

ДРЕВЕСИНА КАК ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ. ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОСТЬ

VII. ГИДРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ КАК ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Г.Н. Кононов, В.А. Петухов, А.Н. Иванкин✉

ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), Россия, 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

aivankin@inbox.ru

Представлены материалы истории развития методов гидролиза древесины и другого растительного сырья. Изложены экспериментальные и промышленные методы гидролиза древесины концентрированными и разбавленными кислотами на фоне развития их аппаратного исполнения и качества готовой продукции. Рассмотрены химические и биохимические методы переработки древесных гидролизатов на фурфурол, ксилит, ксилитан, этанол и белковые концентраты. Отмечена необходимость реанимирования этой отрасли переработки древесины и намечены пути ее развития. Статья является седьмой в цикле «Древесина как химическое сырье. История и современность». Предыдущие части опубликованы в журнале «Лесной вестник» / Forestry Bulletin: 2020. Т. 24, № 1, № 6; 2021. Т. 25, № 3; 2022, Т. 26, № 1, № 2; 2023, Т. 27, № 3, № 6; 2024. Т. 28, № 6.

Ключевые слова: гидролиз древесины, перколяция, инверсия, гидролизаты, ферменты, иммобилизация

Ссылка для цитирования: Кононов Г.Н., Петухов В.А., Иванкин А.Н. Древесина как химическое сырье. История и современность. VII. Гидролиз древесины как путь получения ценных продуктов // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2026. Т. 30. № 3. С. 70–105. DOI: 10.17816/2542-1468-2026-3-70-105

*«Превращение дерева в сахар есть без сомнения
достопримечательное явление»*

А. Браконно, 1819 г.

Древесина издревле является ценнейшим возобновляемым источником для производства строительных и конструкционных материалов, служит сырьем для получения широкого спектра химических веществ различного назначения. Как материал природного происхождения древесина построена из биополимерных структур, которые должны подвергаться гидролитическим превращениям в процессе получения из них необходимых химических соединений [1, 2].

Древесинное вещество, составляющее основу физической структуры древесины, представляет собой сложный лигноуглеводный комплекс взаимосвязанных высокомолекулярных соединений различной природы. И если процесс делигнификации древесины направлен на получение технических целлюлоз с энергохимической утилизацией нецеллюлозных продуктов в виде

отработанных щелоков, то гидролиз древесины направлен на использование полисахаридной части древесины (в основном целлюлозы) для получения моносахаридов с их дальнейшей химической и биохимической переработкой [3, 4].

Получаемые пентозные гидролизаты перерабатывают химическими методами в целях извлечения фурфурола, скипидара и метанола, а отдельные представители моносахаридов используют для получения дульцита, маннита, ксилита и их производных [5].

В результате биохимической переработки гексозных сахаров («сбраживаемых») под действием ферментов дрожжей получают этанол. Используя другие штаммы дрожжей, а также бактерий можно получить бутанол, ацетон, масляную, молочную, лимонную и уксусную кислоты, глицерин и уксусный альдегид. Культивированием на древесных гидролизатах простейших, микроскопических грибов и некоторых водорослей получают кормовые и пищевые белки, содержащие до 50 % усвояемого

человеком протеина, а простейшие *Eudomices vernalis* и плесневые грибы *Sporotrichum*, питаясь сахарным гидролизатом, накапливают до 30...50 % жиров [6].

В процессе технического гидролиза лигнинная часть древесины не используется. Она в виде «гидролизного лигнина» образует многотоннажный отход, комплексная переработка которого в настоящее время не проводится, что служит причиной активизации современных научных исследований в этом направлении.

Цель работы

Цель работы — рассмотрение методов гидролиза древесины и родственного растительного сырья и способов химической и биохимической переработки гидролизатов на фоне исторического развития технологий.

Гидролиз древесины концентрированными кислотами

Первые работы, посвященные гидролизу полисахаридов, опубликованы в 1811 г., когда адъюнкт по химии Императорской академии наук К.С. Кирхгоф показал, что крахмал при обработке раствором серной кислоты при нагревании превращается в глюкозу. В том же году независимо от К.С. Кирхгофа аналогичные результаты в Казанском университете получил И.Ф. Вуттич (1783–1850) [7]. К.С. Кирхгоф разработал технологический процесс, по которому крахмал обрабатывался 0,5%-й серной кислотой в закрытом медном кубе при кипячении в течение 24...25 ч с последующей обработкой древесным углем для осветления и мелом для нейтрализации серной кислоты, с осаждением гипса, фильтрованием и выпариваем до кристаллизации глюкозы с выходом 75 %. Метод, разработанный К.С. Кирхгофом, положил начало развитию крахмально-паточной промышленности, использующей в качестве сырья зерно, картофель и другие крахмалосодержащие продукты. Интересно, что на нескольких винокуренных заводах на севере России в 1870–1880-е годы спирт получали из продукта гидролиза оленьего мха — ягеля, содержащего особый вид крахмала — лихенин [8].

Древесина содержит небольшое количество крахмала — от 0,4 до 5,4 % [9, 10]. Крахмал выступает в качестве резервного полисахарида, впервые выделенного из нее в 1933 г. Дж.А. Кэмбеллом (1917–1989). Однако в состав древесины в значительно большем количестве входит другой полисахарид — целлюлоза (от 52 до 57 %), которая при гидролизе так же,

как и крахмал, может давать глюкозу. Кроме того, в состав древесины входит значительное количество нецеллюлозных полисахаридов — гемицеллюлоз, в количестве от 9 до 43 %, которые при гидролизе превращаются в маннозу, ксилозу, галактозу, арабинозу, рамнозу и другие моносахариды [11].

Первым ученым, исследовавшим гидролиз целлюлозы в составе льняного полотна и древесины белого бука, был А. Браконно (1780–1855), французский химик, профессор из Нанси, который по результатам проведенных исследований представил 4 ноября 1819 г. во Французскую академию наук доклад о способе превращения древесных веществ с помощью серной кислоты в гумми, сахар, некоторые кислоты и с помощью извести в гумус. А. Браконно обрабатывал древесину 91,5%-й серной кислотой, при этом она частично растворяясь, незначительно обугливалась и после разбавления водой и нагревания превращалась в сахар подобный виноградному.

Спустя три года, в 1822 г., русский химик П. Фогель в опубликованной им статье «О превращении древесных волокон в камедь и сахарное вещество» указал, что концентрация кислоты, применявшейся А. Браконно и обугливавшей часть древесины должна быть снижена до 87 % для предотвращения этого нежелательного эффекта. В своих исследованиях П. Фогель подвергал гидролизу березовую стружку, солому, льняное полотно, хлопчатобумажную ткань, писчую бумагу и бумагу старых фолиантов.

После работ П. Фогеля в научной литературе долгое время не появлялись публикации, посвященные проблеме осахаривания растительных тканей.

Так продолжалась до 1854 г., когда французское правительство в связи с Русско-турецкой войной издало декрет «О запрещении получения спирта из зерна» вследствие его недостатка. Это послужило стимулом к изысканию нового источника сахара для винокуренной промышленности. Поиски увенчались успехом. В 1854 г. профессор Т.Ж. Пелуз (1808–1867) сообщил во Французскую академию наук о том, что в его лаборатории химиком Арну [12] разработан новый способ получения спирта из древесины путем превращения в сахар. Метод Арну заключался в обработке сухой древесины тополя «купоросным маслом» в соотношении 1:1,1 в течение 12...24 ч с последующим разбавлением водой, кипячением, нейтрализацией известью, фильтрованием для удаления гипса и лигнина и сбраживанием дрожжами с последующей отгонкой образовавшегося спирта, с выходом до 200 л из 1 т древесины.

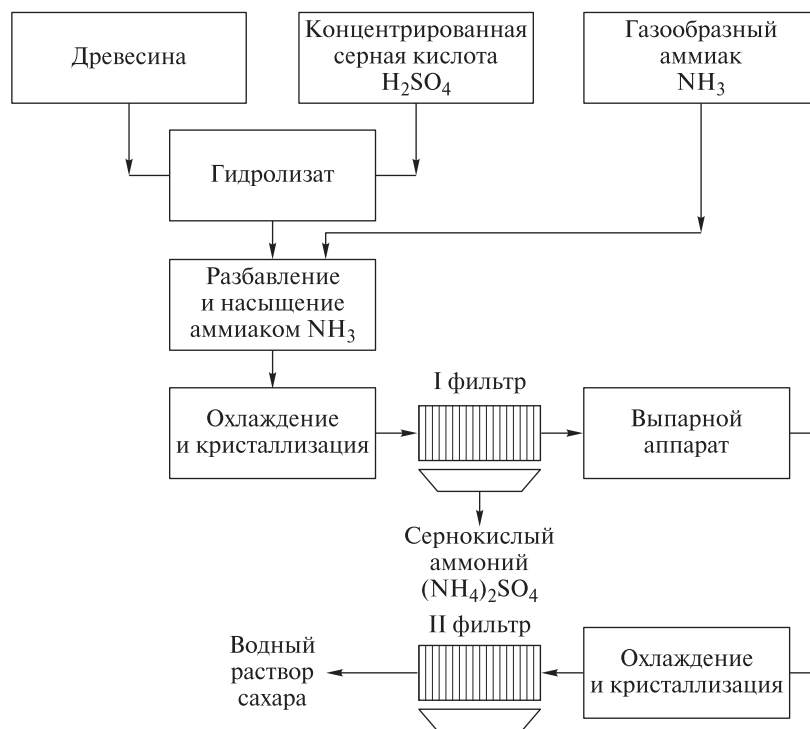


Рис. 1. Схема гидролиза древесины по методу «Вальдгоф и Клемма»
 Fig. 1. Scheme of wood hydrolysis applying the Waldhof and Klemma method

В 1855 г. в Париже под руководством Т.Ж. Пелуза был построен первый гидролизный завод по получению спирта из древесины по методу Арну [5, 12].

Позднее в Женеве был построен еще один завод под руководством химика Г. Варрентраппа, однако большой расход серной кислоты и трудности с ее регенерацией привели к постепенному свертыванию производства [12]. И только в 1919 г. на немецкой фабрике «Вальдгоф и Клемма» был реализован достаточно эффективный метод регенерации серной кислоты обработкой кислого гидролизата аммиаком с последующем сбраживанием сахаров, фильтрацией, отгонкой спирта и кристаллизацией сульфата аммония при выпаривании для его использования при термической регенерации серной кислоты (рис. 1).

В 1856 г. Ж.А. Бешан (1816–1908) выяснил, что другая концентрированная кислота, а именно «дымящая» соляная с концентрацией 37...38,9 % медленно растворяет целлюлозу [12]. В 1859 г. Т.Ж. Пелуз обнаружил, что сверхконцентрированная 41%-ная соляная кислота является хорошим средством для гидролиза целлюлозы, превращая ее в глюкозу в течение 48 ч при комнатной температуре [5, 12].

В 1913 г. это явление было подробно изучено Р.М. Вильштеттером (1872–1942) и Цейхмей-

стером и легло в основу некоторых патентов, реализованных Ф. Бергиусом, работавшим в акционерном обществе «Вольдшмидт» в г. Эссене. Практическая разработка технологии была начата в 1916 г. при участии приглашенного для этой цели шведского химика Э. Хёглунда (1887–1959) и опробована на опытной установке в Маннгейме-Рейнау (Германия). Положительные результаты послужили основанием для постройки в 1924 г. небольшого завода на берегу Женевского озера в Швейцарии. Отработанная технология заключалась в использовании батареи диффузоров с кислотостойкой футеровкой из продорита (90 % кварцевого песка и 10 % каменноугольного пека) для увеличения концентрации сахарного раствора с последующей его выпаркой в вакууме с помощью нагретого нефтяного масла газойль (рис. 2, 3). Данная технология была использована при постройке большого гидролизного завода в Маннгейме-Рейнау в 1933 г. Впоследствии немецкий химик-технолог Ф. Бергиус (1884–1949) отказался от выпарки горячим маслом и перешел на вакуум-выпарные аппараты с керамическими трубками и использование камерных сушилок для получения кристаллического сахара [12].

Завод был рассчитан на выпуск только кормового сахара в количестве 6000...8000 т в год. Этот сахар представлял собой темно-серую

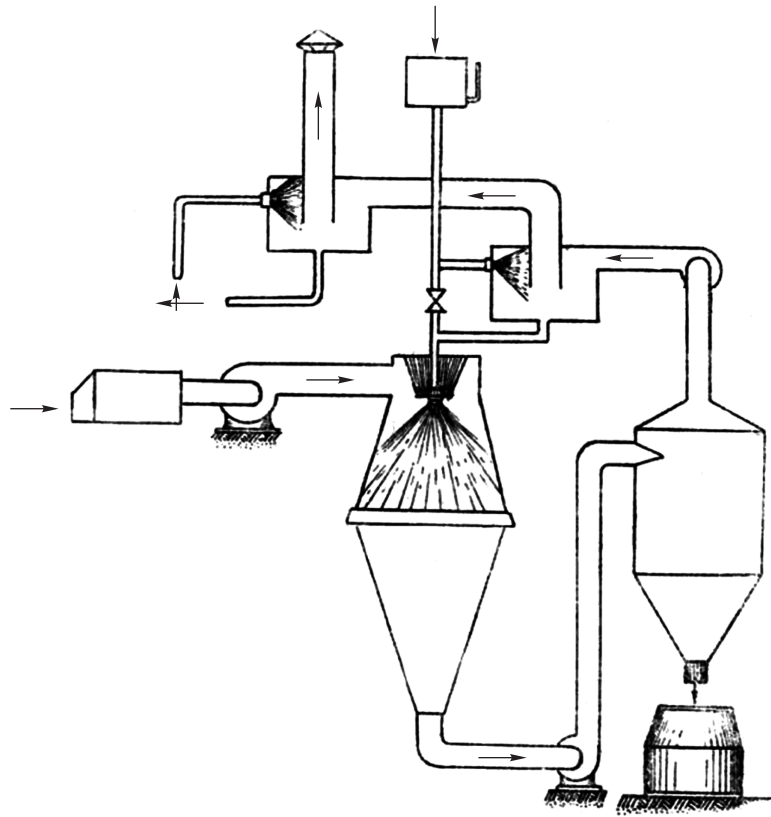


Рис. 2. Схема камерной сушилки
Fig. 2. Chamber dryer scheme

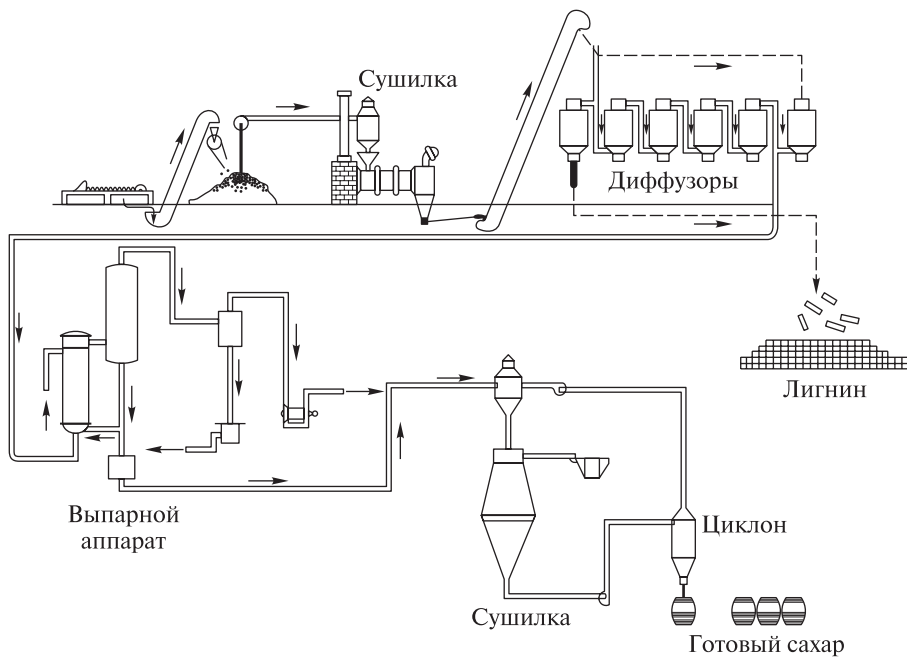


Рис. 3. Схема гидролиза древесины по методу Бергиуса
Fig. 3. Wood hydrolysis scheme by using the Bergius method

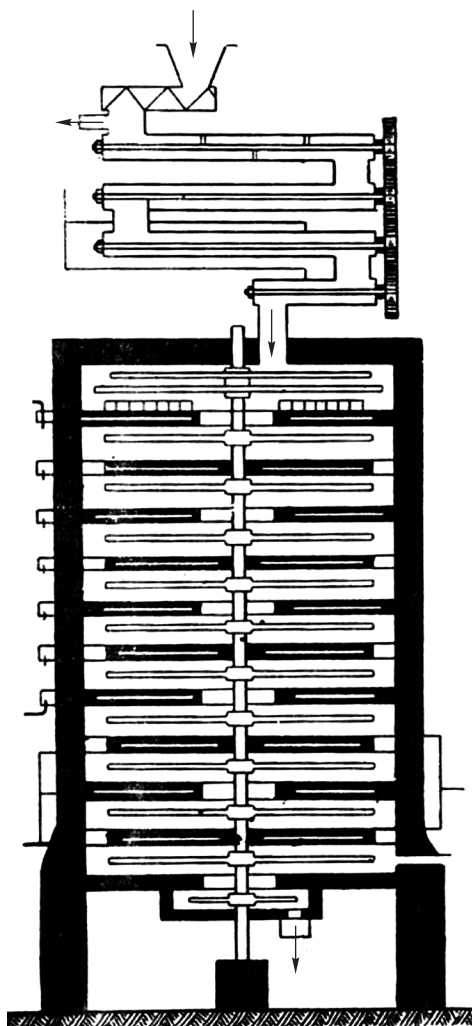


Рис. 4. Схема смесителя с дигестером
Fig. 4. Mixer with a digester scheme

гигроскопичную массу, содержащую 56 % глюкозы, 18 % маннозы, 7,6 % ксилозы, 2,5 % галактозы, 1,5 % фруктозы, 2 % лигнина, 2,5 % хлористого водорода и 11 % воды [5]. В 1934 г. завод был значительно расширен для переработки кормового сахара в кристаллическую глюкозу и винный спирт с получением из 1 т абсолютной сухой древесины 200 кг кристаллической глюкозы и 450 кг других сахаров в древесной мелассе, дающей при брожении 220 л спирта. Впоследствии начиная с 1939 г., мелассу перерабатывали не на спирт, а на кормовые дрожжи.

В 1941 г. был построен более мощный завод в г. Регенсбурге производительностью 20 000 т в год сахаров с переработкой всего их объема на соседнем дрожжевом заводе [5]. Гидролизный лигнин, образующийся в количестве до 30 % промывался в диффузорах и поступал на изготовление топливных брикетов, а образовавшаяся

уксусная кислота в количестве 0,3...0,4 % отгонялась вместе с соляной кислотой [12].

Другой метод гидролиза, но с применением не сверхконцентрированной соляной кислоты, а газообразного хлористого водорода был разработан Террисом и Леви при поддержке французского общества «Продор» и реализован на нескольких французских заводах начиная с 1927 г. Метод заключался в обработке древесных опилок в смесителе из керамических труб диаметром 300 мм газообразным хлористым водородом в течение 15 мин., с последующим их перемещением на полках 12-этажного дигестера, напоминающего печь для обжига колчедана, высотой 9 м и диаметром 3,6 м, в котором они перемещались с помощью покрытых эбонитом скребков последовательно на нижние полки и обрабатывались противотоком хлористого водорода (рис. 4).

Из дигестера осахаренные опилки поступали через подогреватель, нагреваемый калорифером в аналогичный по конструкции регенератор, где током нагретого до 70 °С воздуха из них удалялась основная масса хлористого водорода. После регенератора масса поступала в батарею диффузоров где обрабатывалась кипящей водой для извлечения сахаров (рис. 5).

На английских гидролизных заводах фирмы Commercial Alcohol Co использовался другой метод, подразумевающий обработку опилок концентрированной соляной кислотой, а затем в верхней части специального аппарата газообразным хлористым водородом при температуре 10 °С с перемешиванием. Затем частично осахаренная древесина через шаровой клапан поступала в нижнюю часть аппарата для инверсии острым паром при температуре 60 °С в течение 5...10 мин. Выходящий гидролизат разбавлялся водой, отделялся от лигнина центрифугированием и продувался горячим воздухом с температурой 90...100 °С в специальных колонках для отделения хлористого водорода. Выход сахаров составлял около 50 % абсолютно сухой древесины [4].

Гидролиз древесины разбавленными кислотами

Большой расход концентрированных кислот и трудности их регенерации направили исследования ученых на изучение возможности использования разбавленных кислот для гидролиза древесины массы.

Первые исследования в этом направлении относятся к работам А. Пайена в 1844 г., изучавшего возможность использования разбавленной соляной кислоты для гидролиза дре-

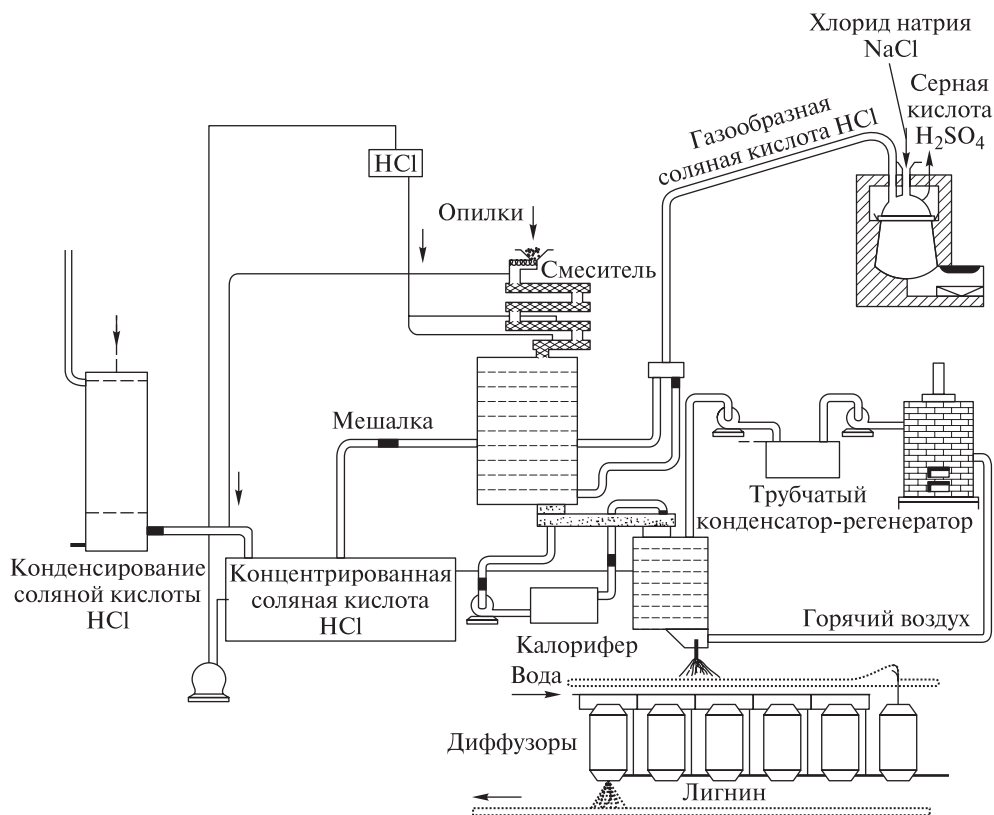


Рис. 5. Схема гидролиза древесины по методу «Продор»

Fig. 5. Scheme of wood hydrolysis using the «Prodor» method

весины и опытам М. Берто (1827–1907) по гидролизу лиственничной камеди разбавленной серной кислотой при температуре 100 °С в целях получения галактозы.

Более поздние попытки по использованию 8–10%-й соляной кислоты при повышенном давлении с нейтрализацией гидролизата известью не привели к желаемым результатам по причине ингибирования последующего процесса брожения образовавшимся хлоридом кальция, что вызвало необходимость отказаться от соляной кислоты и перейти к серной [5].

Впервые гидролиз древесины, разбавленной 3–5%-й серной кислотой при повышенном давлении и температуре 180 °С был осуществлен бельгийцем Л. Мельсенсом (1814–1886) [5, 12].

В 1877 г. русским химиком Н.П. Чирвинским (1848–1920) были проведены исследования по гидролизу древесных опилок, сена, соломы и отрубей 0,5–1,0%-й серной кислотой при кипячении. В 1882 г. даже появились сведения о работе небольшого завода в городе Золин (Галиция, Австрийская империя) по так называемой технологии А. Понса с проведением гидролиза 1,0–1,5%-й серной кислотой в медных автоклавах при температуре выше 100 °С с выходом спирта при последующем сбражива-

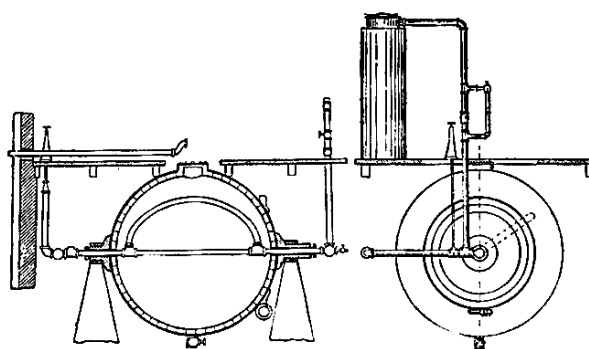


Рис. 6. Вращающийся шаровой автоклав для гидролиза древесины

Fig. 6. Rotating ball autoclave for wood hydrolysis

нии гидролизата, образующегося в количестве 75 л из 1 т абсолютно сухой древесины [12, 13].

В 1894 г. в Германии был взят патент норвежским химиком Э. Симонсоном (1867–1918) на гидролиз древесины 0,4–0,8%-й серной кислотой при давлении 0,7...0,9 МПа и соответствующей температуре острого пара в течение 15...20 мин., а в 1898 г. он провел испытания на заводе в г. Осло (Норвегия) [5]. Гидролиз проводился в шаровом вращающемся автоклаве

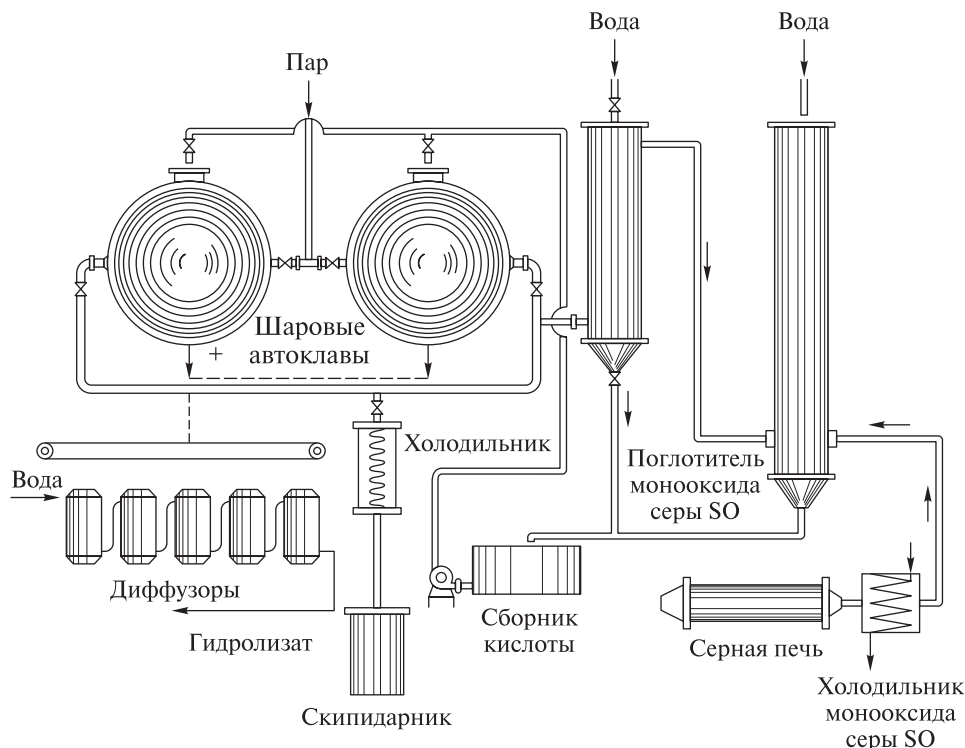


Рис. 7. Схема гидролиза древесины сернистой кислотой по методу Классена

Fig. 7. Scheme of wood hydrolysis with sulfurous acid according to the Klyassen method

объемом 7,5 м³, облицованном внутри листовым свинцом. Нейтрализация гидролизата и его сбраживание проводилось в двух деревянных чанах объемом 3 и 4 м³, а отгонка спирта велась на кубовой колонне с выходом 60...65 л из 1 т абсолютно сухой древесины (рис. 6).

В 1899 г. в России появилась работа О.К. Гиллера-Бомбина (1866–1942) под названием «Промышленный опыт получения винного спирта из дерева в России», в которой были изложены результаты двухлетних опытов на лесопильном заводе фирмы «Сурков и Шергольд» в г. Архангельске по апробации метода Э. Симонсона. В работе указывались недостатки и рекомендации по применению батареи автоклавов для увеличения концентрации гидролизатов до 12...14 %, а также снижению температуры до 140 °С при давлении 0,4 МПа и концентрации кислоты до 0,2...0,5 %. При этом выход спирта достигал 125 л из 1 т древесины [14]. Однако крупномасштабная реализация метода Симонсона и рекомендации О.К. Гиллера-Бомбина была осуществлена только спустя 10 лет в США на заводе в Джорджтауне после неудачного внедрения изобретения другого ученого — профессора Рейнско-Вестфальского технического университета в Ахене (Германия) А. Классена (1843–1934).

А. Классен в 1899–1900 гг. заявил несколько патентов на метод гидролиза древесины водным

раствором сернистой кислоты концентрацией до 1 %. Хотя сернистая кислота впервые была предложена еще в патенте 1866 г., основоположником сульфитного метода варки целлюлозы Б.Ч. Тилманом (1821–1901) в качестве делигнификатора древесины [15]. Однако годом ранее Ф.Г. Варрентрап сообщал, что в г. Женеве создано общество по получению бумаги и спирта из древесины с использованием этого реагента [16]. Различие в этих процессах объясняется тем, что делигнификация протекает при температуре 100 °С, при которой лигнин полностью сульфурится, превращаясь в лигносульфонаты и растворяется. В этих условиях гидролизуются только гемицеллюлозы, а при температуре 120...145 °С, указанной в патентах А. Классена, лигнин конденсируется и не растворяется, а гидролизуется вся углеводная часть древесины, в том числе и гемицеллюлозы и целлюлоза [16].

В 1903 г. А. Классен продал права на свой патент во Францию и США, по которому были построены опытные установки и большой завод в г. Бурж (Франция), а в 1907 г. еще один завод в Англии уже по французскому патенту. В США было организовано акционерное общество Classen Lignum Co построившее ряд заводов: в Маринетти (штат Висконсин), Хаттисбурге (штат Миссури) и, наконец, большой завод в Джорджтауне (штат Южная Каролина).

Технологии гидролиза древесины сернистой кислотой и аппаратное оформление во Франции и США практически не отличались, за исключением конструкции автоклавов. Если американский вариант представлял собой свинцованный цилиндр длиной 10 м и диаметром 0,9 м с обогревом острым паром, то французский — стальной цилиндр длиной 2,5 м, диаметром 2,3 м с обогревом глухим паром [12].

Большие производственные трудности, возникшие при освоении технологии на заводах, построенных по патентам А. Классена, привели в 1908–1909 гг. к полному отказу от их эксплуатации в США, а завод в Джорджтауне был переоборудован в 1910 г. Эвеном и Томплексеном для гидролиза древесины разбавленной серной кислотой по методу Симонсона. В 1913 г. был пущен еще один крупный завод по этой технологии в г. Фуллертон (штат Калифорния) [5].

В 1914 г. в Германии был построен еще один завод, работающий по стационарному методу Классена. Гидролиз на этом заводе проводился во вращающихся шаровых автоклавах в отличие от цилиндрических, применяемых в США и Франции, при давлении 0,7 МПа и температуре 161 °С в течение 40 мин (рис. 7). После гидролиза пары сдувались в регенератор, а лигнин с гидролизатом поступал в батарею диффузоров для обработки горячей водой. Полученный из гидролизатов спирт шел на спиртование нитроцеллюлозы при производстве порохов [12, 17].

К началу 1920-х годов многие заводы, работающие по методу Классена, закрылись, не выдержав конкуренции с заводами по переработке сульфитных щелоков [18, 19]. Еще одна попытка реализации применения сернистой кислоты в качестве гидролизанта древесины была предпринята уже в начале 1940-х годов финским химиком О. Ант-Вуориненом (1904–1993), который предложил предварительно нагревать древесину с водой до заданной температуры с последующей подачей в гидролизный аппарат из баллона жидкого сернистого ангидрида при энергичной циркуляции жидкости. Гидролизатор представлял собой вертикальный автоклав из высоколегированной хромоникелевой стали, снабженный циркуляционным насосом (рис. 8).

Данная технология ступенчатого гидролиза древесины с применением батареи гидролизаторов, соединенных между собой, с котлом для перегретой воды и испарителем гидролизата, была реализована в 1942 г. на установке в г. Улеборге (Финляндия). Процесс проводился в пяти гидролизаторах (рис. 9) объемом 1,5 м³ при давлении 1,5 МПа, и температуре от 145...185 °С в течение 6–7 ч, с выходом сахаров 50 % массы абсолютно сухой древесины [16].

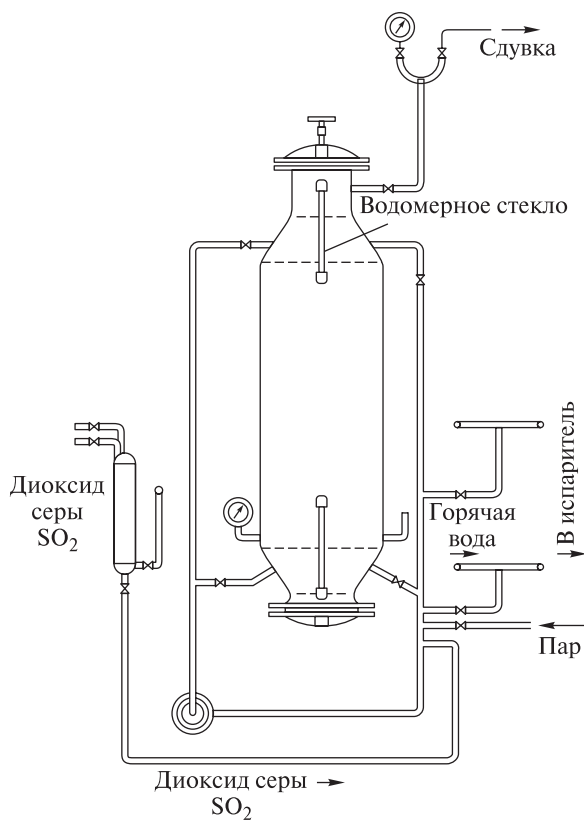


Рис. 8. Схема гидролизатора Ант-Вуоринена
Fig. 8. Ant-Vuorinen hydrolyser scheme

Длительность процесса и сложность конструкции не позволили этот метод довести до уровня промышленного освоения. В результате большинство заводов в США и Европейских странах были переоборудованы по типу завода в Джорджтауне с использованием шаровых вращающихся автоклавов с футеровкой из кислотостойкого кирпича по сернокислотному методу Симонсона при давлении 1 МПа, температуре 168 °С и продолжительности процесса 25 мин (рис. 10).

Целесообразность перехода на гидролиз древесины разбавленной серной кислотой и отказ от сернистой кислоты логичен даже в связи с тем, что в процессе гидролиза около 40 % сернистой кислоты окисляется в серную, а модифицированные методы Классена подразумевали добавку окислителей в виде хлорной воды или гипохлоритов для образования серной кислоты как более активного гидролизующего агента [15].

В 1918 г. в Германии было построено несколько заводов, работающих по методу Симонсона, на которых проводились работы по усовершенствованию данного метода [12].

В 1926 г. немецкий химик В.Ю. Шоллер (1880–1965) разработал непрерывный метод

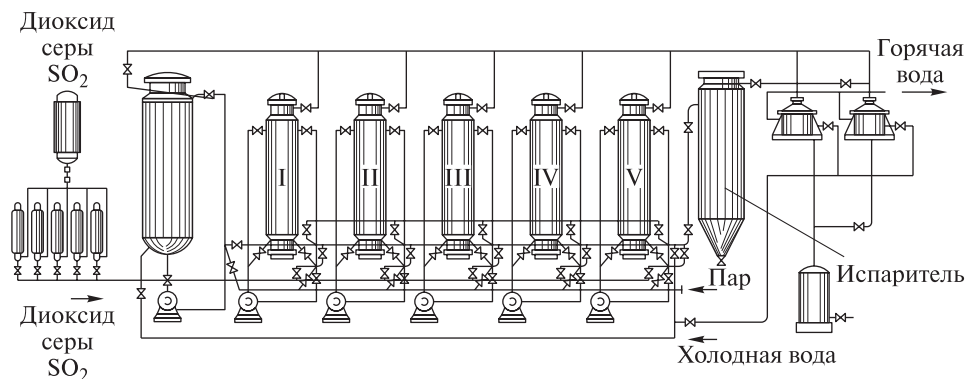


Рис. 9. Схема ступенчатого гидролиза древесины по методу Ант-Вуоринена
Fig. 9. Scheme of stepwise wood hydrolysis using the Ant-Vuorinen method

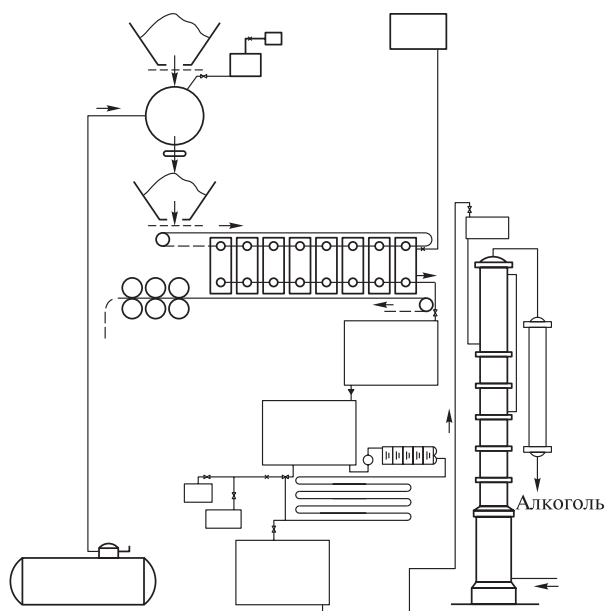


Рис. 10. Схема сернокислотного процесса гидролиза по методу Симонсона
Fig. 10. Scheme of the sulfuric acid hydrolysis process using the Simonson method

гидролиза, заключающийся в обработке древесины разбавленной серной кислотой при температуре 140...200 °С с непрерывным выведением сахаров из сферы реакции. Этот метод гидролиза по предложению автора названный перколяцией и был опробован в 1927 г. на опытной установке. В 1928 г. В.Ю. Шоллер заявил патент на собственное изобретение и передал его в 1929 г. для освоения винокуренному заводу в г. Торнеше. Перколяционная установка была запущена в конце 1931 г. и состояла из шести перколяторов, соединенных последовательно в батарею. Осахаривание проводилось 0,2%-й серной кислотой при температуре 170 °С

и давлении 0,7 МПа с подачей гидролизата в хвостовой («кисщенный») перколятор. Выпуск жидкой массы осуществлялся из головного («свеженаполненного») аппарата с последовательным прохождением через все автоклавы, включенные в батарею. Перколятор (рис. 11) представлял собой цилиндрический резервуар высотой 10 м и диаметром 1,8 м, в хвостовой части был монолитно футерован свинцом, а остальные резервуары — кислотостойкой керамикой [12].

В 1932 г. В.Ю. Шоллер запатентовал ступенчатый метод так называемой пульсирующей перколяции, заключающейся в использовании одного автоклава объемом 50 м³ для 20-ступенчатого гидролиза 1,2%-й серной кислотой при температуре 135...140 °С с постадийной обработкой 10 т древесины объемом 6...9 м³ серной кислотой температурой 100...120 °С и нагревом острым паром при выдержке в течение 20...40 мин. В результате 20-кратной обработки из автоклава выходило 125...135 м³ гидролизата с концентрацией сахаров 2,8...3,8 % и выходом 50...52 % абсолютно сухой древесины [16].

Для реализации этой технологии в Германии были построены два крупных завода в г. Дессау в 1936 г. и в г. Хольцминдене в 1937 г. производительностью 5 и 3,5 млн л спирта в год, а завод в г. Торнеше вскоре был переоборудован на выпуск кормовых дрожжей.

Метод Шоллера был также использован в Японии. В Корее в 1940–1941 гг. был построен гидролизный завод мощностью 3 млн л спирта в год. В Италии же использовался метод Симонсона при постройке 1939–1940 гг. гидролизного завода в г. Больцано [20].

В США глубокий экономический кризис 1929–1933 гг. привел к закрытию крупных гидролизных заводов в городах Джорджтауне и Фуллертоне. Нехватка синтетического этанола,

получаемого из этилена газовых крекинг-нефти для производства каучука, обусловила широкомасштабное возобновление гидролизного производства в этой стране только в 1944 г. [5].

В России до революции 1917 г. лабораторные и полупромышленные исследования гидролиза древесины разбавленной серной кислотой, как указано выше, проводили Н.П. Чирвинский в 1877 г. и О.К. Гиллер-Бомбин в 1899 г., а в 1910 г. российским химиком Ж. Нейманом был подробно исследован ступенчатый метод гидролиза, но дальше экспериментальных исследований работы не продвигались [16].

После революции 1917 г. по инициативе председателя Совнаркома В.И. Ленина (1870–1924) на базе нескольких лабораторий в Петрограде, Москве и Архангельске был организован «Российский пищевой научно-технический институт» на который было возложено объединение всех исследований по гидролизу древесины и мало разложившегося торфа в целях получения из этого сырья сахара и этилового спирта [14].

В 1918 г. в г. Шлиссербурге была построена гидролизная установка, оборудованная двумя вращающимися шаровыми котлами диаметром 1,5 м для гидролиза опилок по методу Симонсона в целях получения патоки, употребляемой в качестве питательного продукта. В 1919 г. на Охтинском химическом заводе под руководством инженера А.А. Шмидта (1885–1948) была пущена установка (рис. 12), на которой получали сахар из древесины с помощью ее гидролиза концентрированной серной кислотой с последующей регенерацией путем диализа через растительный пергамент, производство которого на тот момент было освоено в России [5, 21, 22].

В одной из работ В.И. Ленин писал «...представить точные и полные данные о практических успехах выработки сахара из опилок ... важность гигантская» [23].

В 1921 г. на Государственном дрожжевом заводе № 1 в Москве под руководством русского химика профессора А.Э. Мозера (1879–1958) была построена установка, состоящая из двух гидролизеров объемом по 3,6 м³ для производства винного спирта из малоразложившегося торфа после его гидролиза разбавленной серной кислотой, а в г. Иваново-Вознесенске (с 1932 г. Иваново) П.П. Будниковым (1885–1968) и П.В. Золоторевым (1888–1937) были проведены работы по гидролизу льняных волокон концентрированной серной кислотой с ее последующей регенерацией электролизом с использованием пористых диафрагм [5, 12].

Начиная с 1923 г. и вплоть до начала 1930-х годов гидролизу растительных материалов

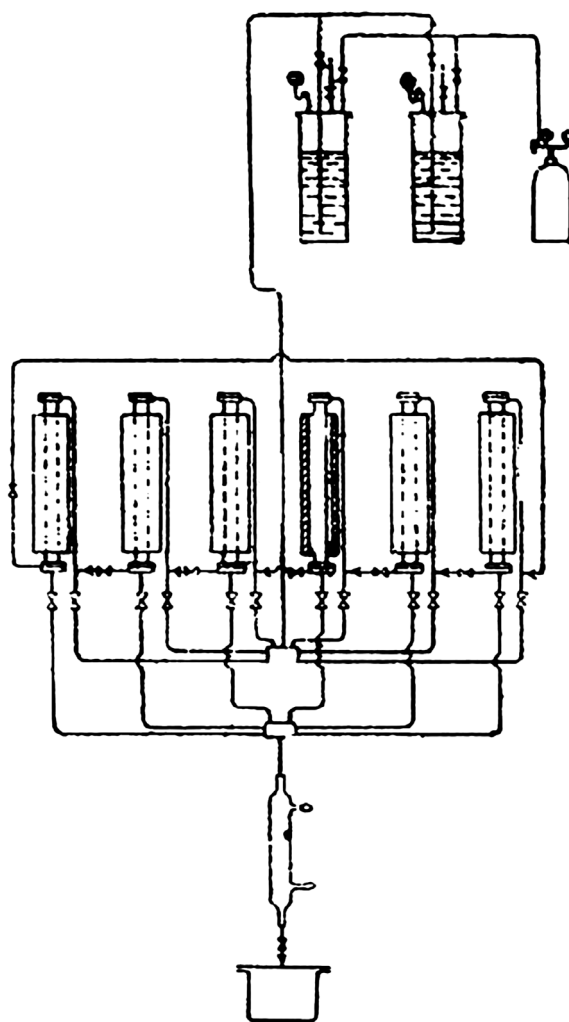


Рис. 11. Схема перколяционной установки Шоллера
Fig. 11. Scholler percolation installation scheme

практически не уделялось внимания. Работы профессора Л.П. Жеребова (1863–1958) в Центральном научно-исследовательском и проектно-лесохимическом институте (ЦНИЛХИ) и профессора В.А. Ушакова (1871–1931) в Московском высшем техническом училище (МВТУ) не дали практических результатов. И только развитие промышленности синтетического каучука по патенту С.В. Лебедева (1874–1934) в 1931 г. привели к активизации этих работ и положительным результатам [24].

В 1931 г. многоступенчатый метод гидролиза разбавленной серной кислотой изучался в Ленинградском научно-исследовательском лесохимическом институте (ЛенНИЛХИ) Н.Я. Солечником и Л.В. Котовским. В Ленинградской лесотехнической академии (ЛТА) В.И. Шарков (1907–1974) с сотрудниками исследовал многоступенчатый гидролиз хвойной древесины разбавленной соляной кислотой. А.Д. Мишин

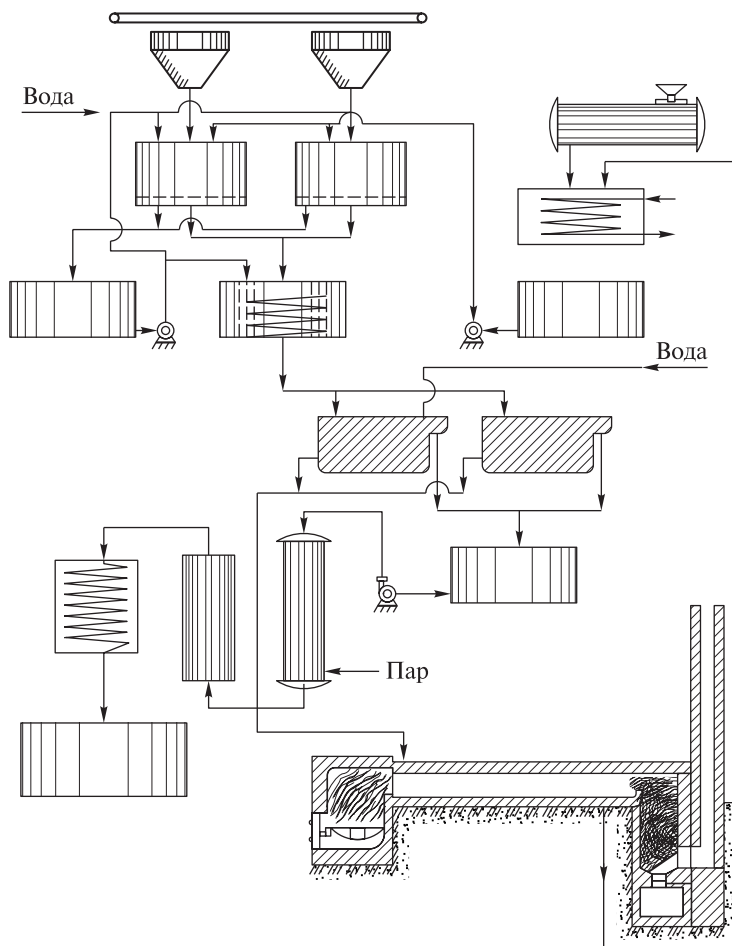


Рис. 12. Схема гидролиза древесины по методу Шмидта
 Fig. 12. Schmidt Scheme of wood hydrolyzation according to the method of A.A. Schmidt

изучал возможность использования для этих целей отхода экстрактивного производства — «одубины» [25, 26].

Эти и другие работы легли в основу проектирования и постройки в 1933–1934 гг. Череповецкого опытного гидролизного завода (далее — Череповецкий завод), оборудованного шестью автоклавами по 1 м³ производительностью 250 000 л спирта в год. В период с 1934 по 1939 гг. на этом заводе было проверено более 300 различных режимов гидролиза, из которых некоторые давали выход до 225 л спирта из 1 т абсолютно сухой древесины при концентрации гидролизата 4,4 %. На заводе были отработаны методы стационарного, многоступенчатого, диффузионно-ступенчатого методов и оросительного метода в паровой фазе [12]. Череповецкий завод проработал до 1939 г., после чего был ликвидирован в связи с затоплением его территории по плану «Большая Волга».

По результатам работ архангельской группы исследователей был построен еще один опыт-

ный завод в пригороде Архангельска — поселке Цигломень (далее — Архангельский завод), введенный в эксплуатацию также в 1934 г., впоследствии переоборудованный по образцу Череповецкого завода [14].

Основываясь на опыте Череповецкого и Архангельского заводов, Наркомлес СССР приступил к проектированию и постройке больших промышленных гидролизно-спиртовых заводов, освоение которых началось с 1935 г. Эти заводы были рассчитаны на выпуск 2,5...5 млн л спирта в год. Регулярное производство на них было налажено в 1936–1939 гг. [5].

На этих заводах использовались современные на тот период технологии и даже были разработаны непрерывные методы гидролиза с использованием перколяционных батарей гидролизеров, снабженных непрерывно действующими системами загрузки древесины и выгрузки гидролизного лигнина (рис. 13).

Первым крупным стал Ленинградский гидролизный завод, постройка которого началась

в 1934 г., в декабре 1935 г. он был пущен в эксплуатацию. В 1936 и 1939 гг. были введены в строй Бобруйский, Хорский, Саратовский и Сталинградский гидролизные заводы и организовано Главное управление гидролизной и сульфитно-спиртовой промышленности при Совнаркомом СССР.

Для новой отрасли промышленности были нужны инженерные кадры и в 1934 г. была организована первая в стране кафедра гидролизных производств в ЛТА, а ее заведующий, профессор В.И. Шарков, в 1936 г. выпустил первое учебное пособие для вузов — «Гидролиз древесины». В 1934 г. в Ленинграде был организован проектный институт «Гипрогидролиз», а в 1939 г. начал свою работу Всесоюзный научно-исследовательский институт гидролизной и сульфитной спиртовой промышленности (ВНИИГС).

Во время Великой Отечественной войны потребность в техническом этаноле резко возросла поскольку он использовался для производства синтетического каучука в качестве моторного топлива и для выпуска боеприпасов. В связи с этим в период с 1941 по 1945 гг. в эксплуатацию были введены Люблинский, Канский, Красноярский и Тавдинский гидролизные заводы.

Во время блокады Ленинграда профессор В.И. Шарков предложил организовать производство гидроцеллюлозы («пищевой целлюлозы») в качестве 10...15 % добавки к ржаному хлебу и пищевых белковых дрожжей на Ленинградском гидролизном заводе в открытых деревянных гидролизаторах объемом до 10 м³. Впоследствии аналогичные установки (рис. 14) были смонтированы на многих предприятиях города [23].

В середине 1930-х годов кроме гидролиза древесины интенсивно изучались различные методы гидролиза сельскохозяйственных отходов: ржаной и пшеничной соломы, кукурузной кочерыжки, овсяной и хлопковой шелухи, льняной костры, подсолнечной лузги и другого пентозансодержащего сырья в целях получения ксиланы и фурфурола. Были проведены работы по использованию древесной коры в качестве сырья для гидролизной промышленности, а также топливного и малоразложившегося торфа [27–29].

Первые опыты по гидролизу торфа автоклавным стационарным методом были поведены еще в 1898 г. Фейлитценом и Б.К. Толленсом (1841–1918). Эти исследователи гидролизовали малоразложившийся торф разбавленными кислотами при температуре около 130 °С. На основе их работ и исследований химика Рено, проведенных в 1905–1906 гг. был построен опытный

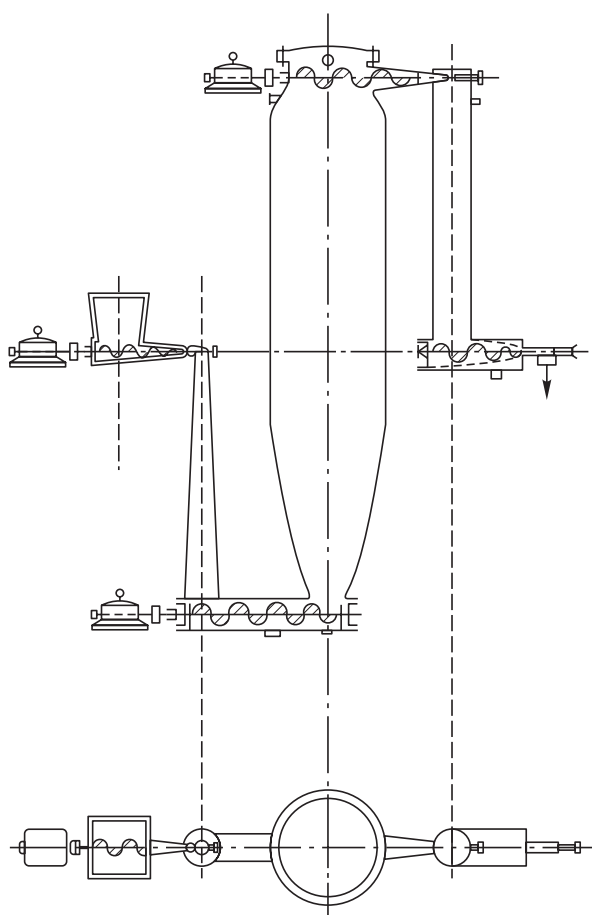


Рис. 13. Схема непрерывно-действующего гидролизера системы инженера М.С. Кацмана

Fig. 13. Scheme of a continuously operating hydrolyzer of the Katsman M.S. engineering system

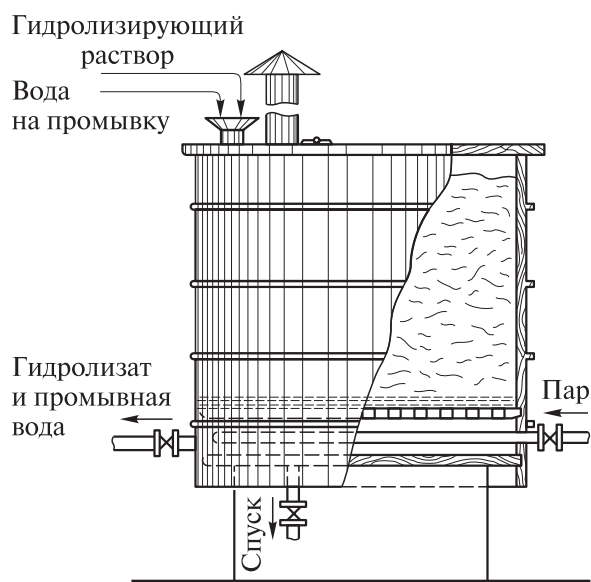


Рис. 14. Деревянный гидролизатор открытого типа

Fig. 14. Open type wooden hydrolyser

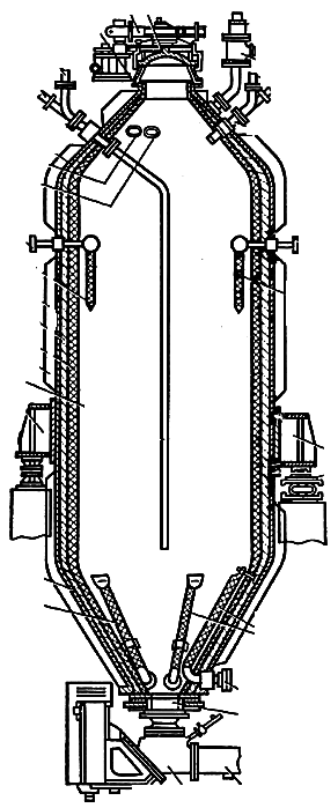


Рис. 15. Схема стального гидролизатора
Fig. 15. Steel hydrolysis apparatus scheme

завод в Вильдмозе (Дания) по гидролизу торфа 2,7%-й серной кислотой в гидролизных аппаратах при давлении до 0,3 МПа в течение 40...45 мин. В результате ряда технологических затруднений получавшийся гидролизат не содержал в получаемом продукте постоянной концентрации сахара, и завод, проработавший некоторое время без положительных результатов, был ликвидирован [16].

Работы по использованию малоразложившегося торфа («торфяного очеса») в качестве сырья для гидролиза, как указано выше, были начаты в России в 1921 г. профессором А.Э. Мозером. В 1925 г. Н.А. Эльманович заявил патент на гидролиз топливного торфа водой при давлении 0,6 МПа с использованием кислоты в качестве катализатора. Эти работы были продолжены Н.М. Кубратовым в 1927 г. с использованием батареи из трех гидролизаторов и выходом сахаров до 18,5 %, а в 1933 г. инженером В.В. Жуковым был заявлен патент на безкислотный гидролиз торфа при давлении 0,8 МПа в течение 15 мин. [16, 30].

В 1935 г. в Московском торфяном институте был разработан термомеханический метод обезвоживания топливного торфа с влажностью 70...80 % путем его обработки острым

паром в пропарочных котлах при давлении 1,1...1,2 МПа и температуре 180...185 °С в течение 30 мин. с последующим отжимом в прессе под давлением 10,8 МПа. При этом получались стандартные торфяные брикеты влажностью 37...40 %, а отжимаемая жидкость («отжим») объемом 1,5...1,6 м³ на 1 т брикетов содержала около 2 % сахаров, дающих при сбраживании 0,4 % спирта [16].

В 1935 г. в Минске был построен опытный завод для отработки технологии получения этанола из «торфяного очеса», оборудованного сначала пятью автоклавами емкостью по 0,28 м³ каждый, замененные в 1937 г. четырьмя новыми емкостью по 1 м³. На этом заводе в период с 1938 по 1941 гг. под руководством В.И. Шаркова и И.А. Беляевского изучались различные методы гидролиза малоразложившегося торфа с последующей переработкой гидролизатов на этанол и кормовые дрожжи. Гидролизу подвергали «торфяной очес» со средней степенью разложения около 5 % и влажностью 55...60 % действием разбавленной серной кислотой с концентрацией 0,7 % при давлении 0,7 МПа и соответствующей температуре перегретого пара в течение 1,5 ч. Объем смеси свободно стекающего и отжатого при давлении 9,8 МПа гидролизата составлял 530 л при загрузке в автоклав 60 кг очесов в пересчете на абсолютно сухое вещество. Общий выход сахаров составил 28,2 % при концентрации гидролизата 3,16 %, а выход лигнина — около 40 % [16].

В послевоенный период развитие гидролизной отрасли продолжилось. В 1946 г. был осуществлен пуск Ферганского гидролизного завода — первого по переработке хлопковой шелухи, а также было организовано промышленное производство фурфурола на Канском, Красноярском и Тавдинском заводах. В 1955 г. было организовано опытное производство глюкозы гидролизом древесины концентрированной соляной кислотой на Канском гидролизном заводе, а в 1962–1963 гг. осуществлен пуск первых заводов гидролизно-дрожжевого профиля — Апполонского и Кропоткинского.

В 1966 г. в СССР была организована микробиологическая промышленность, в состав которой в качестве подотрасли вошла гидролизная промышленность, а в 1985 г. все гидролизные заводы вошли в состав медицинской и микробиологической промышленности СССР [30, 31].

В 1980-е годы на отечественных гидролизных заводах использовались стационарные стальные гидролизаторы цилиндрической формы с кислотостойкой футеровкой объемом от 30 до 80 м³ (рис. 15, 16), а также небольшое количество титановых аппаратов объемом 160 м³ [23].

Основной технологией, используемой на этих заводах, был метод перколяционного гидролиза древесины 0,5–0,8%-й серной кислотой при температуре 170...180 °С. Непрерывно отбираемый гидролизат охлаждался путем самоиспарения в последовательно соединенных испарителях при соответствующих давлении и температуре: на 1-й ступени 0,5 МПа, 150 °С; на 2-й ступени 0,28 МПа, 130 °С; на 3-й ступени — 0,12 МПа, 104 °С (рис. 17).

При испарении гидролизата в пары переходило до 50 % фурфурола и образовывался фурфуролсодержащий конденсат с выходом 10...12 % гидролизата с концентрацией в нем фурфурола 0,3...0,35 %. Его подвергали ректификации с получением фурфурола в качестве побочного товарного продукта. Гидролизный лигнин выдувался в циклон и отправлялся на утилизацию. Выход редуцирующих веществ составлял 45...46 % абсолютно сухого сырья, а гидролизного лигнина — 35...37 %, при содержании в исходном сырье 20...28 %.

Гидролиз пентозансодержащего сырья и химическая переработка гидролизатов

Если гидролиз древесины, в основном хвойных пород, преследует получение гексозных гидролизатов для их дальнейшей биохимической переработки в этанол и кормовые дрожжи, то гидролиз пентозансодержащего сырья (сельскохозяйственных отходов, отходов экстрактивного производства — «одубины») и древесины лиственных пород) направлен на химическую переработку гидролизатов в целях получения фурфурола, ксилита и других соединений.

Для оценки качественного и количественного состава гидролизатов, полученных из сырья с различным содержанием гексозанов (в основном целлюлозы) и пентозанов (гемицеллюлоз) использовались различные аналитические методы.

При определении общего содержания моносахаридов (редуцирующих веществ) образовавшихся из всех полисахаридов древесины, использовались методы датчанина Й. Кьельдаля (1849–1900) и французского химика Г. Бертрана (1867–1962), основанные на восстановлении сахарами соединений меди из окисного в закисное состояние. Впервые это явление было обнаружено К.А. Троммером (1806–1879) в 1841 г. В 1846 г. Баресвиль применил данную реакцию для количественного определения глюкозы, а в 1848 г. Г.Х. Фелинг (1812–1885) предложил для повышения устойчивости щелочного раствора гидроксида меди добавлять к нему сегнетову

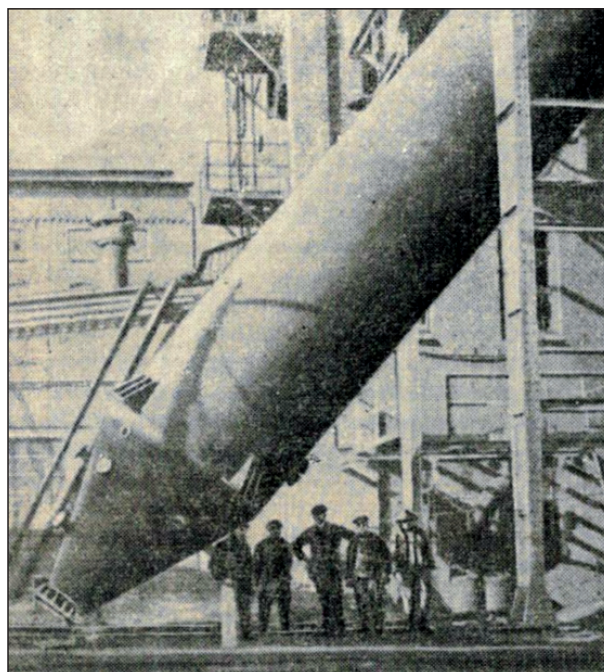


Рис. 16. Общий вид гидролизатора объемом 50 м³ в процессе монтажа

Fig. 16. General view of a hydrolyser with a volume of 50 m³ during installation

соль (тетрагидрат двойной натриево-калиевой соли винной кислоты). Он же разработал и рецептуру этой восстанавливающей жидкости, носящей его имя до настоящего времени — реактив Фелинга. И, наконец, Г. Бертран в 1913 г. опубликовал методику определения различных моно- и дисахаридов и использованием реактива Фелинга [16].

Для количественного определения сбраживаемого сахара (гексоз: глюкозы, маннозы и галактозы) в общем количестве редуцирующих веществ используют метод Бертрана, позволяющий определять количество сахаров до и после сбраживания, оцениваемое по количеству образовавшегося этанола или углекислого газа [16].

Несбраживаемые сахара (пентозы: ксилоза, арабиноза, и метилпентозы) используются в качестве сырья для получения фурфурола, его производных, ксилита, ксилитана и т. д.

Пентозансодержащим сырьем является древесина лиственных пород, содержащая в 2–2,5 раза больше пентозанов, чем древесина хвойных пород (на величину более 20 %), и многочисленные сельскохозяйственные отходы. Ксилан, содержащийся в них на первой стадии гидролиза, превращается в ксилозу, а затем ксилоза, подвергаясь дегидратации, превращается в тех же условиях в фурфурол.

Впервые ксилан был выделен из древесины в 1886 г. Кохом путем экстракции водным

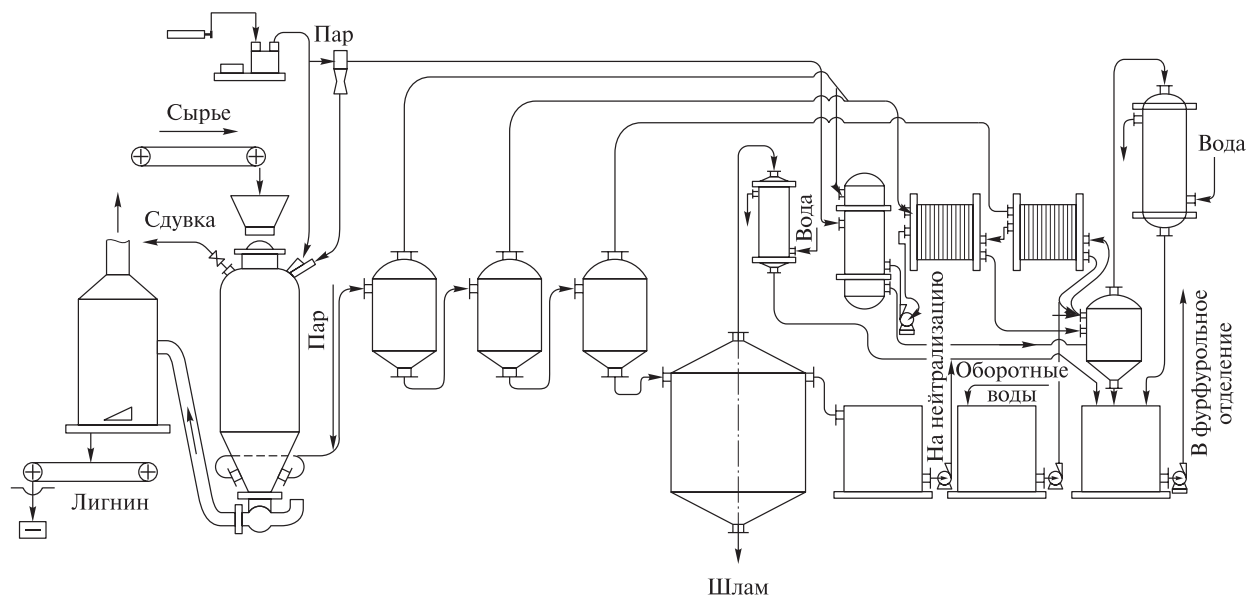


Рис. 17. Технологическая схема перколяционного гидролиза древесины
 Fig. 17. Technological scheme of wood percolation hydrolysis

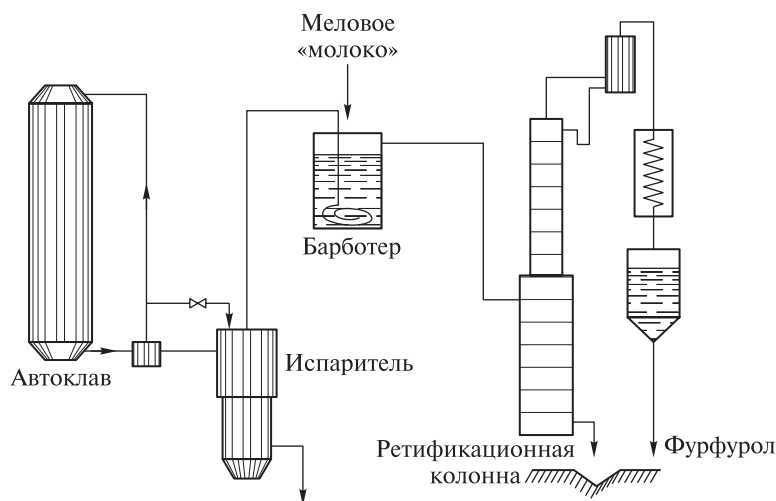


Рис. 18. Схема установки для улавливания фурфурола из паров вскипания
 Fig. 18. Installation for capturing furfural from boiling vapors scheme

раствором едкого натра и осаждением спиртом с последующим гидролизом до ксилозы разбавленной минеральной кислотой. В 1899 г. Г. Бертран получил ксилозу непосредственным гидролизом растительного сырья разбавленной кислотой [12].

Методы получения фурфурола посредством нагревания древесины можно подразделить на три группы:

1) нагревание с концентрированными минеральными кислотами;

2) острым паром с разбавленными минеральными кислотами в качестве катализатора;

3) с водой или перегретым паром с использованием образовавшихся органических кислот в качестве катализатора (автогидролиз).

К первой группе можно отнести метод определения пентозанов в древесине по Толленсу (Б. Толленс, 1780–1856) путем ее нагревания при температуре 160 °С с 12%-й соляной кислотой.

Промышленные методы получения относятся ко второй группе, а автогидролиз до сих пор считается перспективным методом переработки сырья [12].

До 1920-х годов фурфурол был редким малоиспользуемым химическим реактивом, по-

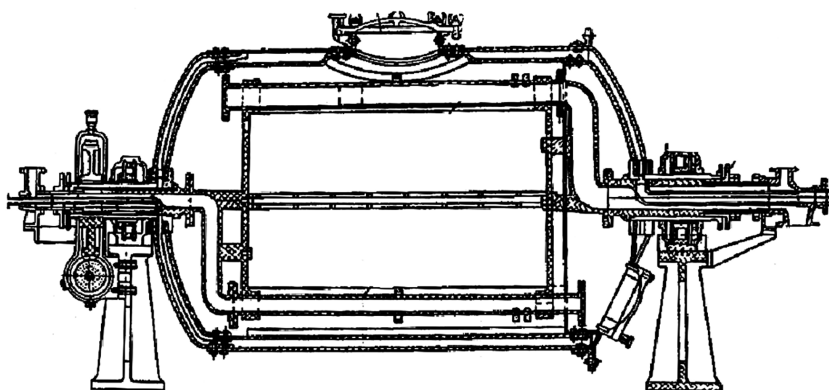


Рис. 19. Схема горизонтального вращающегося гидролизатора
 Fig. 19. Diagram of a horizontal rotating hydrolyser

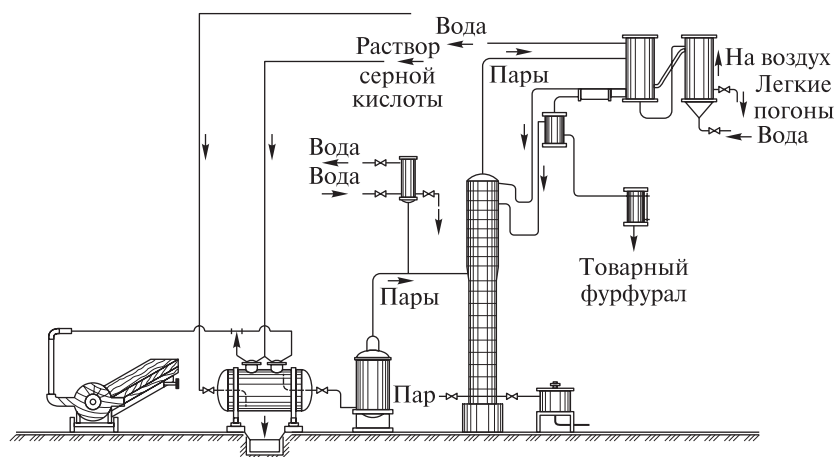


Рис. 20. Схема получения фурфура из пентозансодержащего сырья
 Fig. 20. Scheme for obtaining furfural from pentosan-containing raw materials

лучаемым в небольших количествах. В США с ростом потребности в фурфуроле в качестве сырья, необходимого при производстве пластмасс, началось строительство небольших фурфурольных заводов. Если годовой выпуск этого продукта в 1921 г. в США измерялся килограммами, то в 1930 г. он составил 25 000 т.

В СССР опытное производство фурфура из подсолнечной лузги было организовано в 1929 г. на Одесском государственном маслобойном заводе № 2 имени Степана Скворцова. В 1931 г. был построен фурфурольный цех при Втором госкожзаводе в Одессе, а позднее Армавирский фурфурольный завод.

Технология получения фурфура в качестве побочного продукта заключалась в гидролизе сырья разбавленной серной кислотой при давлении 0,7–0,8 МПа и подаче гидролизата с содержанием 0,1...0,2 % фурфура в испаритель с последующим резким снижением давления в нем до атмосферного (рис. 18).

Это приводило к интенсивному вскипанию реакционной смеси с удалением основной массы фурфура из гидролизата с парами вскипания, содержащими 1...1,5 % фурфура. Пары, содержащие кроме фурфура метанол и летучие кислоты, направлялись в барботер с меловой пульпой для нейтрализации, а затем в ректификационную колонну для отделения фурфура и метанола от воды с выходом фурфура 1,0...1,2 % и метанола 0,5...0,6 % абсолютно сухой древесины [4].

Впоследствии этот метод получил широкое распространение при получении фурфура, метанола и скипидара в качестве побочных продуктов из паров самоиспарения гидролизатов при переработке хвойной древесины. Впервые он был реализован в СССР в 1946 г. на Канском, Красноярском и Тавдинском гидролизных заводах [23]. Выход скипидара, состоящего в основном из дипентена, составлял до 0,3 % абсолютно сухой древесины [32].

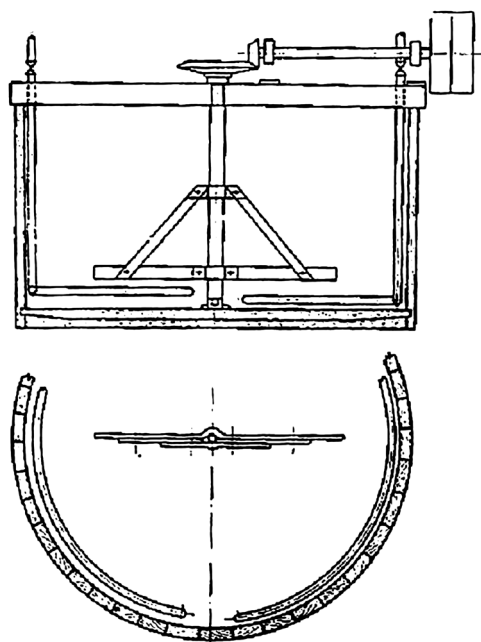


Рис. 21. Непрерывно действующая установка дегидратации пентоз

Fig. 21. Continuous pentose dehydration plant

При целенаправленном получении фурфурола из сельскохозяйственных отходов, содержащих 20...35 % пентозанов, применялись горизонтальные цилиндрические вращающиеся аппараты объемом 7,5 м³, в которые загружалось измельченное сырье, равномерно смачиваемое раствором серной кислоты, и подавался острый пар (рис. 19).

Выходящий из гидролизаппарата пар с содержанием фурфурола 4...8 % подавался в ловушку для отделения частиц гидролизуемого материала и капель кислоты, затем на ректификационную колонну для разделения на легкие фракции и фурфурол (рис. 20).

Получаемый фурфурол-сырец с содержанием 86...91 % фурфурола, разгонялся под вакуумом при температуре 180 °С с получением 99,5%-го продукта. Легкие фракции, составляющие до 10 % массы фурфурола, содержащие метанол, ацетон и сложные эфиры муравьиной и уксусной кислоты, разгонялись на компоненты при температуре 50...99 °С.

Выход фурфурола-сырца при гидролизе подсолнечной лузги составлял 5,4...5,7 %, хлопковой шелухи — 4,5 %, ячменной — 6,5...7,1 %, овсяной — 10,5 %, кукурузной кочерыжки — 6,7 %, пшеничной соломы — 7,0 % и смеси дубовых и буковых опилок — 5,25 %.

Твердый остаток растительного сырья, образующийся после такого паровозного пентозного гидролиза и представляющий собой

смесь лигнина, гуминовых веществ и небольшого количества целлюлозы, для последующего гексозного гидролиза был непригоден и использовался только в качестве топлива. Данный технологический процесс применялся на предприятиях небольшой мощности, а на крупных заводах использовались вертикальные аппараты объемом до 37 м³ для двухфазного гидролиза. Двухфазный гидролиз заключался в предварительном мягком гидролизе пентозанов горячей разбавленной серной кислотой с получением гидролизата, содержащего от 2 до 5 % пентоз, и используемого для получения фурфурола и нерастворившегося остатка, в составе которого целлюлоза и лигнин целлюлигина, вторично подвергаемого гидролизу для получения сбраживаемого гидролизата, имеющего в составе гексозу и направляемого на биохимическую переработку. Полученный пентозный гидролизат направлялся в дегидратор, продуваемый острым паром для получения фурфурола (рис. 21).

По данной технологии в 1946 г. был введен в эксплуатацию Ферганский гидролизный завод в Узбекской ССР — первое предприятие по комплексной переработке хлопковой шелухи с получением фурфурола из пентоз, спирта и гексозных гидролизатов [7].

Подобным образом могли перерабатываться и богатые пентозанами буковые и березовые сульфитные щелока [18], а также концентрированные «отеки» после кристаллизации ксилозы при ее промышленном получении [32].

Впервые, как было указано ранее, ксилоза из древесины была получена Кохом в 1886 г., а гидролизом овсяной шелухи ее получил Г. Бертран в 1899 г. Впоследствии этот процесс изучали некоторые ученые с использованием других богатых пентозанами растительными материалами. В 1928 г. способ заинтересовал Американский комитет по инженерным стандартам (American Engineering Standards Committee — AESC), по заданию которого были организованы исследовательские работы в Вашингтоне. На основании этих исследований разработан проект и в 1930 г. построена установка полупромышленного типа в г. Аннистоне (штат Алабама) по получению ксилозы из хлопковой шелухи. Гидролиз осуществлялся 0,2%-й серной кислотой в течение 2 ч в автоклаве при давлении 0,4 МПа, предварительно проваренного в воде сырья при давлении 0,6 МПа. Полученный гидролизат обесцвечивался пропусканием через колонну с активированным углем, нейтрализовался известковым молоком, фильтровался через фильтр-пресс, концентрировался в вакуум-выпарной установке, подвер-

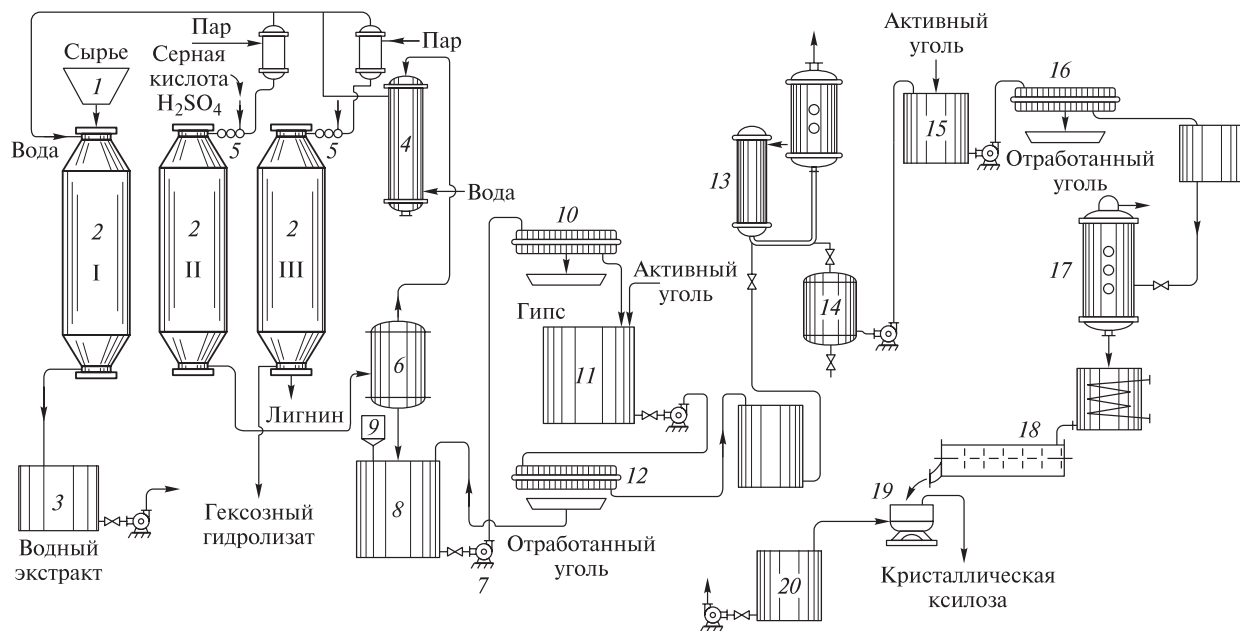


Рис. 22. Схема производства ксилозы: 1 — бункер; 2 — гидролизаппарат; 3 — сборник; 4 — теплообменник; 5 — смеситель; 6 — испаритель; 7 — насос; 8 — нейтрализатор; 9 — мерник; 10, 12, 16 — фильтр-пресс; 11 — мешалка; 13 — вакуум-выпарник; 14 — сборник; 15 — осветлитель; 17 — вакуум-аппарат; 18 — кристаллизатор; 19 — центрифуга; 20 — сборник патоки

Fig. 22. Xylose production scheme: 1 — bunker; 2 — hydrolysis apparatus; 3 — collector; 4 — heat exchanger; 5 — mixer; 6 — evaporator; 7 — pump; 8 — neutralizer; 9 — meter; 10, 12, 16 — filter press; 11 — mixer; 13 — vacuum evaporator; 14 — collector; 15 — clarifier; 17 — vacuum apparatus; 18 — crystallizer; 19 — centrifuge; 20 — molasses collector

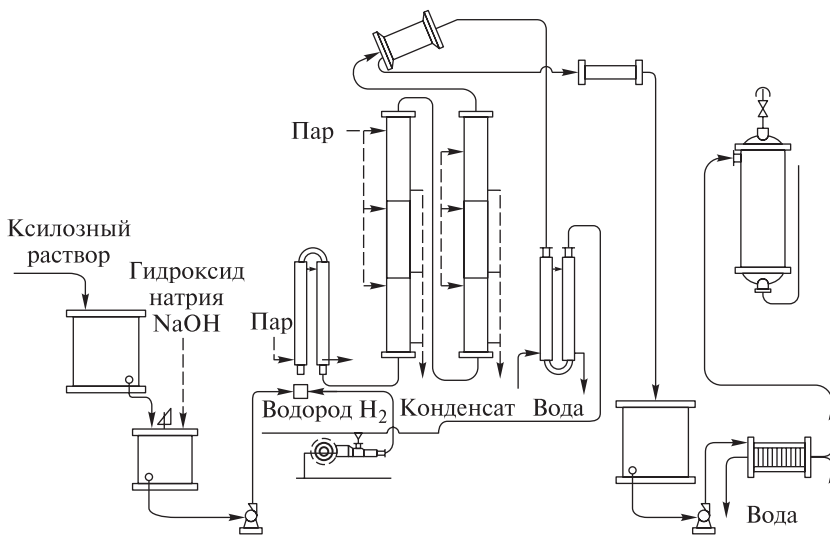


Рис. 23. Схема производства ксилита

Fig. 23. Xylitol production scheme

гался кристаллизации в течение 15...35 сут. и центрифугировался. Выход 90...94%-й ксилозы составлял 15 % массы абсолютно сухого сырья. Технологически процесс получения кристаллической ксилозы в СССР был разработан

Н.М. Четвериковым (1885–1973), Н.А. Сычевым и Н.И. Гутгерцем (1901–1956) в период с 1932 по 1940 гг., а также некоторыми учеными в послевоенный период. По результатам этих разработок, в 1935 г. в г. Верхнеднепровск

(Украинская ССР) под руководством Н.И. Гутгерца был построен опытный гидролизный завод для отработки технологии комплексной переработки сельскохозяйственных отходов с выпуском ксилозы и других продуктов [7]. В 1944 г. на Тавдинском гидролизном заводе была запущена установка по получению ксилозы из березовой древесины (рис. 22).

Ксилоза, обладающая 50%-й сладостью по сравнению с сахарозой, плохо усваивается человеческим организмом в отличие от организмов травоядных животных (овец, коз, кроликов и т. д.), поэтому она с успехом использовалась в качестве добавки к грубым растительным кормам, а также в качестве сырья для получения ксилита, ксилитана и триоксиглутаровой кислоты [32–36].

Технология ксилитного производства разрабатывалась сотрудниками московского отделения Всесоюзного научно-исследовательского института гидротехнических и санитарно-технических работ (ВНИИГС) в середине 1950-х и внедрялась на предприятиях в конце 1950-х и начале 1960-х. Так, в 1967 г. было пущено крупнейшее производство ксилита на Ферганском химическом заводе фурановых соединений (ФХЗФС) [23].

Технология получения ксилита заключалась в обработке ксилозного гидролизата 2%-м раствором гидроксида натрия до pH 8–9 и каталитическим гидрированием газообразным водородом при давлении 10...12 МПа и температуре 115...120 °С в реакторах высотой 10 м и диаметром 0,65 м. Ксилитный раствор после гидрирования — гидриур подвергался ионообменной и адсорбционной очистке и концентрированию в вакуум-выпарной батарее при температуре около 100 °С до концентрации 92 %. Концентрированный сироп подвергался кристаллизации при медленном охлаждении до 40 °С в течение 24 ч. Высоковязкая суспензия ксилита в маточной жидкости — утфель подвергалась центрифугированию, а образовавшийся центрифугат — отек, с концентрацией ксилита около 85 %, возвращался в кристаллизатор для снижения вязкости утфеля (рис. 23).

При однократной кристаллизации выход ксилита составлял 8...10 %, а при двукратной кристаллизации с использованием концентрированного отека — 11...12 % [23]. Ксилит, имел сладкий вкус (в 2 раза слаще сахарозы), не усваивается человеческим организмом, поэтому широко используется в кондитерском производстве продуктов для больных сахарным диабетом, а также в медицине и химической промышленности в качестве заменителя глицирина [33].

Маточные отеки после кристаллизации ксилита использовались для получения ксилитана — моноангидрида ксилита путем дегидратации серной кислотой. Выход ксилитана составлял 60...80 % массы товарного ксилита. На основе ксилитана вырабатывались автомобильные тормозные жидкости и другие продукты [23].

Технология получения триоксиглутаровой кислоты из ксилозы разрабатывалась в СССР Е.З. Плюшкиным, В.Н. Айзенбергом (1901–1958) и Н.А. Сычевым в период с 1934 по 1938 гг. и Н.В. Чаловым (1909–1993) в послевоенные годы, а ее промышленная реализация вместе с получением ксилитана была осуществлена только в конце 1950-х годов на ферганском и андижанском заводах, запущенных в 1954 г. [23].

Технология заключалась в окислении ксилозы 40...50%-й азотной кислотой при повышенной температуре. Смесь ксилозы и азотной кислоты (1:4) подавалась в батарею реакторов с непрерывно повышающейся температурой от 55 до 95 °С и проходила через них, находясь в каждом в течение 30 мин. Затем она направлялась в сборник для охлаждения и кристаллизации в присутствии образовавшейся в количестве 2 % щавелевой кислоты. Отделенный от осадка раствор нейтрализовался известковым молоком, при этом остаток щавелевой кислоты превращаясь в нерастворимый оксалат кальция, отделялся от раствора на нутч-фильтр (рис. 24). Раствор направлялся на вторую ступень нейтрализации при температуре 90...100 °С, и в этих условиях триоксиглутаровая кислота, образующая трудно растворимую кальцевую соль, количественно выпадала в осадок, который отфильтровывался и направлялся в реакционный бак с 40%-й серной кислотой. После выделения триоксиглутаровой кислоты ее раствор отделялся от образовавшегося гипса, упаривался под вакуумом до 40...50%-й концентрации, осветлялся активированным углем, подвергался кристаллизации и центрифугированию с выходом конечного продукта около 60 % исходной ксилозы [32].

Биохимическая переработка гидролизатов

Биохимическая переработка подразумевает получение из гексозных гидролизатов этанола, а также из гексозных и пентозных, белковых и жировых дрожжей и некоторых органических соединений.

Гексозные гидролизаты, содержащие в основном глюкозу на ранних стадиях развития гидролизного производства частично перера-

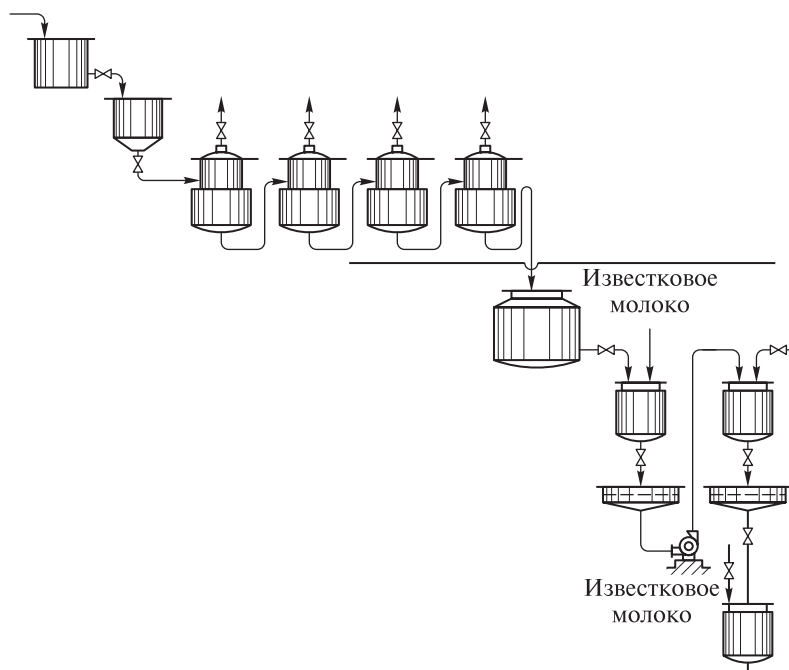


Рис. 24. Схема производства триоксиглутаровой кислоты
Fig. 24. Production of trihydroxyglutaric acid scheme

батывались в кристаллическую глюкозу по технологии получения ксилозы, описанной ранее. Иногда глюкозу получали, используя предгидролиз гемицеллюлоз разбавленный серной или соляной кислотой на первой стадии двухфазного процесса с гидролизом оставшегося целлюлогина сверхконцентрированной соляной кислотой. Впоследствии все сбраживаемые сахара гидролизатов стали использовать для получения этанола и кормовых дрожжей.

Биохимическая переработка глюкозы — виноградного сахара использовалась человеком с незапамятных времен при получении пива и вина путем сбраживания ячменного суслу или виноградного сока за счет жизнедеятельности дрожжей, находящихся на кутикуле ягод винограда, или ферментов, содержащихся в проростках ячменя. Образующийся при этом винный спирт (этанол) с концентрацией 8...10 % и выше в чистом виде впервые выделили из вина арабы в V в. В Европе это произошло значительно позднее — в XI в. в Италии. С тех пор этиловый спирт *Aqua vita* (вода жизни) в виде различных спиртных напитков употребляется человеком в качестве продуктов питания. Кроме того, этанол используется в различных областях производства в качестве растворителя и химического сырья. Для этих целей его стали получать не только из сладких фруктов, сахарного тростника и некоторых корнеплодов, содержащих сахарозу — дисахарид, расщепля-

ющийся на глюкозу и фруктозу, но и из продуктов, содержащих крахмал — полисахарид, построенный из остатков α -D-глюкозы, зерна картофеля и т. д.

Впервые ферментативную конверсию крахмала до глюкозы осуществил К.С. Кирхгоф в 1814 г., воспользовавшись для этой цели ячменным солодом. В 1833 г. А. Пайен (1795–1871) и Ж. Персон выделили из проростков ячменя фермент амилазу, гидролизующую крахмал до глюкозы. В 1897 г. братья Г. Гухнер и Х. Гухнер выделили из дрожжей ферментную систему ответственную за спиртовое брожение глюкозы, названную зимазой [16, 34].

Другой целлюлозный полисахарид, построенный из остатков β -D-глюкозы, не подвергался гидролизу амилазой и не мог быть использован как источник глюкозы для спиртового брожения. Поэтому для гидролиза целлюлозы был применен химический метод, впервые использованный А. Браконно в 1819 г.

Промышленное получение глюкозы из целлюлозосодержащего сырья, в первую очередь из древесины посредством сульфитного метода делигнификации древесины, разработанного в 1866 г. Б. Тильгманом (1821–1901), получившим патент на этот метод в США. Метод обеспечивал получение большого количества отработанных щелоков в виде отходов, содержащих сахара — продукты гидролиза гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлозы.

Разработка специальных промышленных методов гидролиза целлюлозы в составе древесины началась только в конце XIX в. благодаря работам Э. Симонсона.

Начало изучения процесса спиртового брожения сахаров связано с работами Л. Пастера (1821–1895), в 1857 г. впервые установившего, что брожение это не химический процесс, как предполагал Ю. Либих (1803–1873), а биохимический, с участием микроорганизмов, основными из которых являются микроскопические грибы — дрожжи. В 1858 г. М. Траубе (1826–1894) высказал предположение, что в дрожжах образуются ферменты — энзимы (греч. «эн-зюме», «в дрожжах»), под действием которых и происходит брожение. Однако выделить из дрожжей бесклеточный сок, содержащий ферменты, долгое время не удавалось. И только в 1897 г. Э. Бухнер (1860–1917) получил клеточный сок из растертых дрожжей путем их прессования при давлении 49,03 МПа и провел с ним спиртовое брожение сахаров. Клеточный сок, как выяснилось впоследствии, содержал большое количество ферментов прежде называемых зимазой.

Механизм процесса спиртового брожения изучали многие ученые. Так, в 1903 г. Л.А. Иванов (1871–1962) впервые установил значение фосфорной кислоты в процессах брожения, А.Н. Лебедев (1881–1938) изучал промежуточные процессы превращения сахаров в спирт, английские ученые А. Гарден (1865–1940) и Т. Юнг в 1907 г. разработали схему образования фосфорных эфиров в процессе брожения, а С.П. Косточев (1877–1931) открыл промежуточный продукт спиртового брожения — уксусный альдегид, восстанавливающийся в этанол. В результате этих работ в 1933 г. была предложена схема спиртового брожения, получившая название «схемы Эмбдена — Мейергофа». Эта схема представляет пятиступенчатый биохимический процесс с участием таких ферментов, как гексокиназа, фосфофруктокиназа, альдолаза, дегидрогеназа, фосфотрансфераза, фосфолипидатмутаза, енолаза и др., действие которых приводит к превращению гексозных сахаров в этанол и диоксид углерода [14, 35].

Благодаря проведенным исследованиям к началу XX в. промышленность имела неограниченные ресурсы углеводного сырья, прежде всего в виде древесной целлюлозы, для биохимической переработки в первую очередь на этанол, являющийся стратегическим сырьем, обеспечивающим обороноспособность при производстве боеприпасов, моторного топлива, резинотехнических изделий и т. д.

Начало разработки промышленных методов получения этанола из продуктов гидролиза древесины связано с переработкой отработанных щелоков сульфитной делигнификации древесины, подробно описанных в работе [18].

В начале XX в. в европейских странах в связи с бурным развитием производства целлюлозы по сульфитному методу и организации крупномасштабной переработки сульфитных щелоков в этанол, не было необходимости в строительстве, в частности в период 1920–1930 гг., большого количества гидролизных заводов. Несколько предприятий этого профиля было построено только в конце 1930-х годов в Германии (Торше, Хольцминден, Маннгейм-Ренау и Регенсбург). В послевоенные годы гидролизные предприятия были построены в Швеции (Коршнорс), Финляндии (Оулу), Швейцарии (Эмс) и Италии (Больцано).

В США во время Второй мировой войны был построен только один гидролизный завод в Спрингфилде, который вскоре был перепрофилирован.

В этих странах этанол получали в основном в результате биохимической переработки сульфитных щелоков. Так, в Швеции в конце 1950-х — начале 1960-х годов действовало около 30 сульфитно-спиртовых заводов, в Финляндии — около 20, в Норвегии — более 10, аналогичные заводы работали ФРГ, Франции, Италии, Швейцарии и США [7, 36].

Масштабное строительство гидролизных заводов в СССР в 1930-е и последующие годы было связано с бурным развитием производства синтетического каучука, сырьем для которого служил этанол — продукт биохимической переработки древесных гидролизатов. При этом исключалось использование пищевого сырья для этих целей. Так, гидролизатом, полученным из 1 т древесных опилок, можно было заменить при спиртовом брожении 2 т картофеля или 600 кг зерна [5].

Для получения этанола использовались различные методы анаэробного брожения. Наиболее старым был стационарный метод, основанный на сбраживании сусла, содержащего 3,8...4,0 % гексоз с введением 0,5...1,0 % дрожжей без их предварительного отделения от сусла перед перегонкой образовавшейся бражки.

Более прогрессивным считался метод непрерывного сбраживания с осадочными дрожжами, введенный в практику Н. Экстремом, подразумевающий отделение дрожжевого осадка от сусла, поступающего на перегонку, и вторичное использование дрожжей для процесса брожения следующей партии гидролизата [12].

В 1921 г. Ромер заявил патент в Германии на метод непрерывного сбраживания гидролизата на дрожжах, стационарно закрепленных на носителях (древесных стружках, керамическом наполнителе, коксе и т. д.), которые помещают на дно активатора, через слой которого дискретно проходят очередные партии сбраживаемого гидролизата, поступаая далее в промежуточный чан для дображивания (рис. 25).

Впоследствии этот метод широко применялся на ряде сульфитно-спиртовых заводов для непрерывного брожения с использованием металлических сетчатых корзин, заполненных древесной щепой с закрепленными на ней дрожжами. Корзины в количестве 3–4 шт. устанавливались на дно бродильного чана и проходящий через них гексозный гидролизат обогащался этанолом [32].

В 1934 г. сотрудником ЛенНИЛХИ Ю.В. Медведевым был предложен метод сбраживания древесных гидролизатов в закрытом, работающем под давлением бродильном чане (рис. 27), снабженном фильтрами, через которые дрожжи не проходят, а очищенное сусло направляется на перегонку, непрерывно пополняясь новыми порциями гидролизата [4].

Процесс проводился при давлении 0,6–0,7 МПа, поддерживаемом образующимся диоксидом углерода, избыток которого удалялся через предохранительный клапан. Концентрация дрожжей составляла 20...40 г/л, свежее сусло подавалось в чан сверху, а готовая бражка вытекала снизу через специальный шелковый фильтр. Производительность аппарата составляла от 5 до 9 м³ на 1 м³ емкости чана.

Практическое использование метода Ю.В. Медведева встретило большие трудности вследствие малой производительности фильтров, которые должны были непрерывно очищаться с помощью вращающихся щеток.

В 1937 г. М.Я. Калюжный предложил вести брожение сусла с периодическим возвратом дрожжей с помощью сепараторов, отделяющих их от сусла. Впоследствии была разработана непрерывная схема брожения с использованием сепарационного метода и применением бродильных чанов (ферментаторов) разной конструкции с гидравлическим, механическим и барботажным, перемешиванием сусла с помощью СО₂, и отделением мертвых дрожжей [32]. Данная схема (рис. 28) оказалась наиболее удачной, и сепарационный метод был применен на большинстве заводов гидролизно-спиртового профиля в послевоенный период [23].

После окончания спиртового брожения для укрепления и ректификации спирта образовывавшаяся бражка с концентрацией эта-

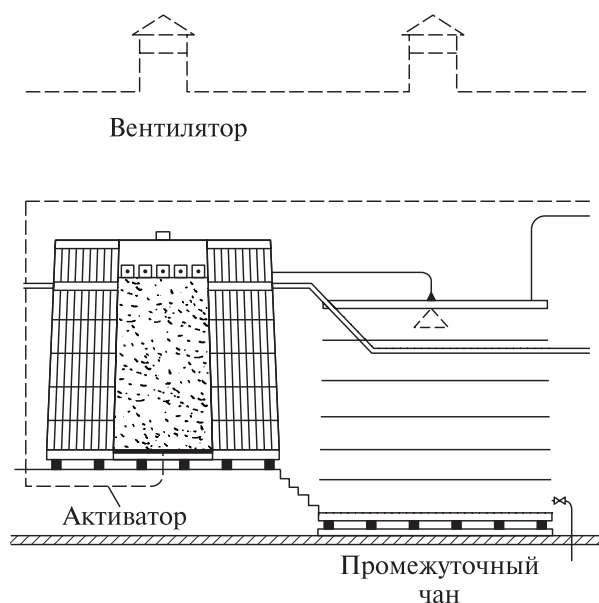


Рис. 25. Схема установки Ромера
Fig. 25. Romer installation diagram

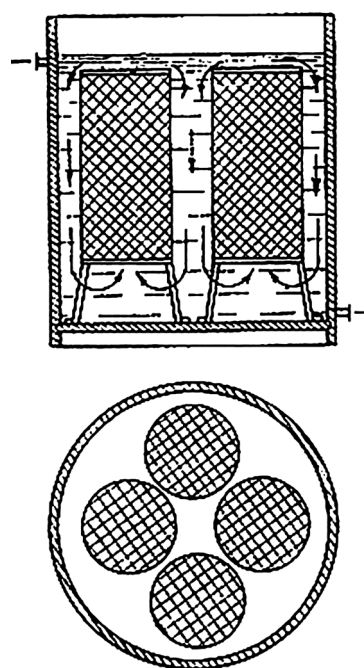


Рис. 26. Бродильный чан с дрожжевыми корзинами
Fig. 26. Fermentation tank with yeast baskets

нола 0,9...2,0 % поступала в непрерывно действующий брагоперегонный и ректификационный аппарат системы Гипрогидролиза. Аппарат (рис. 29) имел производительность 300...360 м³/сут. перерабатываемой бражки и на выходе из него спирт-ректификат имел концентрацию 95...96 % с содержанием метанола не более 0,01 % [12].

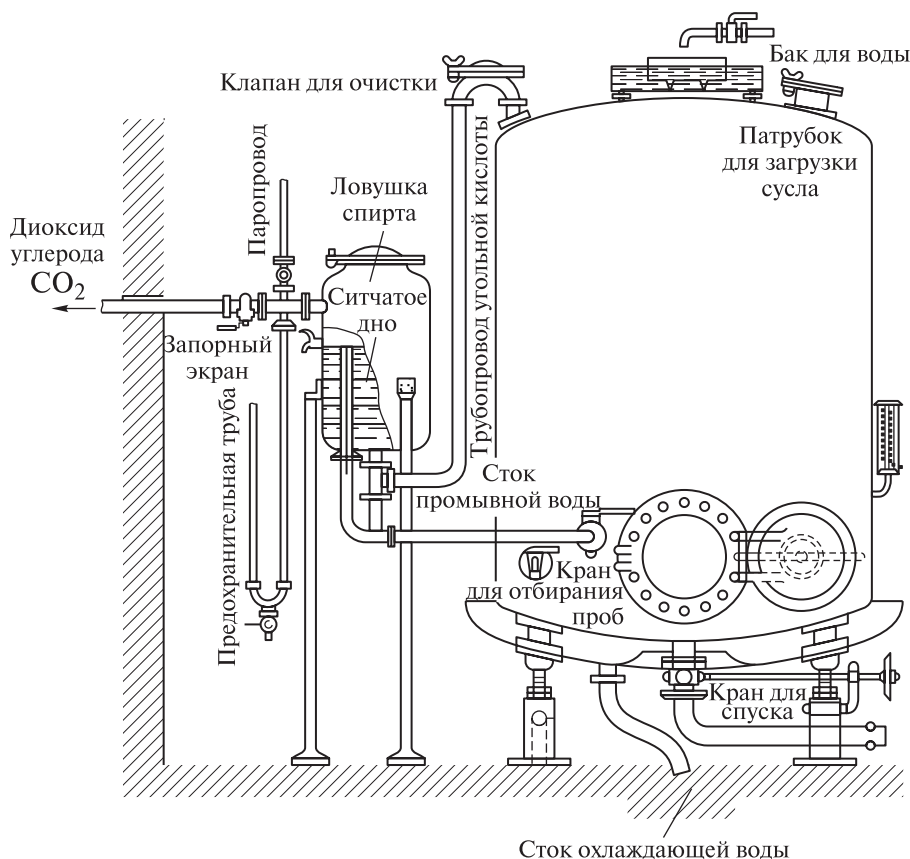


Рис. 27. Бродительный чан Ю.В. Медведева
 Fig. 27. Y. Medvedev's fermentation tank

В отличие от анаэробного сбраживания гексозных гидролизатов аэробное сбраживание проводилось в целях получения так называемых пивных или пекарских дрожжей (*Saccharomyces*), которые впервые были обнаружены в пиве изобретателем микроскопа нидерландцем Антони ван Левенгуком (1632–1723) в конце XVII в., далее изученных французским химиком Л. Пастером уже в середине XIX в. Пивные дрожжи к тому времени использовались в концентрированном виде для хлебопечения, пивоварения и получения вина [37]. Микроорганизмы, представляющие собой колонии микроскопических (0,01 мм) одноклеточных грибов, размножались на сахаросодержащем сусле, быстро увеличивая свою биомассу, содержащую большое количество белка [36].

Первые опыты выращивания этих дрожжей на гексозных гидролизатах древесины были предприняты в 1912 г. американцем Вилькоксом с выходом всего 20 % белковой массы от сбраживаемого сахара. Исследования были продолжены Шекенбахом в 1914 г., а в 1924 г. на основании опытов В. Кроу в Финляндии

было организовано получение этих дрожжей в полувальном масштабе на фабрике Куттана. Первые промышленные опыты также были поставлены в 1925 г. инженером Хайкенскильдтом при участии Н. Нильсона на дрожжевой фабрике «DastaGavle» в Швеции. На основании полученных результатов была спроектирована и построена в том же году фабрика в Бьёрнеборге в Финляндии фирмой Rosenlow&Co с проектной производительностью дрожжей 800 т/год.

По технологии, принятой на этой фабрике, разведение дрожжей проводилось в «дрожжанках» — резервуарах из дерева с крышкой, снабженных кольцевыми барботерами для подачи 0,5...3,0 м³ воздуха на 1 м³ суспензии в нижнюю часть резервуара с добавлением питательных солей: (NH₄)₃PO₄; (NH₄)₂SO₄; K₂SO₄ и MgSO₄. Масса растущих дрожжей за 24 ч утраивалась, при этом 1 м³ гидролизата давал 50 кг дрожжей с выходом до 40 % сбраживаемого сахара [12] и всего лишь 7,5 % этанола, в связи с аэробными условиями размножения дрожжей [32]. После окончания размножения дрожжевая суспензия центробежным насосом подавалась в сепаратор, из которого поступала

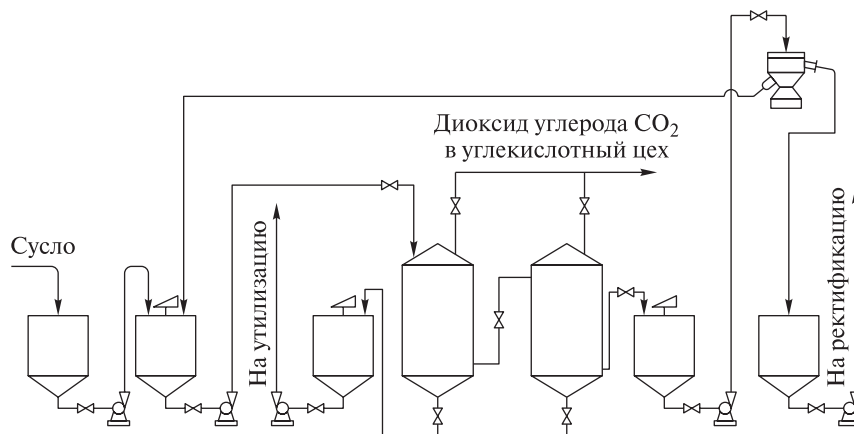


Рис. 28. Технологическая схема спиртового брожения по сепарационному методу
 Fig. 28. Technological scheme of alcoholic fermentation using the separation method

в чан, снабженный мешалкой для промывания водой, далее — на вторую ступень сепарации и промывки, а затем на фильтрование на фильтр-прессе при давлении 0,5–1,0 МПа. Полученные прессованные дрожжи влажностью 75 % сохранялись в деревянных кадях при температуре 2,5 °С (рис. 30).

До начала 1930-х годов пекарские дрожжи использовались как в гидролизно-спиртовом, так и в гидролизно-дрожжевом производствах. В первом случае при анаэробном брожении целевым продуктом служил этанол с выходом более 50 % сбраживаемого сахара и при 2%-м приросте массы дрожжей, а во втором — при аэробном брожении целевой продукт пекарские дрожжи образовывался в количестве до 40 %, а этанол имел выход не более 7,5 %. И в первом, и во втором случаях из исходного древесного гидролизата сбраживались только гексозные сахара, пентозы же этим видом брожения не перерабатывались, поэтому для переработки пентозансодержащего сырья на пищевой белок требовались другие виды дрожжей.

Поиском пентозансбраживающих дрожжей занимались микробиологи разных стран. В России эта задача впервые была решена в 1932 г. Е.А. Плевако (1895–1970) в ЦНИЛБП, что позволило выделить и описать три штамма дрожжевых грибов рода *Monilia* и *Oospora*, обладающих способностью хорошо усваивать как гексозы, так и пентозы.

В 1933 г. было начато проектирование Верхнеднепровского и Безенчугского заводов кормовых продуктов для сельскохозяйственных животных, а в 1935 г. они были сданы в эксплуатацию. В качестве сырья на этих заводах использовались солома и кукурузная кочерыжка, а в качестве готовых продуктов выпускались

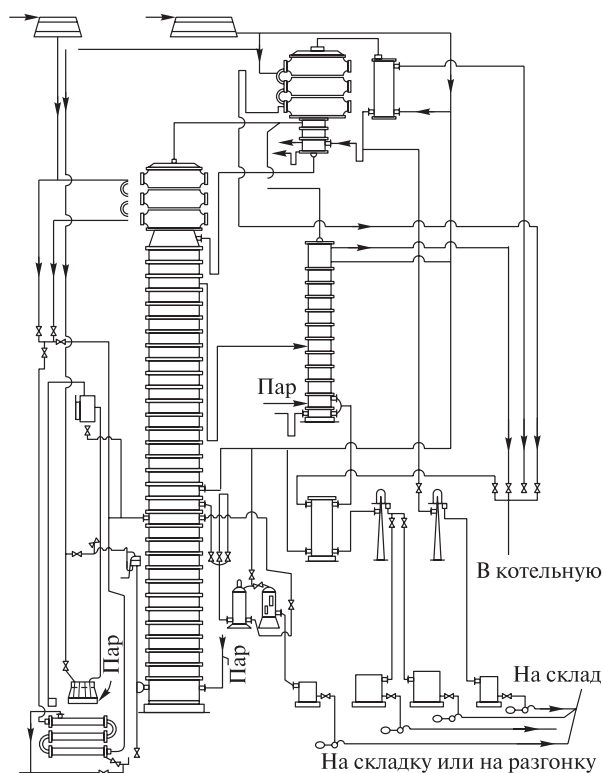


Рис. 29. Брагоперегонный и ректификационный аппарат системы «Гипрогидролиза»

Fig. 29. Distillation and distillation apparatus of the Giprohydrolyza system

кристаллическая ксилоза, ксилозная и глюкозная патока [38]. В 1935 г. под руководством Е.А. Плевако были поставлены широкомасштабные опыты по использованию богатых пентозанами гидролизатов для выращивания исследованных грибов в целях получения кормовых дрожжей на гидролизате на этих же

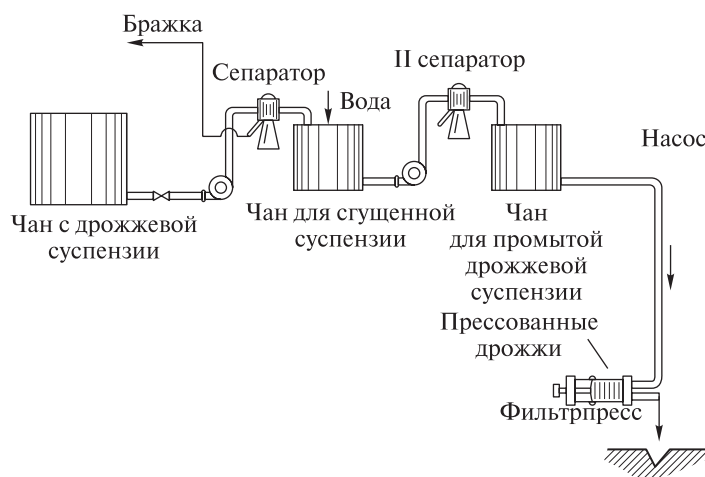


Рис. 30. Схема получения прессованных пекарских дрожжей
 Fig. 30. Scheme for obtaining pressed baker's yeast

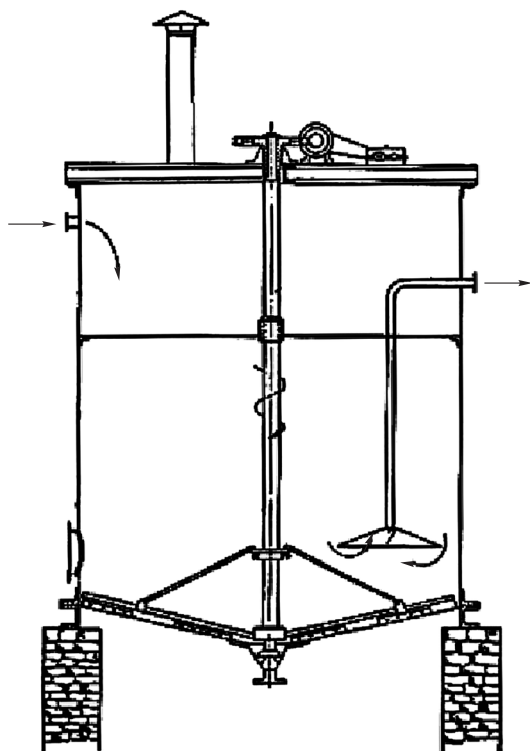


Рис. 31. Чан для выращивания дрожжей
 Fig. 31. Yeast growing tank

заводах. В начале 1937 г. на данных предприятиях были организованы первые цеха для получения кормовых дрожжей в целях изучения возможности их использования в качестве кормов для сельскохозяйственных животных [38].

В 1935 г. Р. Козловская в ЛенНИЛХИ изучала в полужаводских условиях выращивание на древесных гидролизатах дрожжевого гриба

Torula, а в 1937 г. под руководством Н.А. Сычева на Безенчугском опытном заводе были испытаны две новые культуры нового гриба на соломенных гидролизатах.

В Германии этими вопросами занималась группа ученых под руководством Финка, остановившая свой выбор на грибе Кандида (*Candida*) для получения белковой массы. В 1937 г. Финк, Хан и Хоербургер организовали первое опытное производство жировых дрожжей *Endomyce vernalis*, впервые выделенных еще Людвигом в 1895 г. из березового сока и исследованных в 1915 г. П. Линднером (1861–1945). Эти дрожжи образуют рыхлую красно-оранжевую массу весной на свежих спилах березы. Их поверхностное выращивание на гидролизатах требовало очень больших размеров установок, поэтому поиски ученых были направлены на разработку технологии выращивания жировых дрожжей «глубинным» методом. Этот метод впервые был применен в СССР в 1943 г. А.М. Малковым (1898–1977) и Е.Л. Карасик (ВНИИГС), которые использовали дрожжевой гриб *Mycotorula* с получением продукта, содержащего до 15 % жира. В 1945 г. Т.В. Аристовская (1912–2004) с сотрудниками ВНИИЛМ провели аналогичные исследования с грибами Фузариум (*Fusarium*), которые накапливают в своей биомассе до 37 % жира.

Кроме дрожжей, относящихся к микромицетам, исследовались и представители макромицетов — базидиальные грибы. Так, в 1933 г. сотрудники ЛТА В.Я. Чистухин и З.А. Тягунова использовали древесные гидролизаты для выращивания мицелия белого гриба, образующего белую пленку на поверхности гидролизата, на которой даже формировались его плодовые

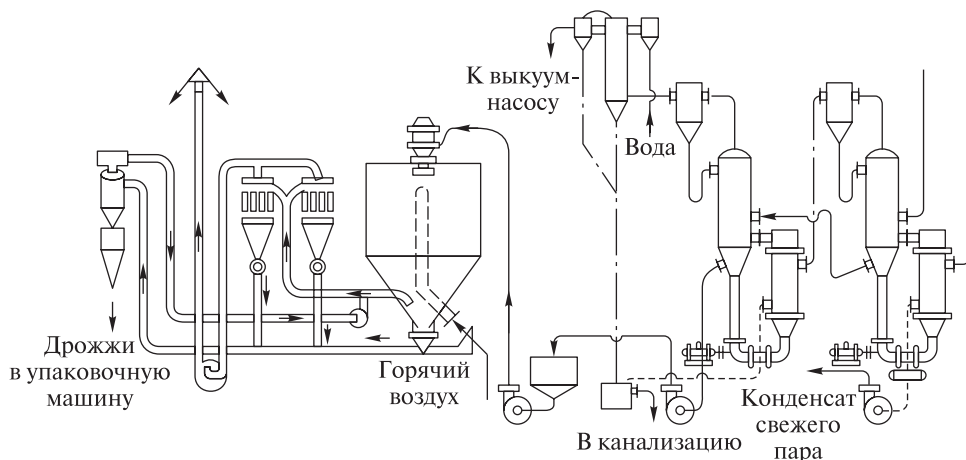


Рис. 32. Технологическая схема производства кормовых дрожжей
Fig. 32. Technological scheme for the production of feed yeast

тела. Выход сухого мицелия составлял 54 % израсходованного сахара, а содержание белка в нем достигало 40 % [32].

В 1930-е годы производство кормовых дрожжей осуществлялось в незначительных количествах на гидролизных и сульфитно-целлюлозных заводах, производящих в основном этанол, однако перспективность этой технологии была очевидной. Так, в монографии [5] приводится такой пример, подтверждающий этот факт: «Один бродильный чан емкостью 50 м³ перерабатывает за сутки 1000...1500 кг древесного сахара в виде гидролизата, производя 200...250 кг сухого белка, с другой стороны быстрорастущая годовалая свинья весом 70 кг содержит 35 кг мяса с 7-ю кг сухого белка и для получения 250 кг белка ежедневно необходимо забивать 25 свиней, а годовое производство такого количества белка может обеспечить только стадо в 1250 голов!». Такая послевоенная реклама базировалась на военном опыте 1941–1945 гг. применения кормовых (пищевых) дрожжей в качестве продукта питания.

В 1943 г. два промышленных дрожжевых цеха были запущены на Хорском и Соликамском сульфитно-спиртовых заводах для производства пищевого белка [38]. А по данным профессора Молчановой (1943 г.), было установлено, что ежедневное употребление человеком 25 г сухих дрожжей с 86 % усвояемого белка может полностью заменить потребление белков животного происхождения. В период Великой Отечественной войны сухие дрожжи использовались в виде муки, которую подмешивали в супы, макаронные и колбасные изделия, а прессованные дрожжи 75%-й влажности поджаривали с растительным маслом и в таком

виде использовали для изготовления паштетов и различных вторых блюд [32].

В послевоенный период кормовые дрожжи получили широкое распространение в промышленном птицеводстве и животноводстве в качестве концентрированного белкового корма и источника важных витаминов [32].

Производство кормовых дрожжей постоянно увеличивалось, а в начале 1960-х годов были введены в эксплуатацию первые крупные заводы гидролизно-дрожжевого профиля — Аполлонский и Кропоткинский [14]. Выращивание кормовых дрожжей на этих предприятиях проводилось в стальных или железобетонных чанах емкостью 200...250 м³, покрытых антикоррозионной защитой и снабженных механическими мешалками, системами для аэрации дрожжевой суспензии и змеевиками-холодильниками для ее охлаждения (рис. 31).

«Барда», приготовленная из древесного гидролизата с концентрацией сахаров 0,5...3,8 % и добавлением посевных дрожжей 3...6 г/л, смешивалась с питательными солями, подогревалась до температуры 36...38 °С и подавалась в чан с заполнением его объема на 30...40 %. Выращивание дрожжей в ходе непрерывного перемешивания при скорости мешалки 75...175 об./мин и барботации воздуха 1800...2500 м³/ч происходило в образующейся пене, где их концентрация достигала 30...40 г/л. В процессе выращивания дрожжей пена гасилась механически с помощью так называемого беличьего колеса или химически добавлением олеиновой кислоты. Дрожжевая суспензия отбиралась с помощью декантирующего устройства со скоростью 40...45 м³/ч и с такой же скоростью в чан поступала исходная барда.

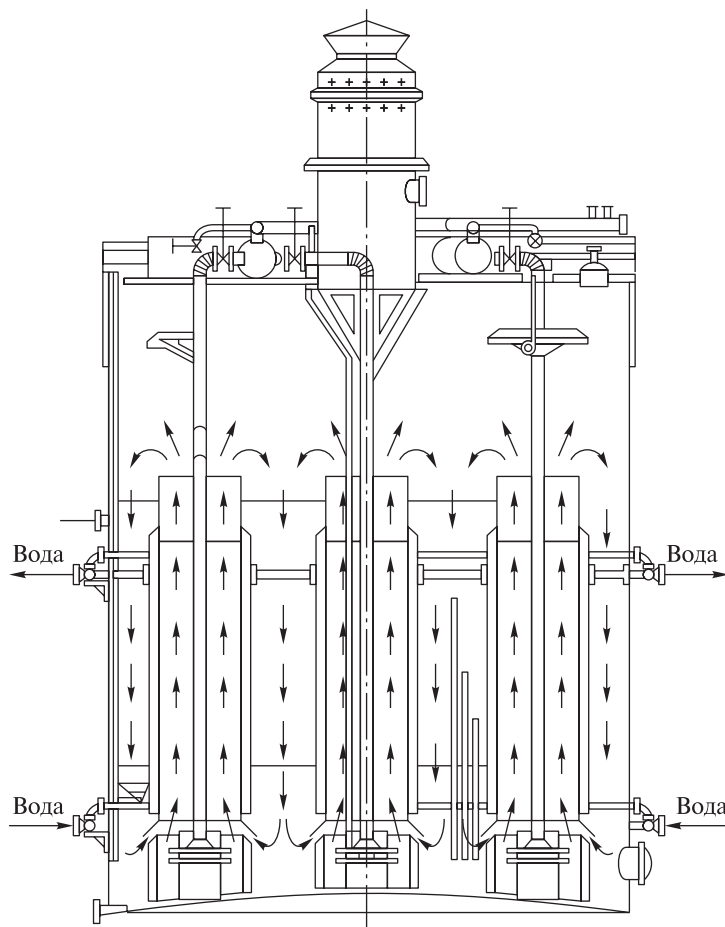


Рис. 33. Газлифтный многозонный ферментатор
Fig. 33. Gas lift multi-zone fermenter

Производительность такого чана (рис. 32) на 1 м^3 суспензии составляла при низких концентрациях барды 5,8...7,7 кг/сут., при высоких — 19...28 кг/сут. абсолютно сухих дрожжей. В последнем случае необходимо было добавление кислорода в воздух при аэрации [7].

Впоследствии были предложены различные схемы дрожжерастительных аппаратов (ферментаторов), отличающихся системами перемешивания, аэрации и термостатирования.

На крупнейших отечественных биохимических заводах дрожжевого профиля, таких как Кировский, Лесозаводский и Волжский, введенных в эксплуатацию в середине 1970-х годов были уже установлены высокопроизводительные газлифтные многозонные ферментаторы с внутренней циркуляцией дрожжевой суспензии за счет применения щелевых кювет для диспергации воздуха (рис. 33) [14, 39].

Емкости ферментаторов составляли от 600 до 1300 м^3 , а производительность достигала 40 кг/сут. абсолютно сухих дрожжей с 1 м^3 дрожжевой суспензии.

В 1975 г. на Кировском, Лесозаводском и Волжском заводах было освоено производство дрожжевых премиксов — однородных смесей биологически активных веществ на основе кормовых дрожжей, а в 1982 г. на Реченском гидролизно-дрожжевом заводе освоено производство растительных углеводно-белковых кормов.

В середине 1980-х годов в СССР работало 46 гидролизных заводов. По своему профилю 18 из них относились к спирто-дрожжевым, 16 — к дрожжевым и 12 — к фурфурольно-ксилитно-дрожжевым.

Основной продукцией гидролизных заводов были кормовые дрожжи, на их долю приходилось более 50 % всей продукции, на долю этанола — 15 %, премиксов — 13, фурфурола — 10, ксилита и ксилитана — 2 и прочих продуктов — 10 %. Производство кормовых дрожжей на всех предприятиях отрасли превышало 600 тыс. т/год, а единичная производственная мощность крупнейших предприятий, таких как Хакасский, Мантуровский и Кировский биохимические заводы, составляло 40...60 тыс. т/год.

Производство основных продуктов гидролизной промышленности СССР в 1950–1990 гг.

Production of main products of the hydrolysis industry of the USSR 1950–1990

Основной продукт	1950	1960	1970	1980	1990
Дрожжи кормовые, тыс. т.	1	10	132	376	750
Этанол, млн. дал	3	14	19	14	15
Фурфурол, тыс. т.	0,4	4	20	34	64
Ксилит, тыс. т.	–	–	1	4	7

Максимальное производство этанола на предприятиях отрасли было достигнуто в 1967 г. и составило 19 млн дкл, в последующие годы оно было сокращено до 14...16 млн дкл вследствие переориентации некоторых предприятий на выпуск кормовых дрожжей. Производственная мощность более крупных гидролизно-спиртовых заводов, таких как Бирюсинский, Канский, Красноярский и Архангельский, составляла от 1 до 1,5 млн дкл спирта в год.

Из пентозансодержащего сырья ежегодно вырабатывалось до 45 тыс. т фурфурола, 5 тыс. т ксилита и 2 тыс. т ксилитона. Темпы роста отечественно-гидролизной промышленности в послевоенный период представлены в таблице

Дальнейшее развитие гидролизной промышленности было запланировано в программном документе «Основные направления экономического и социального развития СССР на 1986–1990 гг. и на период до 2000 года». Предполагалось двухкратное увеличение выпуска продукции гидролизной промышленности уже к 1990 г., а в дальнейшем планировалось широкая микробиологизация народного хозяйства.

К сожалению, этим прогнозам не суждено было сбыться. Уже к середине 1980-х годов темпы роста выпуска продукции начали снижаться вследствие сокращения числа строящихся новых заводов гидролизного профиля, медленного освоения проектных мощностей и износа устаревшего технологического оборудования. Политико-экономическая ситуация в стране в начале 1990-х гг. не позволила исправить положение, и в течение последующего десятилетия отечественная гидролизная промышленность пришла в полный упадок [14].

В настоящее время химическая промышленность ориентирована в основном на переработку продуктов нефте- и газодобычи, и только программные документы начала 2021 г. возможно, привлечет внимание на использование растительной биомассы в качестве возобновляемого химического сырья.

Перспективные технологии и утилизация гидролизного лигнина

Реанимирование гидролизной отрасли возможно только с использованием современных перспективных технологий. В целях повышения выхода готовой продукции, снижения расхода кислот, проведения процесса гидролиза при атмосферном давлении и пониженных температурах перспективным является гидролиз древесины концентрированными и безводными кислотами.

Разновидности этого метода разработаны давно, но незаслуженно забыты у нас в стране. Исторические этапы разработки методов гидролиза древесины концентрированной серной кислотой можно представить следующим образом:

1819 г. — А. Браконно открыл процесс гидролиза древесины концентрированной серной кислотой [5];

1854 г. — Арну разработал промышленный способ получения сахара из древесины [12];

1883 г. — Флехзиг осуществил инверсию при температуре 100 °С продукта гидролиза древесины 72%-й серной кислотой при ее разбавлении до 2,5%-й концентрации [12];

1910 г. — Х. Ост, Л. Вилькенинг провели инверсию олигосахаридов при температуре 120°С и повышенном давлении со 100%-м выходом моносахаридов [12];

1927 г. — Кизель, Семигановский осуществили гидролиз древесины 80%-й серной кислотой и инверсию при атмосферном давлении со 100 % выходом моносахаридов [12];

1934 г. — Л.П. Жеребов (ЦНИИЛХИ) разработал технологию фурфурольно-гидролизного производства с использованием концентрированной серной кислоты [32];

1936 г. — В.И. Шарков (ЛТА) разработал технологии диффузионного гидролиза древесины концентрированной серной кислотой [32];

1939 г. — проведен пуск гидролизного завода в Больцано (Италия) под руководством Джордани и Леоне [32].

Технология гидролиза концентрированной серной кислотой так и не была реализована в СССР, хотя в 1950–1960-е гг. проводилась большая работа в Институте химии древесины АН ЛатвССР под руководством П.Н. Одинцова. Предполагалось проводить гидролиз древесных опилок с влажностью 5...7 %, предварительно смешивая их с 75%-й серной кислотой в специальном двухвалковом червячно-лопастном смесителе при температуре 50...55 °С, направляя впоследствии массу в вальцовый гидролизатор с последующей инверсией образовавшихся целлодекстринов 10%-й серной кислотой при температуре 120 °С. Необходимость утилизации кислоты привела к усложнению технологической схемы, что послужило препятствием для ее практической реализации.

Для сокращения расхода серной кислоты в Японии была разработана технология с ее регенерацией (Hokkaido-process) на избирательно-проницаемых мембранах [21].

В последнее время резко возрос интерес к гидролизу растительного сырья газообразным и жидким фторидом водорода. Этапы этого процесса в прошлом также имеют свою историю:

1886 г. — Дж. Гор впервые обнаружил растворение целлюлозы в жидком фториде водорода [12];

1929 г. — Хельферих и Бетгер подробно изучили химические характеристики этого процесса [12];

1932 г. — К. Фреденхаген запатентовал способ получения из древесины растворимых полисахаридов (целлодекстринов) путем обработки газообразным фторидом водорода при температуре 30 °С [12];

1935 г. — В.И. Шарков и другие сотрудники ЛТА разработали схему технологического процесса осахаривания древесины жидким фторидом водорода [32];

1938 г. — Хох и Богунек разработали и построили опытную установку для деполимеризации полисахаридов древесины безводным фторидом водорода [32].

Преимуществом этой технологии является тот факт, что все оборудование может быть изготовлено из нелегированной стали, устойчивой к действию газообразного фторида водорода, но его высокая токсичность и применение вакуума в реакционных аппаратах даже в настоящее время сдерживает широкое распространение этой технологии.

Применение газообразного хлорида водорода и сверхконцентрированной соляной кислоты, начавшееся в середине XIX в., используется и в современных технологиях:

1856 г. — А. Бешан изучал растворение древесины в концентрированной соляной кислоте [12];

1880 г. — Дангевиллер изучал обработку влажной еловой древесины газообразным хлоридом водорода [12];

1890 г. — Э. Фишер наблюдал процессы реверсии моносахаридов гидролизатов древесины под действием концентрированной соляной кислоты [12];

1924 г. — Террис и Леви проводили промышленные опыты по гидролизу древесины газообразным хлоридом водорода [32];

1929 г. — Вильштеттер применил сверхконцентрированную 42%-ную соляную кислоту для гидролиза древесины [12];

1933–1939 гг. — П.Н. Одинцов (ЦНИИЛХИ) изучал процессы гидролиза древесины сверхконцентрированной соляной кислотой [32];

1940–1949 гг. — Н.В. Лебедев (ВНИИГС) разработал технологию гидролиза древесины свехконцентрированной соляной кислотой.

По результатам этих исследований был спроектирован и введен в эксплуатацию в 1955 г. в СССР опытно-промышленный цех по производству кристаллической глюкозы на Канском гидролизном заводе с выходом 200...230 кг из 1 т древесины [14]. Это производство просуществовало до середины 1970-х годов, однако вследствие сложности регенерации соляной кислоты и трудностями защиты оборудования от коррозии было закрыто, а опытно-промышленный цех демонтирован [14].

Накопленный опыт в сочетании с новыми технологическими приемами позволяет продолжать исследование в данном направлении. В Японии была испытана установка для гидролиза древесины по технологии Токийского университета с ее предгидролизом разбавленной соляной кислотой и последующей обработкой целлолигнина газообразным хлоридом водорода при температуре 35...50 °С в течение 10...30 мин и инверсией гидролизата с регенерацией соляной кислоты при повышенной температуре. Технология позволяет получать до 100 кг ксилозы и 300 кг глюкозы из 1 т лиственной древесины.

В США смоделирована технологическая схема фурфурольно-спиртового производства с применением гидролиза древесины концентрированной соляной кислотой. Технология позволяет перерабатывать до 350 тыс. т древесины в год с получением 30 тыс. т фурфуrolа, 9 млн. дал этанола и 14 тыс. т уксусной кислоты [14].

Кроме промышленных методов гидролиза древесины концентрированными кислотами научные разработки этого направления были положены в основу лабораторных методов анализа древесины.

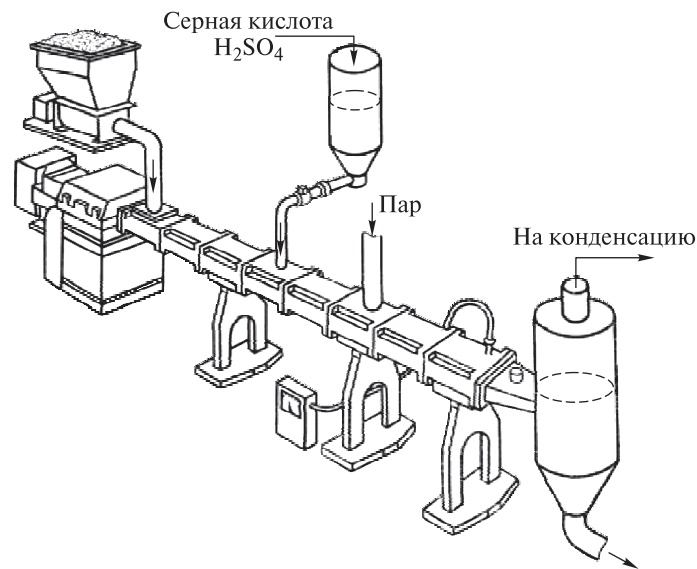


Рис. 34. Схема экструзионной установки для гидролиза древесины
Fig. 34. Diagram of an extrusion plant for wood hydrolysis

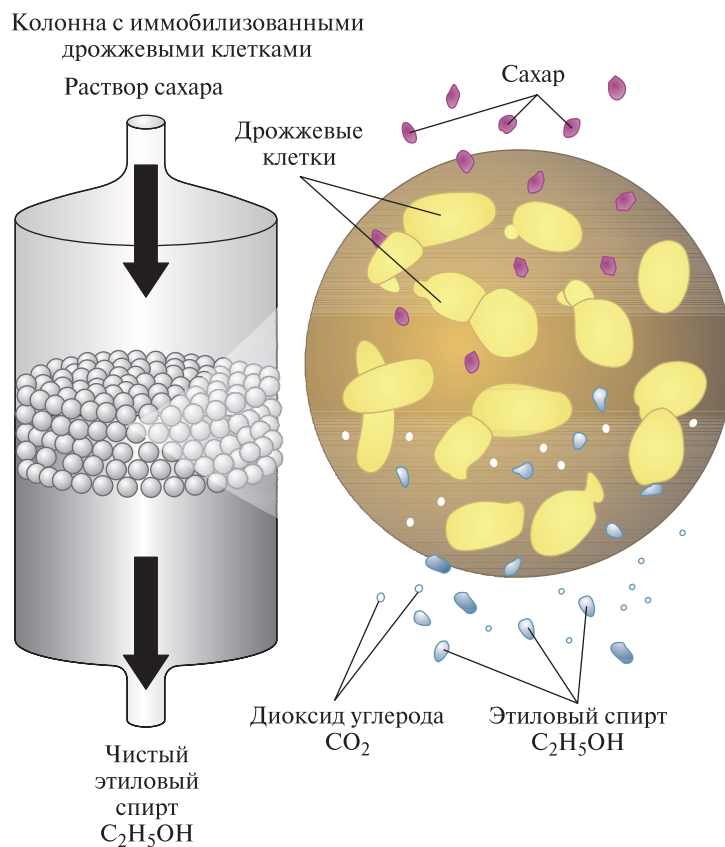


Рис. 35. Схема ферментатора с иммобилизованными дрожжевыми клетками
Fig. 35. Fermenter with immobilized yeast cells scheme



Рис. 36. Установка для производства этанола с использованием ферментаторов с иммобилизованными дрожжевыми клетками

Fig. 36. Installation for ethanol production using fermenters with immobilized yeast cells

Так работы П. Классона 1908 г. по гидролизу древесины концентрированной серной кислотой [40] были положены в основу метода Кенига (1922 г.) по определению содержания лигнина в древесине (лигнин Классона) [41]. Ранние работы Р. Вильштеттера и И. Шехмейстера 1913 г. [40] позволили А. Бохломи Х. Круллу в 1921 г. впервые ввести в практику аналитическое определение и выделение лигнина (лигнин Вильштеттера) из древесины сверхконцентрированной соляной кислотой [42].

Работы Хельмана 1922 г. по изучению растворения древесины в смесях концентрированной соляной кислоты с хлоридами различных металлов [8] легли в основу метода количественного определения лигнина, известного как метод Попова [43]. И, наконец, работы Кизеля и Семегоновского в 1927 г. по гидролизу древесины концентрированной серной кислотой впоследствии стали использоваться как косвенный метод определения содержания целлюлозы в растительных материалах [43].

Кроме методов гидролиза древесины концентрированными кислотами еще одним перспективным методом является высокотемпературный гидролиз разбавленными кислотами, включающий в себя метод автогидролиза с образованием кроме моносахаридов еще и уксусной кислоты за счет отщепления ацетильных групп гемицеллюлоз.

Данный метод подразумевает проведение процесса при температуре выше 200 °С по одноступенчатой схеме с выводом сахаров из

зоны реакции по мере их образования с использованием аппаратов непрерывного действия.

В США разработана технология гидролиза древесины при температуре 230...250 °С и давлении 2,5...5,0 МПа с использованием непрерывно действующей экструзионной установки (рис. 34).

Продолжительность гидролиза древесины, пропитанной 3%-й серной кислотой при температуре 240 °С и давлении 2,8 МПа составляет 25 с с таким выходом: глюкозы — 30 %, ксилозы — 11,3, гидроксиметилфурфуrola — 9,7, фурфуrola — 5,3, уксусной кислоты — 3, других продуктов гидролиза — 8,2, не гидролизованной целлюлозы — 11,3 и лигнина — 21,2 %.

Разновидностью высокотемпературного процесса является метод взрывного автогидролиза, предложенный Канадской фирмой Ioteeh Corp с использованием взрывного дефибратора, работающего по декомпрессионному принципу при температуре 240...250 °С и давлении 3,5 МПа в течение нескольких секунд, с моментальным сбросом давления до атмосферного. Производительность аппарата составляет 250 т/сут. перерабатываемой древесины с получением гидролизата с концентрацией сахаров 10...12 %. Лигнин при этом превращается в низкомолекулярные соединения, а негидролизованная и частично деструктивная остаточная целлюлоза может быть использована для ферментативного гидролиза.

Ферментативный гидролиз растительного сырья с использованием ферментных систем

дереворазрушающих грибов, образующих так называемую бурую гниль древесины является еще одним перспективным методом получения углеводных гидролизатов [32].

Ферментализ целлюлозы достаточно медленный процесс, протекающий в диффузионной области, и для перевода его в кинетическую область необходимо очень интенсивное измельчение древесины на вибрационных мельницах и диспергирование древесных частиц в виде водных суспензий. Ферментализ растительного сырья после его предварительного автогидролиза значительно ускоряется. При использовании ферментных препаратов из грибов *Trichoderma reesei* и *Aspergillus niger* с концентрацией 0,4 г/л для гидролиза древесной суспензии с концентрацией 10 г/л в течение 48 ч выход редуцирующих сахаров составляет 40...75 % исходного содержания гексозанов сырья [14].

Традиционное применение биотехнологических методов переработки гексозных гидролизатов на этанол может быть интенсифицировано еще одним перспективным методом — иммобилизацией дрожжевых клеток в пористых полимерных капсулах (рис. 35) с увеличением концентрации и, как следствие, производительности процесса в десятки раз [14].

Этот метод с успехом применяется в Японии на биокомбинате в Кюсю (рис. 36).

Кроме спиртового брожения этот метод можно применять для биотехнологического получения таких ценных продуктов, как глицерин, 2,3-бутандиол, бутанол, ацетон, уксусную и молочную кислоты, процессы биосинтеза которых известны с начала XX в., а технологии их получения разработаны в 1930–1940-е годы [32].

Печальным наследием некогда развитой гидролизной отрасли переработки древесины в России является отход этого производства — гидролизный лигнин, ежегодно накапливавшийся на предприятиях в огромных количествах. В настоящее время его запасы, по некоторым оценкам, составляют 70 млн т. Разработанные методы утилизации гидролизного лигнина в качестве топлива, восстановителя, в металлургии активного наполнителя, сорбента и химического сырья полностью не решили проблему его практического использования по сей день [44, 45].

И даже промышленная технология получения коллактивита — углеродного сорбента, получаемого химической карбонизацией гидролизного лигнина олеумом, внедренная в 1962 г. с общей производительностью к концу 1980-х годов 5 тыс. т/год, к настоящему времени полностью утрачена [14].

Наиболее перспективным методом использования этого вторичного сырья является его термическая карбонизация — пиролиз в целях получения угля-сырца, а из него — активированных углей. Реализацию этого процесса сдерживает мелкодисперсность получаемого угля-сырца, не способного полноценно активироваться, сгорая в токе перегретого пара. Решением этой проблемы многие годы занимаются на кафедре «Химия и химические технологии в лесном комплексе» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал). В настоящее время разработаны некоторые модификаторы гидролизного лигнина на основе лигносульфонатов, микологически разрушенной древесины и ее экстрактов в целях его структурирования в процессе пиролиза и получения кондиционного угля-сырца для дальнейшей активации [33].

Таким образом, рассмотрение в историческом аспекте важного направления — химической технологии переработки древесины в части научного и технологического развития гидролитических технологий, их аппаратного оформления, характеристики получаемых продуктов и их использования в различных областях экономики, позволяет выявлять гуманитарные аспекты химико-технологического образования в области лесохимии.

Список литературы

- [1] Yang H., Wang H., Cai T., Ge-Zhang S., Mu H. Light and wood: A review of optically transparent wood for architectural applications // *Industrial Crops and Products*, 2023, v. 204A, no. 11, 117287. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117287>
- [2] Gibier M., Sadeghisadeghabad M., Girods P., Zoullalian A., Rogaume Y. Furniture wood waste depollution through hydrolysis under pressurized water steam: Experimental work and kinetic modelization // *J. of Hazardous Materials*, 2022, v. 43, p. 129126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129126>
- [3] Vaidya A.A., O'Callahan D., Donaldson L., West M., Champion S., Singh T. A closed-loop circularity in wood sugar as a renewable carbon source for fungal pigment production and application of pigments in wood colouration // *Bioresource Technology Reports*, 2023, v. 24, no. 12, p. 101648. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101648>
- [4] Tyagi U., Anand N., Kumar D. Efficient hydrolysis of Babool wood (*Acacia nilotica*) to total reducing sugars using acid/ionic liquid combination catalyzed by modified activated carbon // *Renewable Energy*, 2020, v. 146, no. 2, pp. 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.150>
- [5] Шарков В.И. Гидролизное производство. В 2 ч. М.: Гослестехиздат, 1945. Ч. I. 287 с.
- [6] Dekker N.M. *Endomycopsis vernalis* (F.Ludw.) // GBIF Backbone Taxonomy. Checklist dataset in GBIF Secretariat, 2023. <https://doi.org/10.15468/39omei>

- [7] Технология гидролизного и сульфитно-спиртового производства / под ред. В.И. Шаркова. Л.: Гослесбумиздат, 1959. 439 с.
- [8] Хаулей Л.Ф., Уайз Л.Э. Химия древесины. М.: ГНТИ, 1931, 420 с.
- [9] Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 711 с.
- [10] Hellmayr R., Sernek M., Myna R., Reichenbach S., Kromoser B., Liebner F., Wimmer R. Heat bonding of wood with starch-lignin mixtures creates new recycling opportunities // *Materials Today Sustainability*, 2022, v. 19, no. 11, p. 100194. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100194>
- [11] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток, тканей и органов древесных растений. В 2 т. М.: МГУЛ, 2015. Т. I. 481 с.
- [12] Шарков В.И. Гидролиз древесины. Л.: Гослестехиздат, 1936. 383 с.
- [13] Кузнецова Т.Г., Иванкин А.Н., Куликовский А.В. Наносенсорный анализ мясного сырья и растительных объектов. Саарбрюккен: Lap Lambert, 2012. 232 с.
- [14] Шарков В.И., Сапоницкий С.А., Дмитриева О.А., Туманов И.Ф. Технология гидролизных производств. М.: Лесная пром-сть, 1973. 408 с.
- [15] Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Миронов Д.А. Древесина как химическое сырье. История и современность. IV. Делигнификация древесины как путь получения целлюлозы. Ч. I. // *Лесной вестник / Forestry Bulletin*, 2022. Т. 26. № 1. С. 97–114. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-1-97-113
- [16] Шарков В.И. Гидролизное производство. В 3 ч. М.: Л.: Гослесбумиздат, 1948. Ч. II. 517 с.
- [17] Lopez-Lopez M., Fernandez de la Ossa M.A., Galindo J.S., Ferrando J.L., Vega A., Torre M., Garcia-Ruiz C. New protocol for the isolation of nitrocellulose from gunpowders: Utility in their identification // *Talanta*, 2010, v. 81, no. 6, pp. 1742–1749. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.03.033>
- [18] Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Жукова В.А., Кононов Г.Н. Древесина как химическое сырье. История и современность. IV. Делигнификация древесины как путь получения целлюлозы. Часть II // *Лесной вестник / Forestry Bulletin*, 2022. Т. 26. № 2. С. 69–84. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-2-69-84
- [19] Сапоницкий С.А. Использование сульфитных щеделок. М.: Лесная пром-сть, 1981, 224 с.
- [20] Шарков В.И. Новейшие достижения в гидролизной промышленности за границей. М.: Изд-во ВНИТО, 1941. 60 с.
- [21] Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Хвалько Д.Д. Древесина как химическое сырье. V. Древесная целлюлоза как природное полимерное сырье. Ч. I // *Лесной вестник / Forestry Bulletin*, 2023. Т. 27. № 3. С. 128–142. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-3-128-142
- [22] Рюмилер А. Сахарное производство. Петроград: Науч. хим.-техн. изд-во Науч.-техн. отд. ВСНХ, 1924. 180 с.
- [23] Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная пром-сть, 1989. 496 с.
- [24] Догадкин В.А. Химия и физика каучука. М.-Л.: Госхимиздат, 1947. 421 р.
- [25] Шарков В.И., Мельников М.П., Камалдина О.Д. Гидролиз древесины разбавленными минеральными кислотами. Л.: Изд-во ЛНИЛХИ, 1934. 72 с.
- [26] Мишин А.Д. Изыскания новых видов сырья для гидролизного производства. Л.: Изд-во ВНИИГС, 1942. 21 с.
- [27] Четвериков Н.М., Лазарев А.И. Химическое использование растительных отходов. Л.: Пищепромиздат, 1935. 120 с.
- [28] Гутгерц Н.И. Комплексная химическая переработка химических отходов // *Труды ВНИИЛРО*. Вып. I, 1937. 90 с.
- [29] Шарков В.И., Томсинская С.М. Кормовая патока из древесной коры. Л.: Изд-во ЛТА, 1935. 30 с.
- [30] Винаров А.Ю. Перспективная база отечественных белковых кормов, получаемых при биосинтезе на природном газе // *Эффективное животноводство*, 2018. № 4 (143). С. 80–81.
- [31] Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции. Сб. науч. трудов / под ред. М.В. Гаврилина. Вып. 65. Пятигорск: Изд-во Пятигорского медико-фармацевтического института, 2009. 854 с.
- [32] Шарков В.И. Гидролизное производство. В 3 частях. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1950. Ч. 3. 552 с.
- [33] Rayo-Morales R., Segura-Carretero A., Borrás-Linares I., Garcia-Burgos D. Suppression of sweet taste-related responses by plant-derived bioactive compounds and eating. Part II: A systematic review in animals // *Heliyon*, 2023, v. 9, no. 10, e20511. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20511>
- [34] Piva G.G., Casalta E., Legras J.L., Sanchez I., Pradal M., Macna F., Ferreira D., Ortiz-Julien A., Galeote V., Mouret J.R. Unveiling the power of adding sterols in wine: Optimizing alcoholic fermentation with strategic management // *International J. of Food Microbiology*, 2023, v. 406, no. 12, p. 110350. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2023.110350>
- [35] Li Y., Tan F., Peng J., Feng Mi., Liao Y., Luo W., Dong K., Long J. Exergy analysis of alternative configurations of biomass gasification-mixed alcohol production system via catalytic synthesis and fermentation // *Energy*, 2023, v. 280, no. 10, p. 128136. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128136>
- [36] Рененберг Р., Рененберг И. От пекарни до биофабрики. М.: Мир, 1991. 112 с.
- [37] Wani A.K. Contribution of yeast and its biomass for the preparation of industrially essential materials: A boon to circular economy // *Bioresource Technology Reports*, 2023, v. 23, no. 9, p. 101508. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101508>
- [38] Андреев А.А., Брызгалов Л.И. Производство кормовых дрожжей. М.: Лесная пром-сть, 1970. 296 с.
- [39] Фогт Г. Руководство к производству спирта. Вып. 2. Л.: Изд-во ГХТИ, 1932. 42 с.
- [40] Уайз Л. Э., Джан Э. С. Химия древесины. В 2 т. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1959. Т. I. 608 с.
- [41] Даванков А.Б. Лабораторные работы по химии целлюлозы и целлюлозным пластикам. М.: Изд-во ГОНТИ НКТП, 1939. 236 с.
- [42] Практические работы по химии древесины и целлюлозы / под ред. В.М. Никитина. М.: Лесная пром-сть, 1965. 411 с.
- [43] Определение легко- и трудногидролизующих полисахаридов (метод Кизеля и Семигановского) // *Химико-технический контроль гидролизных производств*. Изд. 2. <https://www.chem21.info/article/432260/>

- [44] Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная пром-сть, 1983. 200 с.
- [45] Евстигнеев Э.И. Что такое лигнин — эволюция взглядов (обзор) // Химия растительного сырья, 2024. № 1. С. 57–81.
- [46] Авдеенко Е.А., Надеина К.А., Ватутина Ю.В., Сайко А.В., Заикин П.А., Шамсуллин А.И., Шигапов Н.М., Миннибаев А.С. Экстракционные технологии переработки отходов лесной промышленности и растениеводства (обзор) // Химия в интересах устойчивого развития, 2024. Т. 32. № 4. С. 458–468.

Сведения об авторах

Кононов Георгий Николаевич — канд. техн. наук, доцент, ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), академик РАЕН, уч. секретарь секции «Химия и химическая технология древесины» РХО им. Д.И. Менделеева, kononov@bmstu.ru

Петухов Владимир Алексеевич — магистрант, ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), porovivviv24@gmail.com

Иванкин Андрей Николаевич [✉] — д-р хим. наук, академик МАН ВШ, профессор, ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), aivankin@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.11.2025.

Одобрено после рецензирования 21.11.2025.

Принята к публикации 06.04.2026.

WOOD AS CHEMICAL RAW MATERIAL. HISTORY AND MODERNITY

VII. WOOD HYDROLYSIS AS A WAY TO OBTAIN VALUABLE PRODUCTS

G.N. Kononov, V.A. Petukhov, A.N. Ivankin [✉]

BMSTU (Mytishchi branch), 1 st. Institutskaya, 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

aivankin@inbox.ru

The article is devoted to the history of the development of wood and other plant raw materials hydrolysis methods. Booth experimental and industrial methods of wood hydrolysis with concentrated and dilute acids are presented against the background of the development of their equipment and the quality of finished products. Chemical and biochemical methods for processing wood hydrolysates into furfural, xylitol, xylitane, ethanol and protein concentrates are considered. The need to revive this wood processing industry is noted and ways of its development are outlined. This article is the seventh in the series «Wood as a chemical raw material. History and modernity». Previous parts were published in the *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin* magazine in 2022–2023.

Keywords: wood hydrolysis, percolation, inversion, hydrolysates, enzymes, immobilization

Suggested citation: Kononov G.N., Petukhov V.A., Ivankin A.N. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e. Istoriya i sovremennost'. VII. Gidroliz drevesiny kak put' polucheniya tsennykh produktov* [Wood as chemical raw material. History and modernity. VII. Hydrolysis of wood as a way to obtain valuable products]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2026, vol. 30, no. 3, pp. 70–105. DOI: 10.17816/2542-1468-2026-3-70-105

References

- [1] Yang H., Wang H., Cai T., Ge-Zhang S., Mu H. Light and wood: A review of optically transparent wood for architectural applications. *Industrial Crops and Products*, 2023, v. 204A, no. 11, 117287. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117287>

- [2] Gibier M., Sadeghisadeghabad M., Girods P., Zoulalian A., Rogaume Y. Furniture wood waste depollution through hydrolysis under pressurized water steam: Experimental work and kinetic modelization. *J. of Hazardous Materials*, 2022, v. 43, p. 129126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129126>
- [3] Vaidya A.A., O'Callahan D., Donaldson L., West M., Champion S., Singh T. A closed-loop circularity in wood sugar as a renewable carbon source for fungal pigment production and application of pigments in wood colouration. *Bioresource Technology Reports*, 2023, v. 24, no. 12, p. 101648. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101648>
- [4] Tyagi U., Anand N., Kumar D. Efficient hydrolysis of Babool wood (*Acacia nilotica*) to total reducing sugars using acid/ionic liquid combination catalyzed by modified activated carbon. *Renewable Energy*, 2020, v. 146, no. 2, pp. 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.150>
- [5] Sharkov V.I. *Gidroliznoe proizvodstvo* [Hydrolysis production]. Part I. Moscow: Goslestekhzdat, 1945, 287 p.
- [6] Dekker N.M. *Endomycopsis vernalis* (F.Ludw.). GBIF Backbone Taxonomy. Checklist dataset in GBIF Secretariat, 2023. <https://doi.org/10.15468/39omei>
- [7] *Tekhnologiya gidroliznogo i sul'fitno-spirovogo proizvodstva* [Technology of hydrolysis and sulfite-alcohol production]. Ed. V.I. Sharkov. Leningrad: Goslesbumizdat, 1959, 439 p.
- [8] Howley L.F., Wise L.E. *Himiya drevesiny* [Chemistry of wood]. Moscow: GNTI, 1931, 420 p.
- [9] Nikitin N.I. *Himiya drevesiny i cellyulozy* [Chemistry of wood and cellulose]. Leningrad: USSR Academy of Sciences, 1962, 711 p.
- [10] Hellmayr R., Sernek M., Myna R., Reichenbach S., Kromoser B., Liebner F., Wimmer R. Heat bonding of wood with starch-lignin mixtures creates new recycling opportunities. *Materials Today Sustainability*, 2022, v. 19, no. 11, p. 100194. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100194>
- [11] Kononov G.N. *Dendrokhiimiya. Khimiya, nanokhiimiya i biogeokhiimiya komponentov kletok, tkaney i organov drevesnykh rasteniy* [Dendrochemistry. Chemistry, nanochemistry and biogeochemistry of components of cells, tissues and organs of woody plants]. In 2 t. T. I. Moscow: MGUL, 2015, 481 p.
- [12] Sharkov V.I. *Gidroliz drevesiny* [Hydrolysis of wood]. Leningrad: Goslestekhzdat, 1936, 383 p.
- [13] Kuznetsova T.G., Ivankin A.N., Kulikovskiy A.V. *Nanosensorny analiz myasnogo syr'ya i rastitel'nykh ob'ektov* [Nanosensor analysis of raw meat and plant objects]. Saarbrücken: Lap Lambert, 2012, 232 p.
- [14] Sharkov V.I., Saponitsky S.A., Dmitrieva O.A., Tumanov I.F. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv* [Technology of hydrolysis production]. Moscow: Forestry Industry, 1973, 408 p.
- [15] Kononov G.N., Verevkin A.N., Serdyukova Ju.V., Mironov D.A. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e. Istoriya i sovremennost'. IV. Delignifikatsiya drevesiny kak put' polucheniya tsellyulozy. Chast' I* [Wood as chemical raw material. History and modernity. IV. Wood delignification to produce cellulose. Part I]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2022, vol. 26, no. 1, pp. 97–113. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-1-97-113
- [16] Sharkov V.I. *Gidroliznoe proizvodstvo* [Hydrolysis production]. Part II. Moscow-Leningrad: Goslesbumizdat, 1948, 517 p.
- [17] Lopez-Lopez M., Fernandez de la Ossa M.A., Galindo J.S., Ferrando J.L., Vega A., Torre M., Garcia-Ruiz C. New protocol for the isolation of nitrocellulose from gunpowders: Utility in their identification. *Talanta*, 2010, v. 81, no. 6, pp. 1742–1749. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.03.033>
- [18] Kononov G.N., Verevkin A.N., Serdyukova Ju.V., Zhukova V.A. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e. Istoriya i sovremennost'. IV. Delignifikatsiya drevesiny kak put' polucheniya tsellyulozy. Chast' II* [Wood as chemical raw material. History and modernity. IV. Wood delignification as a way to produce cellulose. Part II]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2022, vol. 26, no. 2, pp. 69–84. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-2-69-84
- [19] Saponitsky S.A. *Ispol'zovanie sul'fitnykh shchelokov* [Use of sulfite liquors]. Moscow: Forestry Industry, 1981, 224 p.
- [20] Sharkov V.I. *Noveyshie dostizheniya v gidroliznoy promyshlennosti za granicey* [Latest achievements in the hydrolysis industry abroad]. Moscow: All Scientific Engineer-technological Society of Total Sugar, alcohol and vodka Industry, 1941, 60 p.
- [21] Kononov G.N., Verevkin A.N., Serdyukova Yu.V., Khval'ko D.D. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e. Istoriya i sovremennost'. V. Drevesnaya tsellyuloza kak prirodnoe polimernoe syr'e. Chast' I* [Wood as chemical raw material. History and modernity. V. Wood pulp as natural polymer raw material. Part I]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2023, vol. 27, no. 3, pp. 128–142. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-3-128-142
- [22] Ryumiler A. *Saharnoe proizvodstvo* [Sugar production]. Petrograd: Scientific Chem.-Techn. Publ. Nauch.-Tekhn. Dept. VSNH, 1924, 180 p.
- [23] Kholkin Y.I. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv* [Technology of hydrolysis production]. Moscow: Forestry Industry, 1989, 496 p.
- [24] Dogadkin V.A. *Himiya i fizika kauchuka* [Chemistry and physics of rubber]. Moscow-Leningrad: Goskhimizdat, 1947, 421 p.
- [25] Sharkov V.I., Melnikov M.P., Kamaldina O.D. *Gidroliz drevesiny razbavlennymi mineral'nymi kislotami* [Hydrolysis of wood with dilute mineral acids]. Leningrad: LNILKHI, 1934, 72 p.
- [26] Mishin A.D. *Izyskaniya novykh vidov syr'ya dlya gidroliznogo proizvodstva* [Research for new types of raw materials for hydrolysis production]. Leningrad: VNIIGS, 1942, 21 p.
- [27] Chetverekov N.M., Lazarev A.I. *Himicheskoe ispol'zovanie rastitel'nykh othodov* [Chemical use of plant waste]. Leningrad: Pishchepromizdat, 1935, 120 p.
- [28] Gutgerts N.I. *Kompleksnaya himicheskaya pererabotka himicheskikh othodov* [Complex chemical processing of chemical waste]. Proceedings of VNIILRO, vol. I, 1937, 90 p.
- [29] Sharkov V.I., Tomsinskaya S.M. *Kormovaya patoka iz drevesnoy kory* [Feed molasses from tree bark]. Leningrad: LTA, 1935, 30 p.
- [30] Vinarov A.Yu. *Perspektivnaya baza otechestvennykh belkovykh kormov, poluchaemykh pri biosinteze na prirodnom gaze* [Promising base of domestic protein feeds obtained by biosynthesis on natural gas]. *Effective Animal Husbandry*, 2018, no. 4 (143), pp. 80–81.

- [31] *Razrabotka, issledovanie i marketing novoy farmacevticheskoy produktsii* [Development, research and marketing of new pharmaceutical products / Sat. scientific works]. Ed. M.V. Gavrilina. Vol. 65. Pyatigorsk: Pyatigorsk State Pharmaceutical Academy, 2009, 854 p.
- [32] Sharkov V.I. *Gidroliznoe proizvodstvo* [Hydrolysis production]. Part 3. Moscow-Leningrad: Goslesbumizdat, 1950, 552 p.
- [33] Rayo-Morales R., Segura-Carretero A., Borrás-Linares I., García-Burgos D. Suppression of sweet taste-related responses by plant-derived bioactive compounds and eating. Part II: A systematic review in animals. *Heliyon*, 2023, v. 9, no. 10, e20511. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20511>
- [34] Piva G.G., Casalta E., Legras J.L., Sanchez I., Pradal M., Macna F., Ferreira D., Ortiz-Julien A., Galeote V., Mouret J.R. Unveiling the power of adding sterols in wine: Optimizing alcoholic fermentation with strategic management. *International J. of Food Microbiology*, 2023, v. 406, no. 12, p. 110350. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2023.110350>
- [35] Li Y., Tan F., Peng J., Feng Mi., Liao Y., Luo W., Dong K., Long J. Exergy analysis of alternative configurations of biomass gasification-mixed alcohol production system via catalytic synthesis and fermentation. *Energy*, 2023, v. 280, no. 10, p. 128136. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128136>
- [36] Renenberg R., Renenberg I. *Ot pekarni do biofabriki* [From bakery to biofactory]. Moscow: Mir, 1991, 112 p.
- [37] Wani A.K. Contribution of yeast and its biomass for the preparation of industrially essential materials: A boon to circular economy. *Bioresource Technology Reports*, 2023, v. 23, no. 9, p. 101508. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101508>
- [38] Andreev A.A., Bryzgalov L.I. *Proizvodstvo kormovykh drozhdzhey* [Production of feed yeast]. Moscow: Forestry Industry, 1970, 296 p.
- [39] Vogt G. *Rukovodstvo k proizvodstvu spirta* [Guide to the production of alcohol], iss. 2. Leningrad: GHTI, 1932, 42 p.
- [40] Wise L.E., Dzhani E.S. *Himiya drevesiny* [Wood chemistry], v. I. Moscow-Leningrad: GosLesBumIzdat, 1959, 608 p.
- [41] Davankov A.B. *Laboratornye raboty po himii cellyulozy i cellyuloznym plastikam* [Laboratory work on cellulose chemistry and cellulose plastics]. Moscow: GONTI NKTP, 1939, 236 p.
- [42] *Prakticheskie raboty po himii drevesiny i cellyulozy* [Practical works on the chemistry of wood and cellulose]. Ed. V.M. Nikitina. Moscow: Forestry Industry, 1965, 411 p.
- [43] *Opredelenie legko- i trudnogidrolizuemykh polisakharidov (metod Kizelya i Semiganovskogo)* [Determination of easily and hardly hydrolyzable polysaccharides (Kizel and Semiganovsky method)]. *Khimiko-tehnicheskii kontrol' gidroliznykh proizvodstv* [Chemical and technical control of hydrolysis production], 2 ed. <https://www.chem21.info/article/432260/>
- [44] Chudakov M.I. *Promyshlennoe ispol'zovanie lignina* [Industrial use of lignin], 3 ed. Moscow: Forest Industry, 1983, 200 p.
- [45] Evstigneev E.I. *Chto takoe lignin — evolyutsiya vzglyadov (obzor)* [What is lignin — evolution of views (review)]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2024, no. 1, pp. 57–81.
- [46] Avdeenko E.A., Nadeina K.A., Vatutina Yu.V., Sayko A.V., Zaikin P.A., Shamsullin A.I., Shigapov N.M., Minnibaev A.S. *Ekstraktsionnye tekhnologii pererabotki otkhodov lesnoy promyshlennosti i rastenievodstva (obzor)* [Extraction technologies for processing forestry and plant growing waste (review)]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2024, v. 32, no. 4, pp. 458–468.

Authors' information

Kononov Georgy Nikolaevich — Dr. Sci. (Tech.), Associate Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Secretary of the section «Chemistry and Chemical Technology of Wood» of the D.I. Mendeleev Russian Chemical Society, kononov@bmstu.ru

Petukhov Vladimir Alekseevich — student of the BMSTU (Mytishchi branch), popovivv24@gmail.com

Ivankin Andrey Nikolayevich — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), aivankin@inbox.ru

Received 01.11.2025.

Approved after review 21.11.2025.

Accepted for publication 06.04.2026.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article
The authors declare that there is no conflict of interest