

На правах рукописи



Подгорбунских Екатерина Михайловна

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОФЕРМЕНТАТИВНЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ  
ТРУДНОПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

02.00.21 – Химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

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

**Научный руководитель:** кандидат химических наук  
Бычков Алексей Леонидович

**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, ведущий научный сотрудник

Левданский Владимир Александрович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск, главный научный сотрудник

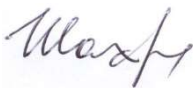
**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Алтайский государственный университет, г. Барнаул

Защита диссертации состоится «19» декабря 2018 г. в 12-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

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

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук



Шахтшнейдер Татьяна Петровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время при изучении гетерогенных процессов наблюдается тенденция к использованию возобновляемого сырья – так называемых молекул-платформ [1]. В частности, осуществив гетерогенный гидролиз целлюлозы в глюкозу, одну из основных молекул-платформ, можно открыть путь к производству целого комплекса востребованных химических продуктов с высокой добавленной стоимостью. Однако в настоящее время эффективная переработка, а в ряде случаев и просто утилизация, твёрдофазного растительного сырья осложняется недостаточной изученностью гетерогенных стадий гидролиза, строения полимеров, а также многоуровневой организацией исходного материала, включающего аморфные (реакционноспособные) и кристаллические (нуждающиеся в активации) участки.

Наиболее перспективным из известных подходов к предварительной обработке растительных материалов является механическая активация [2]. Механохимическая обработка, проводимая в твёрдой фазе, позволяет осуществлять процессы без применения растворителей, что дает возможность разрабатывать экономически и экологически выгодные технологии [3].

Механическая активация позволяет увеличивать скорость и выход реакций последующего гидролиза полимеров, входящих в состав растительного сырья [4, 5]. С точки зрения химии твёрдого тела, основными факторами, отвечающими за повышение реакционной способности лигноцеллюлозы в гетерогенных реакциях, являются увеличение дефектности структуры полимеров, в том числе аморфизация кристаллитов целлюлозы, а также образование новой поверхности, служащей границей раздела фаз «твёрдое тело – жидкость» при гидролизе [5]. Последний фактор особенно интересен для химии твёрдого тела, поскольку состав и свойства вновь образованной при измельчении поверхности часто считают постоянными, а протекание механохимических процессов в ходе измельчения растительного сырья игнорируется.

В настоящее время для трудноперерабатываемого растительного сырья с повышенным содержанием полифенольной или неорганической составляющей исследования механохимических процессов переработки полимеров носят несистематизированный характер в виду слабого, на первый взгляд, промышленного потенциала. Исследования процессов, протекающих при механической активации высоколигнифицированных материалов, позволят выявить и изучить эффекты, которые неочевидным образом наблюдаются при переработке «обычного» и низколигнифицированного сырья, но вносят вклад в реакционную способность. Актуальность темы подтверждается наличием большого числа государственных программ, например [6].

Таким образом, изучение процессов, сопровождающих механохимическую обработку трудноперерабатываемого растительного сырья, является актуальной и востребованной задачей. Знания, получаемые в области изменения структуры полимеров, востребованы в химии твёрдого тела и необходимы для решения прикладных механохимических задач [2].

**Цель работы** – изучение процессов, протекающих при механической активации твёрдофазного трудноперерабатываемого растительного сырья и приводящих к получению реакционноспособного продукта, пригодного для получения востребованных продуктов.

**Задачи**, сформулированные для достижения поставленной цели:

- Подбор и определение химического состава твёрдофазных растительных материалов, относящихся в силу состава и строения к классу трудноперерабатываемого сырья.

- Адаптация к изучаемым объектам классических и современных методов определения степени кристалличности целлюлозы, а именно методов Сегала и Ритвельда, метода деконволюции с применением приближения Лоренца. Уточнение кристаллической структуры целлюлозы в индивидуальном виде и в составе растительного сырья при помощи полнопрофильного анализа методом Ритвельда.

- Изучение изменений физико-химических характеристик (удельная и доступная площадь поверхности, степень кристалличности, морфология и размер частиц) продуктов механической активации. Установление закономерностей, связанных с типом разрушения (хрупкое или пластичное), температурой, временем и напряженностью механического воздействия. Изучение изменений супрамолекулярной структуры полимеров в процессе механической активации в различных условиях.

- Разработка феноменологической модели, описывающей процесс выделения лигнина из структуры частиц при механической активации при высоких температурах. Определение роли механического воздействия в совокупном механохимическом процессе.

- Исследование реакционной способности механически активированных продуктов в процессе последующего гидролиза.

- Проведение поисковых экспериментов по механохимическому получению комплексных сорбентов «гуминовая оболочка – лигноцеллюлозное ядро», а также водорастворимых форм кремния из высокоминерализованного растительного сырья.

**Научная новизна полученных результатов.** Комплексом современных физико-химических методов были впервые изучены процессы – аморфизация, увеличение удельной поверхности – протекающие при механической активации высоколигнифицированного растительного сырья – биомассы тростника. Полученные данные были систематизированы и сравнены с эффектами, наблюдаемыми на модельных и ранее изученных объектах.

Предложен механизм недиффузионного удаления лигнина из структуры материала в процессе механохимической обработки. Выдвинуто предположение о ключевой роли механического воздействия в наблюдаемых механохимических процессах.

Разработан способ предварительной механохимической подготовки высоколигнифицированного сырья для сорбции гуминовых кислот и создания частиц-сорбентов тяжёлых металлов.

**Практическая значимость работы.** Результаты проведенных исследований вносят вклад в область механохимии, занимающейся переработкой природных полимеров сырья с целью получения компонентов биотоплива, добавок к кормам, компонентов функционального и специализированного питания.

Полученные данные применимы для разработки гибридных частиц-сорбентов тяжёлых металлов состава «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка».

Полученные для высоколигнифицированного сырья закономерности были перенесены на другой объект (рисовую лузгу) и использованы при масштабировании технологии механохимического получения водорастворимых форм кремния до полупромышленных масштабов. Данные по масштабированию востребованы при коммерциализации данной разработки.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В работе использовались современные физико-химические методы анализа, включая высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) («Миличром А-02», Россия), спектроскопические методы в ИК- и УФ-области («Инфралюм-801», Россия и «UNICO-2800», США), сканирующую и просвечивающую электронную микроскопии («Hitachi TM-1000», Япония и «JEM 1400», Япония), дифракционные методы (рентгенофазовый анализ в геометрии Брэгга-Брентано (ИХТТМ СО РАН) и Лауэ на станции «Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении» ИЯФ СО РАН), гранулометрию (двух- и трехмерный ситовой анализ и дифракция лазерного луча) («FRITSCH», Германия и «Микросайзер 201», Россия), измерения площади поверхности по тепловой десорбции азота и аргона («Катакон», Россия), сорбцию ферментативных комплексов.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты механической активации модельного и трудноперерабатываемых видов растительного сырья, приводящей к повышению реакционной способности продуктов активации благодаря снижению среднего размера частиц и степени кристалличности, увеличению удельной и доступной площади поверхности, а также разупорядочению супрамолекулярной структуры активируемых материалов.

2. Большая применимость метода Сегала (по сравнению с методами Ритвельда и деконволюции с применением приближения Лоренца) в

определении степени кристалличности целлюлозы по данным порошковой рентгеновской дифракции.

3. Механизм недиффузионного удаления лигнина из структуры высоколигнифицированного растительного сырья при механохимическом воздействии при высокой температуре. Ведущая роль механического воздействия в наблюдаемом явлении.

4. Возможность применения предварительной механохимической обработки для подготовки лигноцеллюлозной матрицы к сорбции гуминовых кислот и создания комплексных частиц-сорбентов. Результаты масштабирования механохимической обработки трудноперерабатываемого растительного сырья – рисовой лузги – до полупромышленных масштабов. Технологические режимы механической активации, обеспечивающие повышение выхода водорастворимых форм кремния.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность полученных научных результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов анализа, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных в ходе работы. Основные результаты исследований прошли апробацию на российских и международных конференциях и опубликованы в российских и международных научных журналах.

**Личный вклад соискателя.** Автор лично проводил анализ и систематизацию научно-технической литературы, планировал и осуществлял эксперименты по механохимической активации модельного и трудноперерабатываемых видов растительного сырья, осуществлял постановку новых и адаптацию применительно к изучаемым объектам уже известных методов анализа. Анализ ВЭЖХ, электронная сканирующая микроскопия, гранулометрия, измерения площади поверхности по тепловой десорбции азота, ферментативный гидролиз и сорбция ферментативных комплексов, обработка и анализ полученных данных были выполнены лично автором. Автор принимал непосредственное участие в дифракционных экспериментах, получении и обработке данных просвечивающей электронной микроскопии. Обсуждение полученных результатов, формулирование основных выводов и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

**Апробация работы.** Полученные результаты представлялись на российских и международных конференциях и симпозиумах, среди которых VI и VII Всероссийские конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2014 и 2017); VII Международная конференция «Физикохимия растительных полимеров» (Архангельск, 2017); Всероссийская конференция «XXXIII Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2017); III Международная конференция «Химические технологии функциональных

материалов» (Новосибирск, 2017); Всероссийская конференция «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2014, 2015 и 2016); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы», XI семинар «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016); IX и XI Всероссийские конференции с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2016 и 2018); VII Всероссийская конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2016); V Международная конференция по химической технологии «ХТ'16» (Волгоград, 2016); V Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2015); IX Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (Новосибирск, 2015); II Всероссийская конференция «Горячие точки химии твёрдого тела: механизмы твёрдофазных процессов» (Новосибирск, 2015); 6th Annual Russian-Korean Conference «Current Issues of Natural Products Chemistry and Biotechnology» (Novosibirsk, Russia, 2015); IV and V International Conferences «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, Russia, 2013 and 2018); LI Международная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2013); II Всероссийская конференция с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2013); XVII и XX Международные экологические студенческие конференции «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2012 и 2015).

Работа была поддержана рядом грантов и договоров: договор по ФЦП № 0048/1; грант фонда «Глобальная энергия» «Механохимическое получение новых видов твёрдого биотоплива из возобновляемого растительного сырья»; грант РНФ №16-13-10200, РНФ №17-73-10223; Стипендия Президента РФ молодым ученым № СП-2848.2018.1.

**Публикации по теме диссертации.** По материалам диссертации опубликована 41 работа, из них 7 статей в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в список ВАК и международные системы научного цитирования Web of Science и SCOPUS, и 34 тезиса докладов российских и международных конференций.

**Соответствие паспорту научной специальности.**

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела – по пунктам 3, 7, 8 и 10:

- Изучение твёрдофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твёрдых фаз, а также топохимических реакций и активирования твёрдофазных реагентов.

- Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

- 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.

- Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, перечня используемых сокращений, списка литературы. Список цитируемой литературы включает 270 наименований. Работа представлена на 159 страницах, содержит 33 таблицы и 68 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность экспериментального изучения процессов, протекающих при механической активации трудноперерабатываемого – высоколигнифицированного и высокоминерализованного – лигноцеллюлозного сырья. Сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, вынесенные на защиту.

**В первой главе** представлен обзор литературных данных. Рассмотрены особенности строения и основные свойства полимеров растительного происхождения – целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз и минорных компонентов. Особое внимание уделено кристаллическому строению целлюлозы. Продемонстрирована многоуровневая структурная организация полимеров в супрамолекулярный ансамбль. Подробно рассмотрены физико-химические параметры, определяющие реакционную способность лигноцеллюлозных материалов в последующих гетерогенных процессах. Из приведенных данных следует, что эффективность переработки полимеров растительного сырья в низкомолекулярные углеводы во многом зависит от доступности поверхности и степени кристалличности целлюлозы. Рассмотрены различные виды предварительной обработки лигноцеллюлозных материалов. Показано, что механохимический подход обладает рядом преимуществ, обеспечивая экономическую и экологическую безопасность. Из обзора литературных данных видно, что процесс механической активации полимеров трудноперерабатываемого растительного сырья исследован недостаточно, поэтому исследование в данной области является актуальной задачей.

**Во второй главе** приведены характеристики использованных реагентов и материалов, описаны методы физико-химического анализа.



Рентгенофазовый анализ проводился на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением в геометрии Брэгга-Брентано на отражение. Для анализа рентгенограмм использовалась база данных ICDD PDF-2 (2008 г.). Уточнение параметров элементарной ячейки и размера кристаллитов целлюлозы осуществлялись методом Ритвельда (программный комплекс Topas 4.2 на основании структурных данных (.CIF файл) [7].

Механическая активация  $\alpha$ -целлюлозы и растительного сырья проводилась в лабораторном планетарном активаторе АГО-2, лабораторной мельнице-активаторе типа «аттритор» и полупромышленной центробежной роликовой мельнице РМ-50. Условия проведения обработки образцов планетарном активаторе АГО-2: рассчитанное ускорение мелющих тел в момент отрыва от стенки реактора –  $200 \text{ м/с}^2$ , масса мелющих тел составляла 200 г, масса активируемого материала – 10 г, время воздействия – от 2 до 30 минут. Механическую обработку в мельнице-активаторе типа «аттритор», проводили в течение 10 и 20 минут при различной температуре термостатируемого контура:  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Масса мелющих тел составляла 2,0 кг, масса активируемого растительного материала – 100 г. Режимы механической обработки в центробежной роликовой мельнице РМ-50: скорость подачи сырья 15-70 кг/ч, частота вращения ротора 900-1500 об/мин, температура продукта на выходе из мельницы –  $65-70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Гидролиз растительного сырья. К навеске 10,0 г исходной или механически активированной биомассы тростника добавлялось 200 мл ацетатного буфера с рН 4,6 и 4,0 мл раствора ферментного комплекса «ЦеллоЛюкс-А» с концентрацией 20 мг/мл. Реакционная смесь выдерживалась в термостатируемом шейкере при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью встряхивания 120 об/мин. Реакция продолжалась в течение 11 часов. Для инактивации ферментов полученные пробы термостатировали при  $98 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 минут, после чего центрифугировали при скорости 6000 об/мин в течение 10 минут и хранили в охлажденном виде. Раствор использовался для определения содержания восстанавливающих углеводов по Хагедорну-Йенсену и изучения моносахаридного состава методом ВЭЖХ.

**В третьей главе** представлены экспериментальные данные по влиянию различных видов механохимического воздействия на физико-химические характеристики целлюлозосодержащего сырья. Логика исследования построена на постепенном усложнении структуры исследуемых объектов: от выделенной  $\alpha$ -целлюлозы и низколигнифицированного сырья до высоколигнифицированного и высокоминерализованного сырья. Детально рассмотрены влияние времени, интенсивности и температуры механохимической обработки на изменение кристаллической структуры целлюлозы, как в индивидуальном виде, так и в составе сырья, удельной площади поверхности и супрамолекулярной структуры. Изучены процессы,

повышающие реакционную способность компонентов растительного сырья в реакциях последующего гидролиза.

**Первый параграф третьей главы** содержит результаты исследований химического состава растительного сырья. По результатам скрининга в качестве объектов исследования было выбрано трудноперерабатываемое растительное сырьё: стебли тростника (38,5 % лигнина) и рисовая лузга (20,7 % неорганических компонентов), а также образцы сравнения:  $\alpha$ -целлюлоза (Sigma Aldrich), лигнин (Sigma Aldrich) и солома пшеницы (21,7 % лигнина).

Выделены интервалы температур, представляющие наибольший интерес, с точки зрения исследования механохимических превращений полимеров. Термостатирование материала при температуре кипения жидкого азота (-196 °C) позволяет заморозить все степени свободы полимеров растительного сырья. Температура 10 °C была выбрана на линейном участке, 100 °C – в точке перегиба ранее полученной зависимости влажности от температуры механической активации. Температура 180 °C соответствует температуре начала плавления самой тугоплавкой фракции полимеров [8].

**Во втором параграфе** рассмотрено влияние механохимического воздействия (тип, интенсивность, продолжительность и температура) на физико-химические параметры лигноцеллюлозных материалов.

Влияние механической активации на удельную поверхность.

Измельчение в механических активаторах приводит к увеличению удельной площади поверхности обрабатываемого материала и снижению среднего размера частиц.

Таблица 1 – Удельная площадь поверхности и средний размер частиц  $\alpha$ -целлюлозы, активированной на планетарном активаторе АГО-2

Время активации, мин	Энергетическая константа уравнения БЭТ ( $S_{БЭТ}$ )	$a_m$ , мл/г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, мкм
0 (исходный образец)	148	0,357	1,6 ± 0,2	71 ± 4
2	28	0,349	1,4 ± 0,1	76 ± 4
5	41	0,469	2,0 ± 0,2	56 ± 3
10	42	0,551	2,4 ± 0,2	37 ± 2
20	62	0,700	3,0 ± 0,3	30 ± 2
25	62	0,644	2,8 ± 0,3	29 ± 1
30	40	0,653	2,8 ± 0,3	29 ± 1

Показано (Таблицы 1 и 2), что основные изменения удельной площади поверхности при активации лигноцеллюлозного сырья на планетарном активаторе АГО-2 происходят за первые 10-20 минут обработки. Отмечено, что спустя 20 минут наблюдается снижение значений удельной поверхности (Таблица 2), что свидетельствует об агрегации частиц и, как следствие, о снижении реакционной способности растительного сырья.

Таблица 2 – Удельная площадь поверхности и средний размер частиц традиционного растительного сырья (соломы пшеницы), активированного на планетарном активаторе АГО-2

Время активации, мин	Энергетическая константа уравнения БЭТ (С <sub>БЭТ</sub> )	$a_m$ , мл/г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, мкм
0 (исходный образец)	8	0,514	2,2 ± 0,2	236 ± 12
2	21	0,427	1,9 ± 0,2	189 ± 10
5	25	0,571	2,4 ± 0,2	54 ± 3
10	23	0,991	4,3 ± 0,4	15 ± 1
20	41	0,891	4,5 ± 0,5	18 ± 1
25	29	0,782	3,9 ± 0,4	21 ± 1
30	8	0,514	3,4 ± 0,3	21 ± 1

Эффективность гидролиза в значительной мере зависит от адсорбции целлюлозолитических ферментов (первый гетерогенный этап гидролиза) на твёрдофазном субстрате. Увеличение доступной поверхности твёрдого субстрата приводит к повышению скорости реакции (выхода глюкозы) через 30 минут реакции. Время реакции выбрано на линейном участке кинетической кривой ферментативного гидролиза, на котором наклон кривой не изменяется и пропорционален доле ферментов, провзаимодействовавших с поверхностью целлюлозы. Эксперимент по определению ёмкости механически активированных материалов по отношению к целлюлолитическим ферментам показал, что в случае, когда поверхность субстрата представлена чистой целлюлозой, скорость реакции (выход глюкозы) линейно зависит от времени активации, то есть от подведенной энергии к веществу (Рисунок 1). Увеличение скорости реакции  $\alpha$ -целлюлозы даже после достижения предела измельчения (свыше 20 минут активации) свидетельствует о более глубоком разупорядочении структуры при длительных временах активации, нежели для базовых сложных растительных объектов.

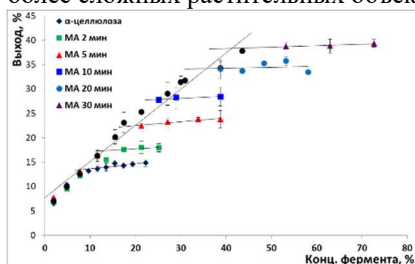


Рисунок 1 – Зависимость скорости гидролиза  $\alpha$ -целлюлозы (по выходу глюкозы через 30 минут) от времени активации

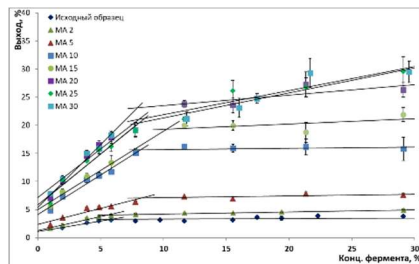


Рисунок 2 – Зависимость скорости гидролиза соломы пшеницы (по выходу глюкозы через 30 минут) от времени активации

Для лигноцеллюлозного материала, активированного при тех же условиях, что и  $\alpha$ -целлюлоза, основные изменения происходят в течение 10-15 минут механической обработки, затем достигается предел измельчения и наблюдается снижение значений доступной площади поверхности.

Механическая активация позволяет не только повышать удельную площадь поверхности, но и изменять химический состав поверхности частиц продукта активации. Угол наклона кривой в координатах выход реакции – концентрация фермента позволяет определить характер образующейся в процессе механической активации поверхности лигноцеллюлозного материала (Рисунок 2). Изменение угла наклона свидетельствует об изменении природы сорбции ферментов на поверхности сырья. Так, снижение угла наклона кривой менее  $45^\circ$  в сравнении с чистым целлюлозным субстратом указывает на наличие лигнина на поверхности частиц, который ингибирует ферменты и экранирует целлюлозу. При механической активации угол наклона увеличивается с  $20^\circ$  до  $65^\circ$ , что подтверждает увеличение доли активных целлюлозных сорбционных центров на поверхности.

Высоколигнифицированное растительное сырье – биомасса тростника – обладает повышенным содержанием лигнина (38,5 %). Лигнин в зависимости от температуры механической обработки претерпевает фазовые переходы. В связи с чем изучалось влияние температуры механической активации на процесс измельчения материала.

Изменение температуры обработки (условий хрупкого разрушения или пластической деформации) приводит к изменению фазового состояния полимеров растительного сырья от застеклованного до высокоэластичного, что может приводить к существенному изменению средних размеров частиц, например, с 0,5-1 мм до 44 мкм и увеличению значений удельной поверхности с 0,1 до 3,2 м<sup>2</sup>/г (Таблица 3).

Таблица 3 – Свойства продукта механической активации биомассы тростника в лабораторной мельнице-активаторе типа «аттитор» в течение 20 минут

Температура активации, °С	Энергетическая константа уравнения БЭГ ( $C_{БЭГ}$ )	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, мкм
Биомасса тростника после ножевой мельницы	12,88	0,10 ± 0,01	0,5-1 мм
-196 °С	46,83	2,5 ± 0,3	44 ± 4
10 °С	64,55	2,0 ± 0,2	53 ± 4
100 °С	19,44	2,3 ± 0,2	65 ± 6
180 °С	19,47	3,2 ± 0,3	62 ± 7

Влияние механической активации на кристалличность целлюлозы изучалось по данным порошковой дифракции рентгеновских лучей. Параметры и углы элементарной ячейки целлюлозы уточнены при помощи полнопрофильного анализа методом Ритвельда (Таблица 4).

Таблица 4 – Параметры элементарной ячейки  $\alpha$ -целлюлозы и целлюлозы в составе растительного сырья

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	V, Å <sup>3</sup>	$\chi^2$	R <sub>b</sub>
$\alpha$ -Целлюлоза	6,760 ± 0,011	5,919 ± 0,009	12,257 ± 0,022	116,54 ± 0,13	112,40 ± 0,17	81,19 ± 0,14	405,56 ± 1,34	1,92	0,87
Солома пшеницы	6,805 ± 0,020	5,825 ± 0,020	12,148 ± 0,044	110,80 ± 0,40	117,43 ± 0,024	80,82 ± 0,026	399,55 ± 0,28	2,09	1,24
Биомасса тростника	6,906 ± 0,019	5,942 ± 0,014	12,372 ± 0,034	117,69 ± 0,18	112,31 ± 0,28	81,25 ± 0,20	415,70 ± 0,22	2,38	0,59

На рентгенограммах (Рисунок 3), на примере механически активированных образцов  $\alpha$ -целлюлозы и соломы пшеницы, показаны качественные изменения кристаллической компоненты целлюлозы. Наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов кристаллической фазы и уширение линии, относящейся к аморфной фазе (положение указано пунктирной линией), прослеживается образование диффузного аморфного гало, что свидетельствует о протекании процесса аморфизации.

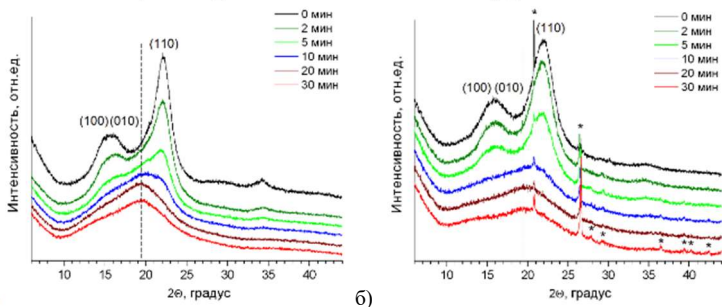


Рисунок 3 – Изменение рентгенограмм  $\alpha$ -целлюлозы (а) и соломы пшеницы (б) с увеличением времени механической активации на планетарном активаторе АГО-2. Символом \* отмечены рефлексы кварца SiO<sub>2</sub> (01-077-1060 PDF-2, 2008)

Под степенью кристалличности целлюлозы стоит понимать величину, характеризующую долю фрагментов, имеющих регулярную упаковку и обеспечивающих появление брэгговских отражений на дифракционной картине, от доли хаотически расположенных молекулярных фрагментов, рассеивающих излучение диффузно. Значения степени кристалличности и размеров кристаллитов исходных и активированных образцов, определённые по методам Сегала, Ритвельда и методу деконволюции с приближением Лоренца, представлены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Степень кристалличности и размер кристаллитов  $\alpha$ -целлюлозы, активированной на планетарном активаторе АГО-2

Время активации, мин	Степень кристалличности, %			Размер кристаллитов, нм
	Сегал	Лоренц	Ритвельд	
0 (исходный образец)	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

Из приведённых данных видно, что основное изменение степени кристалличности и размеров частиц происходит в начальный период времени, в течение первых 10 минут активации на планетарном активаторе АГО-2. Глубина протекания аморфизации пропорционально зависит от времени механического воздействия на материал. Размеры кристаллитов, определенные по методу Ритвельда, в обоих случаях закономерно снижаются в зависимости от увеличения времени воздействия.

Таблица 6 – Степень кристалличности и размер кристаллитов соломы пшеницы, активированной на планетарном активаторе АГО-2

Время активации, мин	Степень кристалличности, %			Размер кристаллитов, нм
	Сегал	Лоренц	Ритвельд	
0 (исходный образец)	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

Сравнение методов определения степени кристалличности показало хорошую применимость классического эмпирического метода Сегала для описания процесса аморфизации кристаллической части чистой целлюлозы в составе растительного сырья.

Механическая активация высоколигнифицированного сырья при температуре кипения жидкого азота приводит к снижению степени кристалличности до 48 %. При повышении температуры обработки (100 и 180 °С) осуществляется переход полимеров растительного сырья в высокоэластичное, а затем в вязкотекучее состояние. Расстекловывание полимеров сопровождается повышением подвижности молекулярной цепи и повышением затрат энергии на пластическую деформацию материала, что снижает степень аморфизации кристаллитов целлюлозы, а также увеличивает эффект экранирования целлюлозы лигнином и продуктами его разложения в

процессе термомеханической активации. Оптимальной из исследованных температур обработки, приводящей к значительной аморфизации целлюлозы высоколигнифицированного растительного сырья, является температура активации при 10 °С (Таблица 7). В данных условиях материал подвергается разупорядочению структуры клеточной стенки без протекания фазового перехода полифенольной компоненты.

Таблица 7 – Степень кристалличности целлюлозы биомассы тростника, активированной в лабораторной мельнице-активаторе типа «аттитор»

Температура активации, °С	Степень кристалличности, %		
	10 мин активации		20 мин активации
	Сегал	Сегал	Ритвельд
Биомасса тростника после ножевой мельницы	69 ± 6	69 ± 6	72 ± 3
-196 °С	62 ± 5	48 ± 5	60 ± 5
10 °С	61 ± 6	42 ± 5	61 ± 5
100 °С	65 ± 6	57 ± 7	66 ± 5
180 °С	67 ± 7	59 ± 5	67 ± 5

#### Влияние механической активации на супрамолекулярную организацию.

Приведены данные по изменению супрамолекулярной структуры и морфологии лигноцеллюлозных материалов в процессе механической активации.

Механическая активация в различных температурных режимах приводит к глубоким изменениям в надмолекулярной структуре частиц растительного сырья. Низкотемпературный режим активации обеспечивает условия хрупкого разрушения материала, измельчение протекает без глубокого изменения ультраструктуры, наблюдается образование трещин и расслаивание волокон. При повышении температуры обработки реализуются условия пластической деформации материала. Наблюдается расслаивание и образование агрегатов частиц.

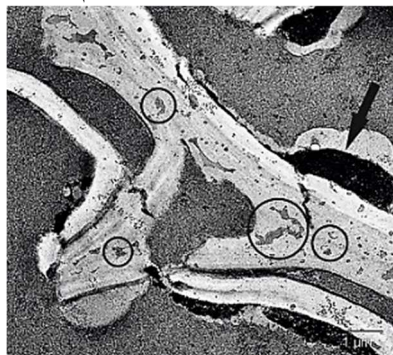


Рисунок 4 – Ультраструктура клеточных стенок биомассы тростника после механической обработки при 180 °С

Более тонкие изменения, происходящие на уровне структуры полимеров клеточных стенок, изучались при помощи просвечивающей электронной микроскопии. В режиме хрупкого измельчения материала (-196 °С) происходит образование продольных и поперечных трещин. При повышении температуры обработки наблюдается разупорядочение слоёв клеточной стенки с последующей их фрагментацией. Механическая обработка при 180 °С приводит к значительным

изменениям ультраструктуры (Рисунок 4), происходит образование большого количества пор, предположительно находящихся в местах концентрирования расплавленного лигнина в клеточных стенках.

Для описания наблюдаемого явления была предложена феноменологическая модель процесса недиффузионного удаления лигнина из структуры клеточной стенки высоколигнифицированного растительного сырья при механической активации при высоких температурах и определена роль механического воздействия в совокупный механохимический процесс (Рисунок 5).

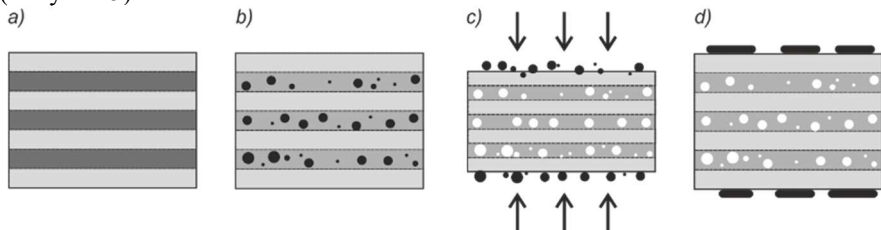


Рисунок 5 – Схема, иллюстрирующая процесс термомеханического выделения лигнина: а – структура исходной клеточной стенки (более тёмные участки соответствуют лигнифицированным слоям, светлые – целлюлозосодержащим); б – структура клеточной стенки при нагреве выше температуры расстекловывания лигнина (чёрными точками показаны скопления расплавленного лигнина); в – покидание лигнином клеточной стенки при механическом воздействии (стрелками указано направление прикладываемых сил), d – структура клеточной стенки после снятия механического напряжения (лигнин распределен по поверхности частиц биомассы)

На первой стадии, при нагревании исходного образца (рис. 5-а) до температуры выше температуры расстекловывания лигнина, происходит локальное перераспределение лигнина в толще клеточных стенок (рис. 5-б). При кратковременном механическом воздействии на нагретый образец (рис. 5-в) происходит удаление лигнина из структуры, в том числе через крупные неоднородности материала. После снятия механического напряжения в структуре клеточной стенки появляются поры, а лигнин и продукты его разложения распределяются по поверхности.

Гидролиз активированного сырья. Изучалось влияние температуры механической активации на изменение реакционной способности твёрдого лигноцеллюлозного сырья в реакциях ферментативного гидролиза. Для всех механически активированных образцов наблюдается увеличение скоростей и выхода гидролиза (Таблица 8). Измельчение растительного сырья обеспечивает снижение средних размеров частиц и возрастание значений удельной площади поверхности образцов (Таблица 3), что приводит к увеличению начальных скоростей гидролиза. Разупорядочение (аморфизация) кристаллических участков целлюлозы (Таблица 7) позволяет повысить конечный выход реакций гидролиза.



Таблица 8 – Скорости и выходы ферментативного гидролиза высоколигнифицированного растительного сырья (биомассы тростника) после 20 минут механической обработки

Образец	Начальная скорость, г/(л*ч)	Выход, %
Биомасса тростника после ножевой мельницы	3,4 ± 0,1	13,1 ± 0,3
-196 °С	6,0 ± 0,1	19,1 ± 0,5
10 °С	6,3 ± 0,5	20,8 ± 0,4
100 °С	6,3 ± 1,9	16,5 ± 0,4
180 °С	5,0 ± 0,1	14,8 ± 0,4

Увеличение объёма микропор, недоступных для сорбции ферментов, а также экранирующее действие продуктов разложения и конденсации полифенолов на поверхности частиц субстрата, активированного при 180 °С, сорбирующих целлюлолитические ферменты, препятствуют взаимодействию (эффективной сорбции) последних с разупорядоченной целлюлозой и протеканию реакций ферментативного гидролиза.

Оптимальным режимом механической активации высоколигнифицированного сырья является обработка при 10 °С. При незначительном увеличении показателя удельной площади поверхности в результате механического воздействия достигается достаточная аморфизация и, как следствие, повышение доступности целлюлозы для атаки ферментами. Также в данных условиях не происходит расстекловывание полифенолов растительного сырья и образование ингибирующего слоя продуктов разложения лигнина на поверхности частиц (Таблица 8).

**В третьем параграфе** представлены результаты по переработке целлюлозы с целью подготовки её для сорбции гуминовых кислот и проведения масштабирования механохимической обработки трудноперерабатываемого сырья.

Повышенная способность гуминовых кислот к связыванию с неорганическими и органическими веществами широко используется для создания различного сорта сорбентов, например, за счёт образования хелатных комплексов с тяжёлыми металлами. Было высказано предложение, что концентрирование лигнина на поверхности клеточной стенки в сочетании с большим количеством пор должны обеспечивать повышенную сорбционную способность лигноцеллюлозного сырья по отношению к гуминовым кислотам. В случае биомассы тростника, активированной при 180 °С, наблюдался противоположный эффект: в экспериментах по сорбции гуминовых кислот из раствора лигнин смывался с поверхности частиц и переходил в раствор, что может быть объяснено повышенным сродством и высокой способностью к связыванию с гуминовыми кислотами, по сравнению с сорбцией на целлюлозной матрице, что приводит к его переходу в раствор. Наилучшим показателем сорбционной ёмкости характеризуется образец высоколигнифицированной биомассы тростника, обработанный при 100 °С. В данных условиях активации повышается подвижность полимеров растительного сырья, но не происходит перераспределения лигнина на

поверхность клеточной стенки, что способствует повышенной сорбции гуминовых кислот в 8 раз в сравнении с выделенным в индивидуальном виде лигнином.

В данном параграфе также приведены экспериментальные данные по масштабированию механохимической обработки трудноперерабатываемого растительного сырья – рисовой лузги – до полупромышленных масштабов в проточной центробежной роликовой мельнице РМ-50. Отнесение данного материала к классу трудноперерабатываемого сырья обусловлено повышенным содержанием минеральной компоненты – диоксида кремния. Диоксид кремния образует на поверхности материала кремнезёмную оболочку, что накладывает ряд ограничений на тип, интенсивность и продолжительность предварительной механической обработки.

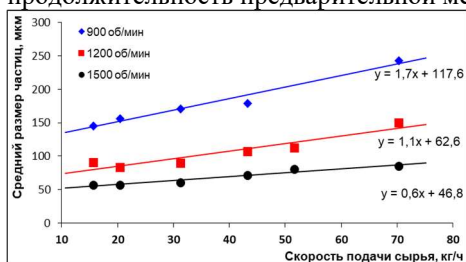


Рисунок 6 – Зависимость среднего размера частиц от условий механической активации в проточной центробежной роликовой мельнице РМ-50

ротора на каждые 30 об/мин приходится увеличение размера частиц на 7 мкм.

Варьируя скорость подачи сырья и интенсивность воздействия в проточной центробежной мельнице, можно получать увеличение площади поверхности в среднем в 2-4 раза, снижение степени кристалличности до 25 %.

Практически семикратное увеличение выхода гидролиза обеспечила механическая активация при 1500 об/мин со скоростью подачи сырья 30 кг/ч. Возрастание выхода гидролиза (с 3 % до 20 %) обуславливается увеличением удельной площади поверхности (с 0,52 до 1,97 м<sup>2</sup>/г), снижением степени кристалличности целлюлозы (в 2 раза), а также разупорядочением супрамолекулярной структуры клеточных стенок.

Были определены минимально возможные размеры частиц и определена зависимости от интенсивности механического воздействия (Рисунок 6). Показано, что минимально возможный размер частиц, полученный при максимальной

энергонапряжённости составляет 45-50 мкм. Установлено, что при уменьшении частоты вращения

Кроме того, определены максимально достижимые концентрации водорастворимых форм кремния, а также оценено удельное изменение концентраций при увеличении энергонапряжённости (Рисунок 7). Максимально достижимая концентрация водорастворимых форм кремния, отвечающая скорости вращения ротора 1500 об/мин и скорости подачи сырья, стремящейся к нулю, равна 40 мг/л.

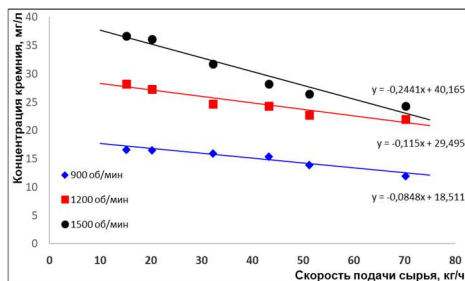


Рисунок 7 – Зависимость равновесной концентрации водорастворимых форм кремния от условий механической обработки в проточной центробежной роликовой мельнице РМ-50

Для режимов активации со скоростью вращения 1200 и 900 об/мин эти значения составили 29 и 19 мг/л, соответственно. С учётом энергетических затрат и минимального угла наклона, что свидетельствует о более эффективном режиме обработки, оптимальным режимом можно признать частоту вращения ротора 1200 об/мин и скорость подачи сырья 43 кг/час, что приводит к получению продукта с равновесной концентрацией растворимых хелатов равной 24 мг/л.

## Выводы

1. Твёрдофазные материалы растительного происхождения – биомасса тростника (содержание лигнина 38,5 %) и рисовая лузга (содержание диоксида кремния 20,7 %) охарактеризованы комплексом физико-химических методов и отнесены к трудноперерабатываемому сырью.

2. Сравнение методов определения степени кристалличности целлюлозы по порошковым рентгенограммам показало большую методологическую применимость подхода Сегала (по сравнению с методами Ритвельда и деконволюции с применением приближения Лоренца) в изучении процессов аморфизации кристаллитов целлюлозы, как в индивидуальном виде, так и в составе растительного сырья.

3. Установлена кристаллическая структура (параметры и углы элементарной ячейки) индивидуальной  $\alpha$ -целлюлозы и целлюлозы в составе исследуемых материалов – соломы пшеницы и биомассы тростника. Аморфизация кристаллитов целлюлозы происходит пропорционального продолжительности и интенсивности механического воздействия в течение первых 10 минут активации. Степень аморфизации кристаллитов целлюлозы достигает 60 %.

4. Установлено, что механическая активация трудноперерабатываемых видов растительного сырья приводит к повышению реакционной способности продуктов за счёт снижения среднего размера частиц и степени кристалличности, увеличения удельной и доступной площади поверхности, а

также изменения супрамолекулярной структуры материалов. Удельная площадь поверхности образцов  $\alpha$ -целлюлозы увеличивается с 1,6 до 3,0 м<sup>2</sup>/г, соломы пшеницы – с 2,2 до 4,6 м<sup>2</sup>/г, биомассы тростника – с 0,1 до 3,2 м<sup>2</sup>/г. Наблюдается образование трещин в результате хрупкого измельчения при низкой температуре механической активации.

5. При механической активации при высокой температуре продемонстрировано образование большого количества пор диаметром от 10-20 нм до 50-200 нм и электроноплотного вещества – лигнина и продуктов его разложения – на поверхности частиц продукта.

6. Разработана феноменологическая модель, описывающая процесс недиффузионного удаления лигнина из структуры высоколигнифицированного растительного сырья при механической активации при высоких температурах. Электронномикроскопически подтверждена ведущая роль механического воздействия в процессе термомеханической делигнификации.

7. Определены оптимальные условия проведения механической активации (10 °С) трудноперерабатываемого растительного сырья (биомассы тростника), приводящие к повышению выхода гидролиза в 1,5 раза.

8. На основании поисковых экспериментов по предварительной механохимической подготовке лигноцеллюлозной матрицы к сорбции гуминовых кислот был предложен механохимический метод обработки высоколигнифицированного сырья для создания комплексных сорбентов состава «гуминовая оболочка – лигноцеллюлозное ядро», показано увеличение относительной сорбционной ёмкости в 8 раз в сравнении с выделенным лигнином. Произведено масштабирование механохимической обработки трудноперерабатываемого растительного сырья – рисовой лузги. Определены оптимальные режимы механической активации в проточной центробежной роликовой мельнице, обеспечивающие повышение выхода гидролиза в 7 раз и водорастворимых форм кремния с 6 до 24 мг/л.

### Список цитируемой литературы

1. Luterbacher, J.S. Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules / J.S. Luterbacher, Alonso, D. Martin, J.A. Dumesic // *Green Chemistry*. – 2014. – V. 16. – P. 4816-48838.

2. Boldyreva, E. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? / E. Boldyreva // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – P. 7719-7738.

3. Ломовский, О.И. Механохимия в решении экологических задач / О.И. Ломовский, В.В. Болдырев. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с.

4. Politov, A. Increasing the energy yield of mechanochemical transformations selected case studies / A. Politov, O. Golyazimova // *Faraday Discussions*. – 2014. – V. 170. – P. 345-356.

5. Kumar, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production / P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2009. – V. 48. – N. 8. – P. 3713-3729.
6. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009.
7. French, A.D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose Polymorphs / A.D. French // *Cellulose*. – 2014. – V. 21. – P. 885-896.
8. Chow, S.-Z. Thermal softening and degradation of wood and bark / S.-Z. Chow, K.J. Pickles // *Wood and Fiber Science*. – 1971. – N. 3. – P. 166-178.

**Основные результаты диссертации опубликованы в работах:  
Статьи в рецензируемых научных журналах:**

1. Podgorbunskikh, E.M. Pretreatment of rice husk in a pilot scale mill for further enzymatic hydrolysis/ E.M. Podgorbunskikh, A.L. Bychkov, O.I. Lomovskii // *Catalysis in Industry*. – 2016. – V. 8. – N. 3. – P. 274–279.
2. 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.
3. Бычков, А.Л. Изменения влажности продуктов механохимической обработки из растительного сырья при хранении / А.Л. Бычков, В.А. Бухтояров, Е.М. Подгорбунских, С.Ю. Абрамов, О.И. Ломовский, Е.С. Бычкова // *Хранение и переработка сельхозсырья*. – 2016. – № 8. – С. 5-9.
4. Podgorbunskikh, E.M. Changes in the structure of cell wall polymers in thermomechanical pretreatment of highly lignified plant feedstock / E.M. Podgorbunskikh, E.I. Ryabchikova, A.L. Bychkov, O.I. Lomovskii // *Doklady Physical Chemistry*. – 2017. – V. 473. – P. 49-51.
5. 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.
6. 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. – P. 1-5.
7. Bychkov, A.L. Mechanochemical modification of the composition and structure of plant raw materials to control the combustion of alternative fuel / A.L. Bychkov, E.M. Podgorbunskikh, T.S. Skripkina, A.P. Burdukov, O.I. Lomovsky // *MATEC Web of Conferences*. – 2017. – V. 115. 06003.

## Тезисы докладов и статьи в сборниках трудов конференций:

1. Подгорбунских, Е.М. Механическая активация ферментативного гидролиза лигноцеллюлозного материала – рисовой лузги / Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // Высокие технологии в современной науке и технике: Сборник науч. трудов II Всерос. конф. 27-29 марта 2013 г. – Томск, 2013. – С. 109–111.
2. Podgorbunskikh, E.M. Mechanical pretreatment of rice husk to activate the enzymatic hydrolysis / E.M. Podgorbunskikh, A.L. Bychkov, O.I. Lomovsky // Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies: Abstracts of the IV International Conf. June 25-28, 2013. – Novosibirsk, 2013. – P. 184.
3. Подгорбунских, Е.М. Влияние механической активации на ферментативный гидролиз биомассы тростника / Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Сборник докл. VI Всерос. конф. 22-24 апреля 2014 г. – Барнаул, 2014. – С. 17-19.
4. Подгорбунских, Е.М. Масштабирование механической активации рисовой лузги в центробежной роликовой мельнице / Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Сборник докл. VI Всерос. конф. 22-24 апреля 2014 г. – Барнаул, 2014. – С. 328-329.
5. Podgorbunskikh, E.M. Increasing the reactivity of carbohydrate polymers of reed biomass by mechanical activation / E.M. Podgorbunskikh, A.L. Bychkov, O.I. Lomovsky // Abstracts of the VIII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Krakow, Poland, June 22-26, 2014. – Krakow, 2014. – P. 50.
6. Подгорбунских, Е.М. Механическая активация рисовой лузги в полупромышленной центробежной роликовой мельнице / Е.М. Подгорбунских // Наука. Технологии. Инновации: Материалы Всерос. конф. 2-6 декабря 2014 г. – Новосибирск, 2014. – С. 188-190.
7. Подгорбунских, Е.М. Исследование механохимических превращений полимеров трудноперерабатываемого растительного сырья / Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов: Тез. докл. II Всерос. конф. (с междунар. участ.). 25-28 октября 2015 г. Новосибирск, 2015. – С. 19.
8. Podgorbunskikh, E.M. Mechanochemistry in technology bioconversion of plant raw materials / E.M. Podgorbunskikh, A.L. Bychkov, O.I. Lomovsky // Current Issues of Biologically Active Compound Chemistry and Biotechnology: Abstracts of the 6th Russian-Korean Conf. July 5-10, 2015. – Novosibirsk, 2015. – P. 248.
9. Подгорбунских, Е.М. Механическая активация лигноцеллюлозного сырья для получения экологически чистого жидкого биотоплива / Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // Горение топлива: теория,

эксперимент, приложения: Тез. докл. IX Всерос. конф. с междунар. участ. 16-18 ноября 2015 г. – Новосибирск, 2015. – С. 109.

10. Подгорбунских, Е.М. Изучение механохимической аморфизации целлюлозы при помощи синхротронного излучения / Е.М. Подгорбунских, А.И. Анчаров, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: Сборник матер. V Всерос. конф. с междунар. участ. 26-27 ноября 2015 г. – Чебоксары, 2015. – С. 138.

11. Подгорбунских, Е.М. Термомеханическая активация полимеров трудноперерабатываемого растительного сырья / Е.М. Подгорбунских // Наука. Технологии. Инновации: Материалы Всерос. конф. 1-5 декабря 2015 г. – Новосибирск, 2015. – С. 185-187.

12. Подгорбунских, Е.М. Влияние температуры механической активации на ферментативный гидролиз биомассы тростника / Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: Материалы 9-ой Всерос. конф. с междунар. участ. 18-20 мая 2016 г. – Бийск, 2016. – С. 212-214.

13. Подгорбунских, Е.М. Влияние механической активации на реакционную способность полимеров растительного сырья / Е.М. Подгорбунских, Н.В. Булина, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016: Сборник тез. докл. Всерос. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение» 20-23 сентября 2016 г. – Екатеринбург, 2016. – С. 251-253.

14. Подгорбунских, Е.М. Механохимическая модификация лигноцеллюлозного сырья для создания частиц-сорбентов тяжелых металлов / Е.М. Подгорбунских, Т.С. Скрипкина, Е.И. Рябчикова, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // Молодежь в науке – 2016: Матер. XIII Междунар. конф. 22-25 ноября 2016 г. – Республика Беларусь, г. Минск, 2016. – С. 360.

15. Подгорбунских, Е.М. Влияние механической активации на изменение площади поверхности растительного сырья / Е.М. Подгорбунских // Фундаментальные и прикладные исследования: естественные науки: Сборник науч. труд. Всерос. науч. конф. 2 декабря 2016 г. – Новосибирск, 2016. – С. 53-55.

16. Подгорбунских, Е.М. Аморфизация целлюлозы растительного сырья при механической активации / Е.М. Подгорбунских // Наука. Технологии. Инновации: Материалы Всерос. науч. конф. 5-9 декабря 2016 г. – Новосибирск, 2016. – С. 71-73.

17. Подгорбунских, Е.М. Влияние механической активации на изменение площади поверхности лигноцеллюлозного сырья / Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // Новые достижения в химии и химической

технологии растительного сырья: Сборник докл. VII Всерос. конф. с междунар. участ. 24-28 апреля 2017 г. – Барнаул, 2017. – С. 22-24.

18. Подгорбунских, Е.М. Изменение кристаллической структуры целлюлозы в процессе механической активации / Е.М. Подгорбунских, Н.В. Булина, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский О.И. // «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности»: Матер. 11-ой Всерос. конф. с междунар. участ. 23-25 мая 2018 г. – Бийск, 2016. – С. 376-378.

19. Подгорбунских, Е.М. Влияние механической активации на кристаллическую структуру растительного сырья / Е.М. Подгорбунских, Н.В. Булина, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // Физикохимия растительных полимеров: Материалы VII Междунар. конф. 3-6 июля 2017 г. – Архангельск, 2017. – С. 173-177.

20. Подгорбунских, Е.М. Термомеханическая активация ферментативного гидролиза биомассы тростника / Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский О.И. // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности»: Матер. 11-ой Всерос. конф. с междунар. участ. 23-25 мая 2018 г. – Бийск, 2018. – С. 379-381.

21. Podgorbunskikh, E.M. Change in the degree of crystallinity of  $\alpha$ -cellulose and plant raw material under mechanical pretreatment / E.M. Podgorbunskikh, A.L. Bychkov, N.V. Bulina, O.I. Lomovsky // Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies: Abstracts of the IV International Conference. June 25-28, 2018. – Novosibirsk, 2018. – P. 155.

### **Благодарности**

Автор работы выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.х.н. А.Л. Бычкову за руководство, постановку задачи, помощь в проведении экспериментальных работ, в анализе и обсуждении полученных результатов. Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Булиной Н.В. (ИХТТМ СО РАН), д.б.н. Рячицкой Е.И. (ИХБФМ СО РАН), к.х.н. Ломовскому И.О. (ИХТТМ СО РАН), к.х.н. Анчарову А.И. (ИХТТМ СО РАН), д.х.н. Просанову И.Ю. (ИХТТМ СО РАН), к.х.н. Михайленко М.А. (ИХТТМ СО РАН), ведущему инженеру Корнаковой Т.А. (НИОХ СО РАН), к.х.н. Деркачевой О.Ю. (ВШТЭ СПбГУПТД).

Автор глубоко признателен всем сотрудникам Лаборатории химии твердого тела ИХТТМ СО РАН за помощь и поддержку.