перерабатываться в углеродные сорбенты [6–8].

Альтернативное направление утилизации лигноцеллюлозных отходов – это их биотех-

нологическая переработка в биогаз, гумусовые вещества и биопрепараты [9–11].

В последние годы разрабатываются комбинированные технологии утилизации лигноцеллюлозных отходов, основанные на интеграции экстракционных, химических и термических процессов [12, 13]. Применение этих технологий позволяет полностью использовать химический и энергетический потенциалы растительной биомассы путем расширения ассортимента производимой продукции [14].

Крупнотоннажным отходом переработки древесины является древесная кора, объем которой составляет от 10 до 15 % объема древесного ствола [15]. Древесная кора с высоким содержанием таннидов (дуб, ива, лиственница и др.) подвергается экстракционной переработке с получением дубильных веществ. Основная часть отходов древесной коры с невысоким содержанием дубильных веществ вывозится в отвалы или сжигается.

\*Материалы X Семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов «Наука и технология наноструктурированных материалов», Новосибирск, 2–6 июня 2003 г.

К малоиспользуемым видам коры относится кора березы, значительные отходы которой образуются при переработке древесины березы на предприятиях деревообработки, производства фанеры и древесного угля. Береза относится к числу основных лесобразующих пород России [16]. В последнее время резко возрос интерес к использованию содержащихся в березовой коре биологически активных тритерпеновых соединений. Во внешней части березовой коры (бересте) содержится до 25–30 мас. % бетулина [17], во внутренней части (лубе) – до 10–11 мас. % таннидов [18], экстракцией которых можно получить дубильные вещества и антоцианидиновые красители.

Большинство разрабатываемых процессов экстракционного получения ценных веществ из березовой коры включает стадию отделения бересты от луба. Значительные ресурсы луба березовой коры образуются также при заготовке бересты для производства берестяных изделий и дегтя.

Цель настоящей работы – изучение целесообразных путей утилизации луба березовой коры и твердых остатков его экстракционной переработки с получением энергии, углеродных сорбентов, биопрепаратов и гумусовых веществ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали луб коры березы повислой (фракция менее 1.5 мм) и твердые остатки его экстракционной переработки. Изученные образцы отличались по степени извлечения экстрактивных веществ. Химический состав исходного луба, % от массы абсолютно сухого вещества: сумма полисахаридов 49.1 (из них легкогидролизующих – 26.3, трудногидролизующих – 22.8), лигниновых веществ 34.8, экстрагируемых водой – 13.7, минеральных – 3.4. Твердый остаток водно-спирто-щелочной экстракции луба, используемой для извлечения дубильных веществ, имел следующий химический состав, % от массы а. с. в.: сумма полисахаридов 37.9 (из них легкогидролизующих – 17.9, трудногидролизующих – 20.0), лигниновых веществ 20.2, экстрагируемых водой – 1.5, минеральных – 2.4.

Исследование химического состава луба до и после экстракции, а также после биопереработки проводили по общепринятым методикам [19]. Для определения легкогидролизующих полисахаридов применяли обработку луба 2 %-й соляной кислотой при 100 °С. Трудногидролизующие полисахариды определяли с использованием обработки луба, из которого удалены легкогидролизующие полисахариды (80 %-й серной кислотой при 20–25 °С), с последующим разбавлением раствора олигосахаридов и кипячением в течение 3 ч. Для количественного определения лигнина углеводная часть луба удалялась путем гидролиза 72 %-й серной кислотой. Гуминовые вещества определяли путем их извлечения 2 %-м раствором NaOH в течение 1 ч при комнатной температуре. Количество минеральных веществ (зольность) определяли методом сжигания.

Расчеты энергетического потенциала утилизации отходов экстракционной переработки березовой коры проводились с учетом данных технического и элементного анализов сырья. В соответствии с общепринятой методикой [20] определялась низшая теплота сгорания отходов коры.

Сопоставлены различные варианты ожижения отходов коры: по технологии “Техэнергохимпрома” (г. Бердск); в циклонной топке на основе технологий “Сибтехэнерго” (Новосибирск) и “Бийскэнергомаша” (Барнаул); в многоступенчатой топке по технологии фирмы NESА (Бельгия); в топке с кипящим слоем по технологии Segher (Бельгия); в циклонной топке по технологии фирмы Steinmuller (Германия); совместное сжигание с пылевидным углем на ТЭЦ.

Эксперименты по получению углеродных сорбентов из исходной коры и остатка коры после экстракции проводили на укрупненной лабораторной установке, моделирующей термические режимы промышленного аппарата для совмещенного процесса пиролиза-активации. Основной реактор установки изготовлен из нержавеющей стали, внутренний диаметр реактора 43 мм, высота 500 мм. Температура в реакторе регулировалась с помощью прибора РИФ. Расход газов, подаваемых в реактор, задавался с помощью ротаметров, а перегретого пара –

насосом-дозатором. Давление в реакторе составляло около 1 атм.

Образцы активированного угля получали следующим образом. Реактор с загруженным образцом нагревали в токе азота со скоростью  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  до температуры  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. Далее повышали температуру в реакторе до температуры активации ( $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и начинали подачу активирующего газа. В качестве активирующего агента применяли газовую смесь из водяного пара, азота и кислорода, моделирующую состав дымовых газов. После окончания опыта активированный уголь выгружали и взвешивали. Основной параметр активации – величину обгара – рассчитывали, принимая массу угля-сырца за 100 %. Технические характеристики углей определяли по стандартным методикам [21].

Для биоконверсии луба и его послеэкстракционного остатка выбран аборигенный *Trichoderma asperellum* штамм МТ-97 (ВКПМ F-765) sect. *Trichoderma*, проявляющий антагонистические свойства в отношении различных возбудителей фузаризов хвойных деревьев в лесопитомниках Сибири [22].

Субстрат инокулировали мицелиальной суспензией грибов из расчета  $1 \cdot 10^6$  спор/г а.с.с. Мицелий выращивали на среде Чапека, качественный состав минеральных солей которой ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) является стандартным для мицелиальных грибов. Дополнительно вводили нитратный азот в виде  $\text{NaNO}_3$  или аммонийный в виде  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в количестве 3 % от массы субстрата. Культивирование проводили в термостате при температуре  $(27 \pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

О скорости роста грибов судили по количеству образующихся конидиеспор грибов, которые подсчитывали под микроскопом. Наряду с этим фиксировали уменьшение массы субстрата с ростом продолжительности культивирования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Термическая утилизация отходов березовой коры

Изученные отходы экстракционной переработки березовой коры сопоставимы по теп-

лоте сгорания с бурными канско-ачинскими углями. Согласно расчетным данным, энергетический потенциал твердых остатков экстракционной переработки луба березовой коры составляет около  $(8 \pm 1.5) \cdot 10^9$  Дж/т (в расчете на сухую массу). Однако физические свойства коры существенно отличаются от свойств ископаемого угля, что создает технические проблемы при ее сжигании в традиционных топках. Отходы коры характеризуются малой плотностью и плохой сыпучестью, что осложняет их транспортировку и дозирование. Из-за низкой плотности частиц коры их преждевременный вынос из топки при сжигании увеличивается, что снижает КПД котла и увеличивает запыленность дымовых газов.

При соблюдении условий стабильной транспортировки и дозирования коры основными факторами, определяющими выбор способа энергетического использования отходов коры, являются содержание влаги и золы.

Для сопоставления различных методов утилизации отходов коры расчетным путем получены зависимости основных теплотехнических характеристик этих материалов от их состава. Важнейшей характеристикой при определении пригодности топлива для использования в различных устройствах является адиабатическая температура горения – теоретическая температура, которая может быть достигнута при сжигании данного вида топлива в стехиометрическом количестве воздуха при отсутствии тепло- и массообменных процессов с окружающей средой.

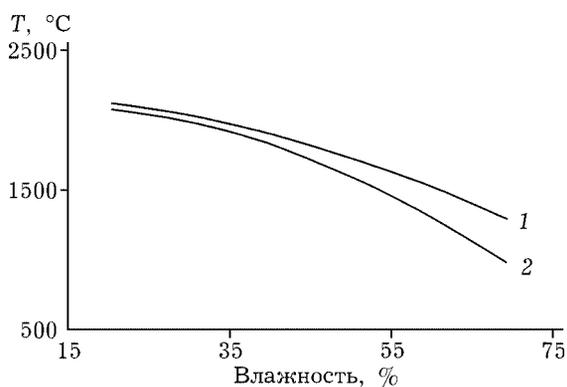


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры горения твердых остатков экстракции луба березовой коры от их влажности и зольности (в расчете на сухую массу): 1 – содержание золы 10 % ( $R_2 = 0.9994$ ), 2 – содержание золы 20 % ( $R_2 = 0.9995$ ).

На рис. 1 представлен один из примеров полученных зависимостей. На основании выполненных расчетов могут быть даны рекомендации по выбору оптимальных способов сжигания различающихся по составу твердых остатков экстракционной переработки березовой коры. При содержании в остатках коры золы менее 20 % и влаги не более 35 % в расчете на сухую массу они могут использоваться в качестве альтернативного угля топлива в большинстве серийно изготавливаемых топочных устройств.

При влажности более 35 % остатки коры могут сжигаться в котлах с кипящим слоем или в смеси с более качественным топливом. Однако для достижения приемлемого уровня обеспеченности топливом одного малогабаритного котла мощностью всего 5 МВт потребуется не менее 10 тыс. т коры в год. При объемах экстракционного производства, дающего менее 10 тыс. т отходов коры в год, экономически наиболее целесообразный способ их энергетического использования – это совместное сжигание с углем на действующих ТЭС и ТЭЦ.

Экономическая целесообразность переработки отходов древесной коры в углеродные сорбенты (активные угли) определяется возрастающими масштабами их использования и достаточно высокой стоимостью. При существующих ценах на качественные углеродные сорбенты экономическая эффективность их производства в расчете на тонну перерабатываемой коры значительно больше, чем при использовании коры в качестве топлива. Однако примеры коммерческого освоения подобных разработок весьма немногочисленны. Проблема заключается в необходимости создания специальных установок для термоактивации отходов коры, в то время как при их энергетическом использовании капитальные затраты не требуются или они сравнительно невелики.

Традиционные технологии получения активных углей включают стадию карбонизации древесного сырья в уголь-сырец и стадию активации последнего водяным паром при повышенной температуре [23]. В процессе активации возрастает объем пор, удельная поверхность сорбента, меняется соотношение между объемами микро-, мезо- и мак-

ропор. Скорость газификации поверхностного углерода в процессе активации зависит от степени структурной упорядоченности углеродного материала. Легче всего и быстро газифицируется углерод в разупорядоченных областях углеродной поверхности.

Конкуренентоспособность технологий переработки отходов коры в активные угли можно повысить, применяя новые технические решения. Нами использован более экономичный, чем традиционный паровой, способ термоактивации коры смесью дымовых газов и водяного пара, положительно зарекомендовавший себя при переработке других видов древесного сырья [24, 25].

Экспериментальное изучение процессов карбонизации и активации проведено с образцами исходного луба (ИЛ) березовой коры и твердых остатков его экстракционной переработки: коры, экстрагированной гексаном (Г), а также коры, последовательно экстрагированной гексаном и этилацетатом (ГЭ), гексаном, этилацетатом и изопропиловым спиртом (ГЭИ), гексаном, этилацетатом, изопропиловым спиртом и водой (ГЭИВ).

Установлено, что по техническим характеристикам (влажность, содержание золы, фракционный состав) все пять образцов близки между собой. Наблюдается некоторое увеличение содержания золы (от 3.3 до 4.0 мас. %) в ряду образцов: ИЛ < Г < ГЭ < ГЭИ ~ ГЭИВ.

При карбонизации в инертной среде при 600 °С в стационарном слое выход угля-сырца для всех образцов практически одинаков и составляет  $(34 \pm 0.5)$  %. Влажность полученных углей не превышает 2 мас. %, а содержание золы составляет 6–7 мас. %.

Обнаружена повышенная реакционная способность предварительно экстрагированных, а затем карбонизованных образцов луба коры по отношению к водяному пару. Высокий выход активного угля (50–80 % от массы угля-сырца) достигается только при продолжительности активации ~5 мин при 850 °С, в то время как для активации угля из древесины березы в аналогичных условиях требуется 30–60 мин. Поскольку столь кратковременный режим активации угля-сырца из луба трудно выдерживать на практике, предложено осуществлять его активацию при температуре 700 °С, что позво-

ТАБЛИЦА 1

Сопоставление характеристик промышленных и полученного из березовой коры углеродных сорбентов

Характеристика	Марка сорбента			
	БАУ-МФ	УАФ	АУП	Сорбент из коры*
	ГОСТ 6217-74	ТУ 6-16-2409-80	ТУ 6-00-05795748-185-94	
Внешний вид	Не нормируется	Не нормируется	Мелкозернистый продукт без механических примесей	Тонкодисперсный порошок черного цвета без механических примесей
Основной размер частиц, мм	0.5-1.5	» »	0.1-1.0	0.1-1.0
Активность по йоду, %, не менее	70	70	70	72
Массовая доля влаги, %, не более	10	10	10	7.2
Степень измельчения, остаток на сетке с размером ячейки 100 мкм, %, не более	Не нормируется	5	Не нормируется	Нет
Массовая доля золы, %, не более	10	Не нормируется	10	0.8

\*Получен карбонизацией и активацией образца ГЭИВ.

ляет достичь высокой пористости и требуемой величины обгара за 15–30 мин.

Повышенная реакционная способность угля из проэкстрагированного луба коры обусловлена освобождением от экстрактивных веществ части его пор в процессе экстракционной обработки. Общая пористость активных углей из луба березовой коры составляла 0.44–0.55 см<sup>3</sup>/г, адсорбционная емкость по йоду – 50–70 %, по метиленовому синему – 40–85 мг/г.

Технические требования к порошковым углеродным сорбентам, выпускаемым в России, представлены в табл. 1. Здесь же приведены характеристики сорбента, полученного активацией до степени обгара 50 % карбонизованного образца ГЭИВ (использовалась последовательная экстракция луба гексаном, этилацетатом, изопропанолом и водой). Видно, что полученный из луба березовой коры углеродный сорбент сопоставим по нормируемым показателям с промышленными сорбентами марок УАФ, АУП, БАУ-МФ.

#### Биопереработка отходов березовой коры грибами рода *Trichoderma*

Один из способов утилизации лигноуглеродных отходов – это биодеструкция с исполь-

зованием различных грибов. Наиболее широкое применение для этих целей получили грибы рода *Trichoderma* [26]. Эти микроорганизмы быстро усваивают лигноуглеродный субстрат, активно участвуют в деструкции органических соединений, хорошо культивируются.

Способность этих грибов подавлять развитие фитопатогенов использована для разработки серии биопрепаратов “Триходермин”, которые применяются для борьбы с передающимися через почву болезнями растений. В качестве субстратов для их получения можно использовать твердое лигноуглеродное сырье [22, 27].

Наличие в составе луба коры березы повышенной большой содержания полисахаридов (49.1 мас. %) и веществ лигниновой природы (34.8 мас. %) способствует его использованию в качестве субстрата для получения биопрепаратов.

Изучен процесс биоконверсии луба грибами рода *Trichoderma* с использованием активного, очищенного клона штамма Маганский. При проведении исследований использовался стандартный состав минеральных солей, в который дополнительно вводили нитратный или аммонийный азот в виде NaNO<sub>3</sub> или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (массовая доля 3 %).

Динамика роста количества спор грибов на лубе березовой коры при введении нит-

ТАБЛИЦА 2

Динамика роста конидиеспор грибов рода *Trichoderma* (штамм МГ 97/6) на лубе березовой коры в присутствии  $\text{NaNO}_3$  при 27 °С

Продолжительность культивирования, сут	Выход спор, количество спор/г а.с. луба	Увеличение выхода спор по сравнению с засевным, разы
0	$1.00 \cdot 10^6$	1.0
4	$1.16 \cdot 10^7$	11.6
10	$1.60 \cdot 10^7$	16.0
14	$1.90 \cdot 10^7$	19.0
19	$2.10 \cdot 10^7$	21.0

ратного азота иллюстрируется данными, представленными в табл. 2. Уже на четвертые сутки культивирования наблюдается образование воздушного мицелия бело-серого цвета. С ростом продолжительности культивирования мицелий постепенно приобретает цвет зеленого горошка. Выход конидиеспор по сравнению с их засевным количеством возрастает в 12 раз через 4 сут культивирования и в 21 раз – через 19 сут.

Наблюдается примерно линейный характер убыли массы луба коры березы с ростом продолжительности культивирования грибов до 19 сут (рис. 2). Как видно, убыль массы субстрата на 19-е сутки достигает 19 %.

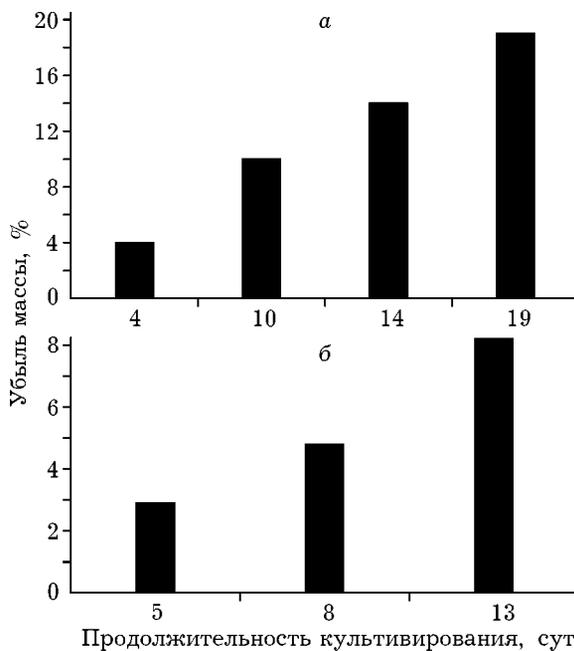


Рис. 2. Динамика убыли массы луба березовой коры при культивировании грибов рода *Trichoderma* в присутствии  $\text{NaNO}_3$  (а) и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (б) при 27 °С.

В процессе биодеструкции луба грибами рода *Trichoderma* (штамма Маганский) происходит изменение содержания всех его основных компонентов (табл. 3). Различные компоненты луба березовой коры отличаются по своей устойчивости к биодеструкции. После биообработки субстрата в течение 4 сут наиболее заметно уменьшается массовая доля веществ, экстрагируемых горячей водой (с 13.7 до 8.1 %) и легкогидролизуемых полисахаридов (с 26.3 до 17.3 %). Массовая доля трудногидролизуемых полисахаридов и веществ лигниновой природы снижается менее заметно (на 5.5 и 5.2 % соответственно).

Таким образом, в процессе биодеструкции на нитратном питании в первую очередь утилизируются водорастворимые вещества и легкогидролизуемые полисахариды. Биодеструкция трудногидролизуемых полисахаридов, по видимому, осуществляется через стадии

ТАБЛИЦА 3

Химический состав луба березовой коры до и после биодеструкции грибами рода *Trichoderma* в присутствии  $\text{NaNO}_3$  в течение 4 сут при 27 °С

Вещества	Массовая доля в лубе, %	
	Исходный	После биодеструкции
Минеральные	3.42	3.98
Экстрагируемые водой	13.71	8.04
Легкогидролизуемые полисахариды	26.26	16.15
Трудногидролизуемые полисахариды	22.83	17.32
Сумма полисахаридов	49.09	39.47
Лигниновые	34.82	29.57
Гуминовые	–	17.62

ТАБЛИЦА 4

Динамика роста конидиеспор грибов рода *Trichoderma* (штамм МГ 97/6) на лубе березовой коры в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при 27 °С

Продолжительность культивирования, сут	Выход спор, количество спор/г а. с. луба	Увеличение выхода спор по сравнению с засевным, разы
0	$1.00 \cdot 10^{16}$	1
5	$0.42 \cdot 10^{18}$	42
8	$0.55 \cdot 10^{18}$	55
13	$0.63 \cdot 10^{18}$	63

трансформации в легкогидролизуемые полисахариды, затем в олиго- и моносахара. Уменьшение содержания веществ лигниновой природы можно объяснить протеканием реакций биодеструкции фенольных кислот и связанных с лигнином углеводов. Процесс биодеструкции луба сопровождается его гумификацией, причем массовая доля гуминовых веществ достигает 17.6 % уже на 4-е сутки культивирования.

Известно, что на эффективность роста спор грибов существенное влияние может оказывать не только наличие азота в субстрате, но и природа используемого соединения азота. Нами изучено влияние замены нитратного азота на аммонийный в минеральном питании грибов рода *Trichoderma* на биодеструкцию луба березовой коры. Из приведенных в табл. 4 данных следует, что в присутствии аммонийного азота значительно интенсифицируется рост конидиеспор грибов по сравнению с использованием нитратного азота. Уже на 5-е сутки выход спор увеличился в 42 раза по сравнению с засевным. При дальнейшем увеличении продолжительности куль-

тивирования наблюдается замедление роста грибов, поэтому увеличение срока культивирования до 13 сут нецелесообразно. Сопоставление выхода спор при азотном и аммонийном питании показывает, что в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  выход спор в 3–4 раза выше, чем в случае  $\text{NaNO}_3$  при культивировании в течение 4–10 сут (см. табл. 2, 4).

Однако убыль массы луба коры березы при культивировании грибов при аммонийном питании (см. рис. 2, б) заметно меньше, чем при использовании нитратного (см. рис. 2, а). При продолжительности культивирования 4–14 сут убыль массы луба в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в 1.5–2.5 раза меньше, чем в случае  $\text{NaNO}_3$ .

Как следует из приведенных в табл. 5 данных, в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  наиболее интенсивно протекает биодеструкция веществ луба, растворимых в горячей воде. После 5 сут культивирования их содержание снизилось почти в 2 раза по сравнению с содержанием в исходном лубе. Однако дальнейшее увеличение продолжительности культивирования до 8 и 13 сут не приводит к значительному уменьшению массовой доли водорастворимых веществ.

ТАБЛИЦА 5

Химический состав луба коры березы до и после биодеструкции грибами рода *Trichoderma* в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при 27 °С

Вещества	Массовая доля в лубе, %			
	Исходный	При продолжительности культивирования, сут		
		5	8	13
Минеральные	3.42	3.13	3.67	3.59
Экстрагируемые водой	13.71	7.00	6.05	5.19
Легкогидролизуемые полисахариды	26.26	18.32	16.98	15.49
Трудногидролизуемые полисахариды	22.83	37.99	36.58	34.81
Сумма полисахаридов	49.09	34.34	34.82	33.63
Лигниновые	34.82	13.45	13.69	13.95
Гуминовые	–	2.89	4.74	8.32

Содержание легкогидролизуемых полисахаридов на 5-е сутки культивирования уменьшилось в 1.3 раза по сравнению с исходным лубом. Однако скорость их утилизации замедлялась после культивирования в течение 8–13 сут. Биодеструкция трудногидролизуемых полисахаридов протекает в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  менее интенсивно, чем при использовании  $\text{NaNO}_3$ . Содержание лигниновых веществ в процессе биодеструкции луба в присутствии аммонийного азота практически не изменяется. Таким образом, в этом случае грибы преимущественно используют для своего питания экстрактивные вещества и полисахариды. Выход гуминовых веществ в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  почти в 6 раз ниже, чем при биодеструкции с нитратным азотом в течение 4–5 ч (см. табл. 3, 5).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что для получения биопрепаратов с высоким содержанием спор грибов целесообразно осуществлять культивацию грибов рода *Trichoderma* на лубе березовой коры при аммонийном питании. Для получения из луба гумусовых веществ и удобрений следует использовать при культивировании грибов нитратный азот в количестве 3 % от массы субстрата.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований предложены оптимизированные способы термической и биохимической утилизации отходов экстракционной переработки луба березовой коры.

Расчетным путем показано, что при содержании в остатках коры золы менее 20 % и влаги не более 35 % (в расчете на сухую массу) они могут использоваться в качестве альтернативного углю топлива в большинстве серийных топочных устройств. При более высоком содержании влаги их целесообразно сжигать в котлах с кипящим слоем или в смеси с углем на действующих ТЭС и ТЭЦ.

Освобождение части пор в процессе извлечения экстрактивных веществ способствует формированию развитой пористой структуры после карбонизации и активации остатков экстракционной переработки коры. Высокий выход активного угля (от 50 до 80 % от массы угля-сырца) достигается его активацией

при 700 °С в течение 15–30 мин. По своим характеристикам (общая пористость 0.44–0.55 см<sup>3</sup>/г, емкость по йоду 50–70 %, по метиленовому синему – 40–85 мг/г) активные угли из коры соответствуют промышленным порошковым сорбентам, получаемым из высококачественной древесины.

Осуществлен подбор условий культивирования грибов рода *Trichoderma* на лубе березовой коры, обеспечивающих получение биопрепаратов или гумусовых веществ.

Для получения биопрепаратов типа “Триходермин”, используемых в борьбе с болезнями растений, целесообразно культивировать грибы при питании аммонийным азотом. Выход спор грибов по сравнению с их засевным количеством возрастает в 42 раза после 5 сут культивирования. Биодеструкции в этих условиях подвергаются преимущественно водорастворимые вещества и часть легкогидролизуемых полисахаридов.

В присутствии нитратного азота интенсифицируются процессы биодеструкции водорастворимых веществ и легкогидролизуемых полисахаридов луба, а также частично вовлекаются в биопереработку трудногидролизуемые полисахариды и лигниновые вещества. Убыль массы луба достигает 19 % на 19-е сутки, однако выход спор грибов при этом возрастает всего в 21 раз по сравнению с засевным количеством. Биодеструкция луба в присутствии нитратного азота сопровождается его гуминофикацией, причем массовая доля гуминовых веществ достигает 17.6 % уже на 4-е сутки культивирования. Таким образом, для биопереработки луба в гуминовые вещества и удобрения при культивировании грибов следует использовать нитратный азот.

Результаты выполненных исследований свидетельствуют о многообразии возможных способов утилизации отходов переработки березовой коры с получением энергии, углеродных сорбентов, биопрепаратов и гумусовых удобрений. При выборе целесообразных направлений утилизации отходов коры следует исходить из того, что их энергетическое использование не требует дополнительных капитальных затрат. Однако технологии переработки отходов в углеродные сорбенты и биопрепараты предпочтительнее в плане получения продуктов с более высокой добавленной стоимостью.

Авторы выражают благодарность Интеграционной программе СО РАН (проект № 33) за поддержку выполненного исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 E. J. Soltes (Ed.), Wood and Agricultural Residues, Acad. Press, 1983.
- 2 D. T. Boyles, Bioenergy: Technology, Thermodynamics and Costs, J. Wiley, New York *et al.*, 1984.
- 3 A. V. Brigwater, Thermal Biomass Conversion and Utilization – Biomass Information System, published by the European Commission, EUR, 16863, 1996.
- 4 Biomass for Energy and Industry, Proc. 10th European Conf. and Technology Exhibition, Würzburg, Germany, 8–11 June, 1988.
- 5 Biomass of Energy, Industry and Climate Protection, Proc. 2nd World Conf. and Technol. Exhibition, Rome, Italy, 10–14 May, 2004.
- 6 М. И. Чудаков, Промышленное использование лигнина, Лесн. пром-сть, Москва, 1983.
- 7 В. N. Kuznetsov, M. L. Shchipko, *Biores. Technol.*, 52 (1995) 13.
- 8 В. М. Мухин, А. В. Тарасов, В. Н. Клушин, Активные угли России, Металлургия, Москва, 2000.
- 9 I. J. Higgus, D. J. Best, J. Jones (Eds.), Biotechnology. Principles and Applications, Blackwell Scientific Publications, Oxford *et al.*, 1985.
- 10 М. Л. Рабинович, А. В. Болобова, В. И. Кондращенко, Теоретические основы биотехнологии древесных компонентов. Древесина и разрушающие ее грибы, Наука, Москва, 2001.
- 11 Н. С. Мануковский, Кинетика биоконверсии лигно-целлюлоз, Наука, Новосибирск, 1990.
- 12 Б. Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 9 (2001) 443.
- 13 В. А. Бабкин, Л. А. Остроумова, С. Г. Дьячкова и др., Там же, 5 (1997) 105.
- 14 R. P. Overend and E. Chomet (Eds.), Making a Business from Biomass Energy, Environment, Chemicals, Fiber and Materials, Proc. 3rd Biomass Conf., Monreal, Canada, 1997, Pergamon, vol. 1–2, 1997.
- 15 А. В. Житков, Утилизация древесной коры, Лесн. пром-сть, Москва, 1985.
- 16 С. Я. Долгодворова, Г. Н. Черняева, Биологические ресурсы лесов Сибири, изд. Ин-та леса и древесины СО РАН, Красноярск, 1980.
- 17 А. Н. Кислицын, *Химия древесины*, 3 (194) 3.
- 18 Г. Н. Черняева, С. Я. Долгодворова, С. М. Бондаренко, Экстрактивные вещества березы, изд. Ин-та леса и древесины СО РАН, Красноярск, 1986.
- 19 А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович, Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы, Экология, Москва, 1991.
- 20 В. В. Померанцев, К. М. Арефьев, Д. Б. Ахмедов и др., Основы практической теории горения, Под ред. В. В. Померанцева, Энергоатомиздат, Ленинград, 1986.
- 21 Д. А. Кольшшин, К. К. Михайлов, Активные угли, Химия, Москва, 1972.
- 22 Г. К. Лиепиньш, М. Э. Дунце, Сырье и питательные среды для промышленной биотехнологии, Зинатне, Рига, 1986.
- 23 Н. Kienle, E. Bäder, Aktivkohle und Ihre Industrielle Anwendung, Ferdinand Euke Verlag, Stuttgart, 1980.
- 24 Б. Н. Кузнецов, А. В. Рудковский, М. Л. Щипко и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 809.
- 25 Ю. Г. Головин, М. Л. Щипко, Б. Н. Кузнецов и др., Там же, 4 (1996) 193.
- 26 Г. Ш. Сейкетов, Грибы рода *Trichoderma* и их использование в практике, Наука, Алма-Ата, 1982.
- 27 Н. С. Егоров, Основы изучения антибиотиков, Высш. шк., Москва, 1986.