

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ

Г.В. Сакович, С.Г. Ильясов, М.С. Василишин, В.В. Будаева, В.Ю. Егоров

Статья посвящена разноплановым направлениям переработки реальных отходов агропромышленного комплекса и деревообрабатывающей промышленности. Приведены результаты исследований использования соломы и древесных опилок в качестве топлива для малогабаритных печей. Предложена схема поэтапной химической и ферментативной переработки соломы в востребованные продукты.

ВВЕДЕНИЕ

Солома пшеницы (*Triticum aestivum*), ячменя (*Hordeum vulgare*), овса (*Avena sativa*) и ржи (*Secale cereale*) составляют довольно однородную группу сырья со многими схожими агрономическими и химическими особенностями [1]. В течение всей истории производства зерна солома рассматривалась как полезнейший побочный продукт агропромышленного комплекса: прежде всего, как корм и топливо, а также источник бумаги и картона, затем – как сырье для строительных материалов, ремесел и упаковки; кроме того, предлагалось использование соломы в качестве сырья для производства химических веществ (генераторного газа, спирта, ацетона, метана, целлюлозы с последующей переработкой) [2].

В связи с ростом цен на нефтепродукты солома вновь привлекла к себе внимание как альтернативный источник энергии. Крупнейшие успехи в этом направлении достигнуты за рубежом. С появлением промышленных термически устойчивых ферментов биоэтанола из отходов растениеводства стал полноценным компонентом автотоплива [3, 4]. В России солому исследуют в качестве целлюлозосодержащего сырья с целью получения сорбентов радионуклидов [5], карбоксиметилированной целлюлозы [6], микрокристаллической целлюлозы [7, 8], лигнина [9, 10].

В связи с относительной легкостью выделения из травянистого сырья [9], высокой реакционной способностью [11] и способностью к самоорганизации [12], а также с обнаруженной недавно физиологической ролью [13] лигнины недревесного происхождения привлекают к себе особое внимание.

Цель настоящей работы – оценить результаты исследований по комплексной переработке биомассы, выполненные научным коллективом ИПХЭТ СО РАН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являются ре-

альные отходы агропромышленного комплекса Бийского района Алтайского края – солома злаковых культур: пшеницы, ячменя, овса и ржи урожаев 2002-2006 гг. и отходы Бийского ДОК – опилки хвойных и лиственных пород древесины.

Жировосковая фракция получена экстракцией воздушно-сухой соломы в аппарате Сокслета с последующим концентрированием по стандартной методике [14]. Жирнокислотный состав фракции определяли на газовом хроматографе серии Кристаллюкс-4000 по методике [15]. Содержание хлорофилла определяли по методике [16].

Водорастворимая фракция получена кипячением обезжиренной соломы в течение 2-4 часов в 0,3-0,4 %-ном солянокислом водно-спиртовом растворе. После фильтрации и промывки фильтрат концентрировали под вакуумом. Сухой остаток составил 11,5 %.

Пектин выделяли по традиционному методу [17]. Анализ пектина (влажность, зольность, ИК-спектроскопия, степень этерификации) проводили по известным методикам [18].

Солому делигнифицировали 2 %-м раствором NaOH кипячением в течение 3 часов. После фильтрации и промывки 1 %-м раствором NaOH фильтрат нейтрализовали концентрированной соляной кислотой до pH = 5-6. В результате получали мелкий осадок лигнина. После фильтрации, промывки и сушки выход составил 11 %. Анализ лигнина (ИК-спектроскопия, элементный анализ, ДСК, ТГА) проводили по стандартным методикам [11, 14].

Химически чистую целлюлозу получали с использованием перекиси водорода и анализировали стандартными методами [14].

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре Shimadzu FTIR 8300. Элементный анализ (ЭА) проводили на приборе TermoFinnigan EA1112.

Дифференциально сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на термоанализаторе Shimadzu-DSC60 в атмосфере азота до температуры 700 °С.

Формование брикетов из биомассы про-

изводили при температуре 200 °С в пресс-форме, состоящей из цилиндрической матрицы с внутренним диаметром 0,04 м и высотой 0,1 м, пуансона и съёмного поддона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение возможностей энергетического и химического использования соломы злаковых культур проводилось научным коллективом параллельно в нескольких направлениях.

В результате совместных с Институтом химии и химической технологии СО РАН исследований процесса переработки соломы пшеницы в ароматические альдегиды и левуленовую кислоту изучены возможности получения ванилина, сиреневого альдегида, парагидроксibenзальдегида и левуленовой кислоты, предложен способ разделения тройной смеси ароматических оксиальдегидов, проведено сопоставление эффективности процесса с методами переработки древесины [19].

Исследования по использованию соломы злаковых культур для целей кормопроизводства были завершены разработкой технологии щелочно-кислотного гидролиза соломы с последующим микробиологическим синтезом белка. При этом, при снижении расхода агрессивных химических реактивов в 10 раз кормовая ценность соломы повышена в 2,0-2,4 раза (для ржаной соломы – с 0,23 до 0,55 к.е., овсяной – с 0,20 до 0,76 к.е.). Показано, что применение углеводно-белкового корма на животных позволяет увеличить среднесуточные приросты живой массы более, чем на 28 % и молочную продуктивность – на 48 %. Процесс повышения энергетической кормовой ценности целлюлозосодержащего сырья методом автогидролиз-взрыв предварительно был смоделирован [20] и внедрен в опытно-промышленных условиях [21, 22].

Анализ мирового опыта использования соломы в качестве альтернативного возобновляемого топлива показал перспективность ее использования в локальных энергоустановках тепловой мощностью от 0,1 до 1 МВт. Показано, что технология сжигания соломы в больших цилиндрических брикетах является доминирующей вследствие ее простоты и универсальности. Разработана конструкция и выпущен полный комплект технической документации на соломосжигательный водогрейный котел с колосниковой решеткой (рисунок 1) тепловой мощностью 0,53 МВт.

При конструировании котла принята блочно-модульная компоновка его отдельных узлов, позволяющая унифицировать сборку,

в определенных пределах увеличивать его тепловую мощность и избегать неудобств при транспортировке. Разработанная конструкция может быть положена в основу создания типоразмерного ряда соответствующего котельного оборудования для целей теплоснабжения отдаленных сельских поселений и частично решить проблему замещения традиционных энергоносителей [23, 24].

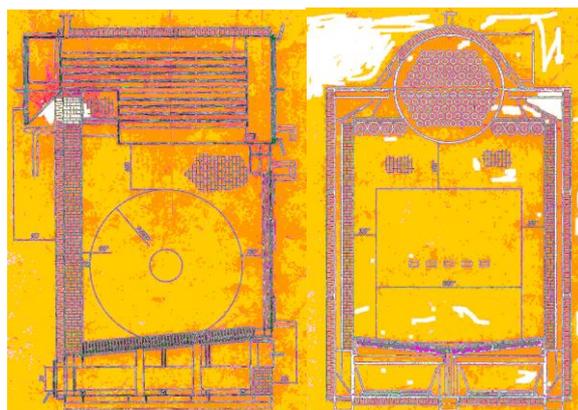


Рисунок 1. Схема котла с колосниковой решеткой

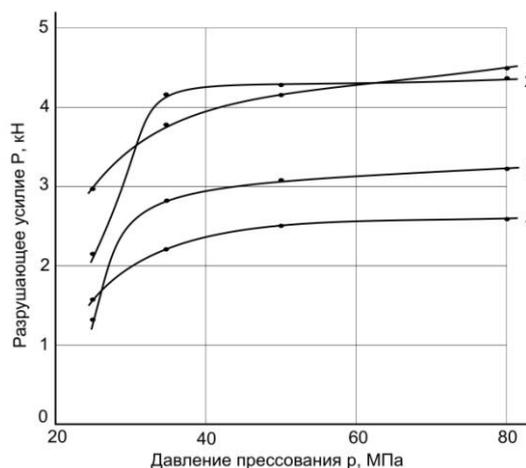


Рисунок 2. Зависимость разрушающего усилия от давления прессования брикетов для древесного сырья. 1 – сосна; 2 – берёза; 3 – тополь; 4 – ель. Температура – 200 °С. Время выдержки под давлением – 10 мин

Перспективным и быстроразвивающимся способом получения тепловой энергии за рубежом является сжигание топливных брикетов, гранул (пеллет), которые могут быть изготовлены практически из любого вида древесного сырья методом прессования без добавления связующих веществ. Благодаря высокой теплотворной способности, сравнимой с аналогичным показателем каменного угля, высокой плотности, малой зольности и низкому содержанию вредных веществ в ды-

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ

мовых газах, они по праву считаются наиболее дешевым и экологически возобновляемым топливом.

Выполнен комплекс работ по оценке физико-химических и эксплуатационных характеристик топливных брикетов, изготовленных из отходов различных видов древесного сырья. На рисунке 2 представлена зависимость разрушающего усилия от давления прессования брикетов для различных видов древесного сырья, а на рисунке 3 – зависимость плотности получаемых брикетов от давления прессования.

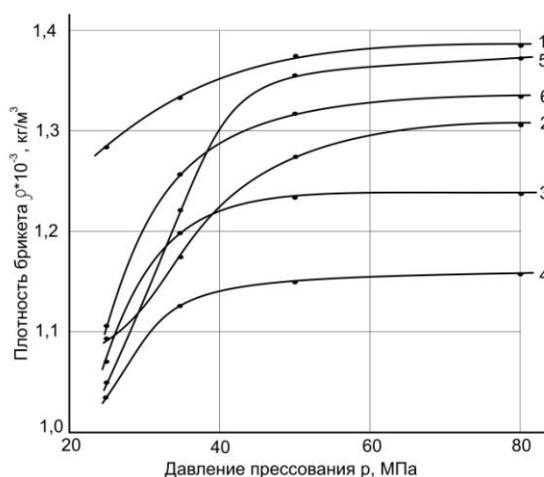


Рисунок 3. Кривые прессования для брикетов из древесного сырья и отходов сельхозпереработки. 1 – берёза, 2 – тополь; 3 – сосна, 4 – ель; 5 – солома-сечка; 6 – шелуха овса. Температура - 200 °С. Время выдержки под давлением – 10 мин

Показано, что максимальной прочностью обладают топливные брикеты из лиственных пород древесины и отходов сельхозпереработки. При этом, все образцы имели гладкую, блестящую поверхность без трещин и сколов. Влагопоглощение при хранении полученных образцов в течение 1 месяца при температуре 18-20 °С и относительной влажности воздуха 70-75 % не превысило 1,5-2,0 %. Зольность для всех исследованных образцов находилась в пределах 1,0-5,3 % [25, 26].

Следующим направлением исследований по рациональному использованию соломы является разработка технологических основ комплексной химической переработки с целью получения продуктов народнохозяйственного назначения. К ним относятся компоненты стимуляторов роста и средств защиты растений, прочных биоразлагаемых конструкционных материалов, биологически активные комплексы веществ и биополимеры, обладающие высокими защитными свой-

ствами в отношении человека и окружающей среды с целью снижения негативных последствий техногенного воздействия.

Приведенные во введении примеры химической переработки соломы предусматривают получение одного или, в лучшем случае, двух ценных продуктов с высоким выходом, пренебрегая остальными компонентами вторичного сырья, например, получение микрокристаллической целлюлозы или карбоксиметилированного лигноуглеводного материала.

Предлагаемое нами решение заключается в поэтапном извлечении нативных комплексов веществ из соломы злаковых [27] (рисунок 4) с последующим применением как в качестве самостоятельных народнохозяйственных продуктов или компонентов композиционных материалов, так и в качестве сырья в процессах модификации природных полимеров или их расщепления с целью получения индивидуальных соединений.

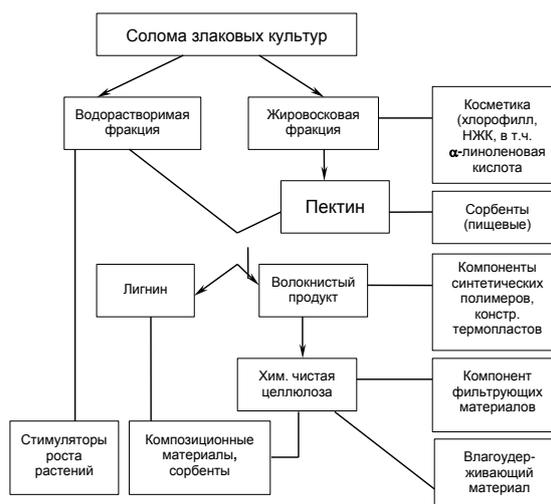


Рисунок 4. Схема химической переработки соломы

Состав овсяной соломы, выращенной в Бийском районе Алтайского края в 2005-2006 годах при влажности 9 % включает в себя золу 5,1 %, жир и воска 3,5 %, лигнин – 22,2 %, целлюлозу – 43,7 %. Из данного вида сырья получены следующие продукты: жировосковая фракция, пектиновые вещества, водорастворимая фракция, лигнин, волокнистый продукт, химически чистая целлюлоза. Выход полученных продуктов и их характеристики сведены в таблицу 1.

Исследования жировосковой фракции, полученной различными экстрагентами (смесь бензола и этанола, хлористый метилен) с выходом 1,5-3,5 % (а.с.с.), показали

наличие производных хлорофилла в количестве 700-1000 мг на 100 г, что соответствует показателям высшего и первого сортов хлорофилло-каротиновой хвойной пасты, предназначенной в качестве биоактивной добавки в парфюмерно-косметические изделия и активно используемой в течение последних 20 лет в России. Кроме того, 50-95 % составляют жирные кислоты, среди которых ненасыщенные кислоты (НЖК) – 42 %, в том числе жизненно важная α -линоленовая кислота – 9,5 %.

Впервые из воздушно-сухой соломы овса получен пектин и определены некоторые его характеристики. Учитывая низкую степень этерификации пектина (27-42 %), можно предположить высокие его сорбционные свойства [28].

Водорастворимая фракция соломы овса содержит: пектиновые вещества, редуцирующие сахара, аминокислоты (аспарагин,

треонин, серин, глутамин, глицин, валин, метионин, лейцин, тирозин), микроэлементы (Ca, P, K, Na, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn), витамины (аскорбиновая кислота, никотинамид, пиридоксина гидрохлорид, тиамин хлорид, кальций пантотенат, фолиевая кислота, рибофлавин), флавоноиды (2"-О-арабинозид изоветоксин, рутин). Скрининг ростостимулирующей активности проводили по методикам [29, 30] без разделения экстракта на компоненты. В качестве контрольных растворов сравнения использовали дистиллированную воду и раствор торфо-гуминового удобрения «Золото флоры» в разведении 1:100 и нейтрализованного до pH \approx 7. Полученные результаты указывают на возможность использования продукта в качестве стимулятора роста растений: овса, рапса, подсолнечника, огурца, томата, капусты, моркови.

Таблица 1

Выход и характеристики продуктов, полученных из соломы овса

Продукт	Выход, %	Характеристики
Жировосковая фракция	1,5-3,5	Содержание хлорофилла 0,7-1,0 %, НЖК 42 %, α -линоленовая кислота 9,5 %
Пектин	0,5-2,0	ИК-спектр, ЭА, степень этерификации 27-42 %, зольность 5 %, примеси: оксид кремния и белки.
Водорастворимая фракция ВЭС и ВЭС _(с) *	10,0-13,0	В составе пектиновые вещества, редуцирующие сахара, аминокислоты, микроэлементы, витамины, флавоноиды
Лигнин	10-14	ДСК, ТГА, ИК-спектр., ЭА, зольность 7 %, примеси: оксид кремния и белки.
Волокнистый продукт	40-43	Сорбционная емкость по отношению к нефти, г нефти/1 г сорбента: 0,7 (100 %), 0,9 (85 %).
Химически чистая целлюлоза	38-40	Содержание основного вещества, 98,0 %, белизна 77-80 %.

ВЭС и ВЭС_(с)* – водные экстракты соломы овса получали кипячением соломы в 0,2 М растворе соляной кислоты в течение 4 ч (ВЭС), при этом для ВЭС_(с) используют солому, предварительно обработанную 1 %-м NaOH в этиловом спирте.

В частности установлено, что наиболее активным является экстракт ВЭС с концентрацией сухих веществ 0,05 %: всхожесть семян – 107 % по отношению к контролю и мало отличается от серийного удобрения, причем развитие растения происходит равномерно. При обработке семян экстрактом с концентрацией 0,07 % всхожесть снижается по сравнению с удобрением, но остается выше, чем в контрольных опытах. Сравнивая результаты по ВЭС и ВЭС_(с), следует подчеркнуть, что ростостимулирующее действие на зерна овса лучше всего оказывают экстракты с содержанием сухих веществ 0,03 % и 0,05 %, при этом корнеобразование лучше стимулирует раствор ВЭС_(с) 0,07 %, а прорас-

тание надземной части раствор ВЭС 0,01 % [31]. Следует отметить, что результаты тестов не противоречат сведениям о ростостимулирующих свойствах растительных полисахаридов [32] и флавоноидов [33, 34].

Не менее интересными для переработки соломы являются и водонерастворимые полимеры. Поскольку срок формирования лигнина и целлюлозы недревесного сырья составляет всего 3-6 месяцев, условия химической «разборки» недревесной матрицы растения не такие жесткие, как для древесины.

В отличие от сообщения Института химии Коми НЦ УрО РАН о диоксан-лигнине [10], лигнин в ИПХЭТ СО РАН получен с более высоким выходом 12-15 % в «мягких»

щелочных условиях с целью извлечения наименее «травмированного» биополимера. Использование соломы, предварительно обработанной 0,3 %-м солянокислым водно-спиртовым раствором, применение 2 %-го раствора гидроокиси натрия в соотношении 1:(10-12) и время выдержки не более 3 ч являются отличиями от ранее предложенного способа получения недревесного лигнина [19]. Кроме того, исследована зависимость выхода и качества лигнина от времени реакции, а также от условий нейтрализации щелочного экстракта соляной кислотой и промывки водой на фильтре.

Принципиально показана возможность очистки растворов, полученных в результате щелочной экстракции соломы, от минеральных солей и низкомолекулярных органических соединений методом диафильтрации. При этом, оценена степень влияния режимных параметров процесса на основные технологические показатели работы исследованных мембран типа МФФА и УФФК-М. Качество лигнина охарактеризовано методом ИК-спектроскопии, а также ДСК- и ТГА-анализа [35].

Волокнистый продукт – целлюлоза с остаточным лигнином (4-5 %) – получен с выходом 43 % (а.с.с.), имеет зольность 5 % и характеризуется удовлетворительной сорбционной емкостью по отношению к нефти (механизм капиллярный), определенной по методике [36]. Кроме того, возможно использование волокнистого продукта в качестве наполнителя вместо стекловолокна в синтетических полимерах для снижения массы изделия, а также в производстве биоразлагаемых конструктивных термопластов.

Химически чистая целлюлоза получена по стандартной методике отбеливания с использованием перекиси водорода и диоксида хлора [8] с выходом 38-40 %. Продукт может быть использован для изготовления подложки фильтрующего материала для улавливания частиц нанодисперсных размеров, а также при определенной обработке – как высококачественный влагоудерживающий материал. При соответствии нормативам качества не исключается применение целлюлозы из соломы злаковых в качестве источника пищевых волокон в производстве функциональных продуктов питания.

При переработке соломы зола, состоящая, преимущественно, из кремния – 46,5, кальция – 35,6, натрия – 6,0, калия – 6,9, железа – 8,3 %, распределяется примерно равномерно по всем продуктам переработки, включая жироподобные вещества.

Образцы овсяной соломы постадийной химической обработки были исследованы на растровом электронном микроскопе JSM-840 фирмы Jeol с рентгеновским микроанализатором Link-860 серии II. В результате увеличения в 70-3000 раз получен яркий демонстрационный материал химического воздействия на природный объект. На фото соломины с «внешней» стороны (рисунок 5) видны ориентированные в пространстве волокна, жестко скрепленные, отсутствуют продольные и поперечные разрывы. Такая прочность соломины обусловлена скрученными элементарными волокнами, наличием цементирующего лигнина и покрытием с внешней стороны жирами и восками, защищающими соломину от любого воздействия. На фото соломины с «внутренней» стороны (рисунок 5) видна паренхима, имеющая чешуйчатое строение, вследствие своей структуры предрасположенной к разрушительному химическому воздействию, в частности, в условиях водно-спиртовой экстракции происходит удаление водорастворимых полисахаридов и низкомолекулярных веществ.

В результате последовательного удаления с жесткого каркаса соломины жировоскового покрытия, извлечения из паренхимы пектиновых и других водорастворимых веществ, частичного удаления низкомолекулярного лигнина получены «скелеты» соломины, включающие различные конструкции из единичных волокон целлюлозы: «шпалы», «кран-балки», «кольца» (рисунок 6).

Анализируя фото волокнистого материала (рисунок 7) и химически чистой целлюлозы (рисунок 8), выявлены закономерности изменения субмикроскопической структуры целлюлозного волокна: в химически чистой целлюлозе наблюдаем разорванные волокна на мелкие фрагменты и разрушительные дефекты на самих волокнах. Кроме того, можно определить толщину единичного волокна – 5-9 мкм.

Известно, что чистый этиловый спирт можно получить ферментативным способом из целлюлозы с низким содержанием экстрактивных веществ и лигнина, которые затрудняют доступ ферментов к поверхности целлюлозных волокон. Кроме того, присутствующие в сырье аминокислоты, претерпевающие при ферментации дезаминирование, образуют высшие спирты и тем самым значительно снижают качество целевого биоэтанола. В данной схеме постадийной химической переработки идеальным объектом для ферментации является волокнистый материал. Следовательно, в результате дальнейшей ферментативной переработки волокнистого материала, включающей осахаривание целлюлозы, сбраживание, имеем выход на биоэтанол.

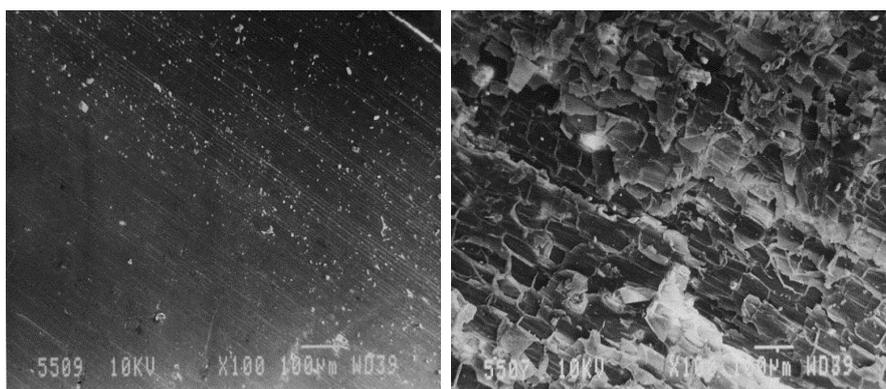


Рисунок 5. Фото соломины с «внешней» (слева) и «внутренней» (справа) сторон

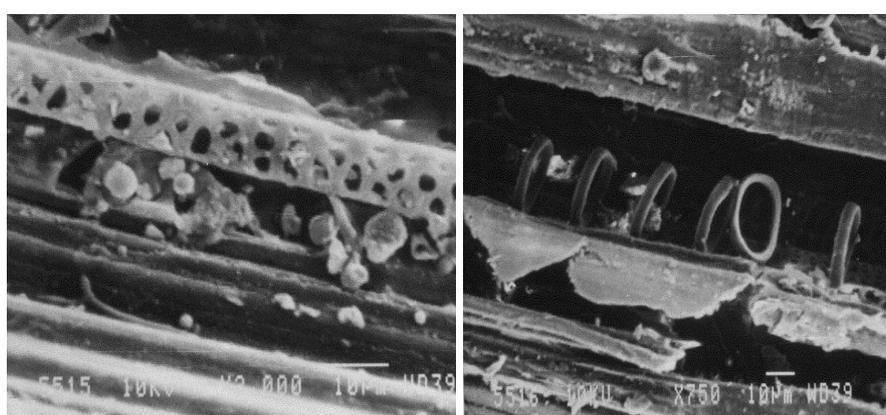


Рисунок 6. Фото обезжиренной соломы, из которой удален водорастворимый комплекс веществ: многообразие форм соломины с «внутренней» стороны

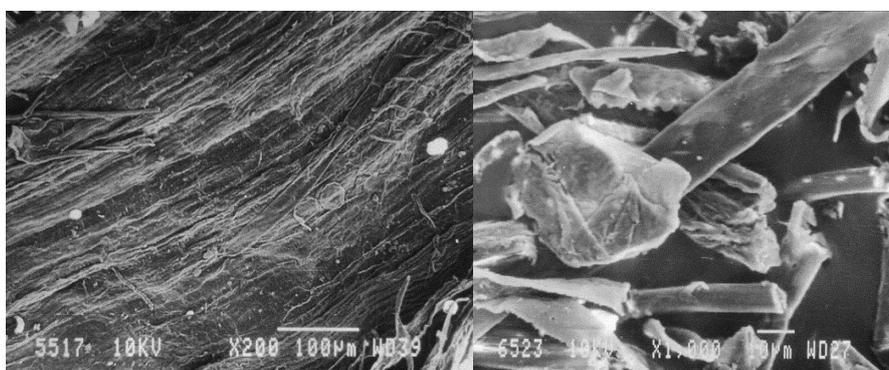


Рисунок 7. Фото волокнистого материала

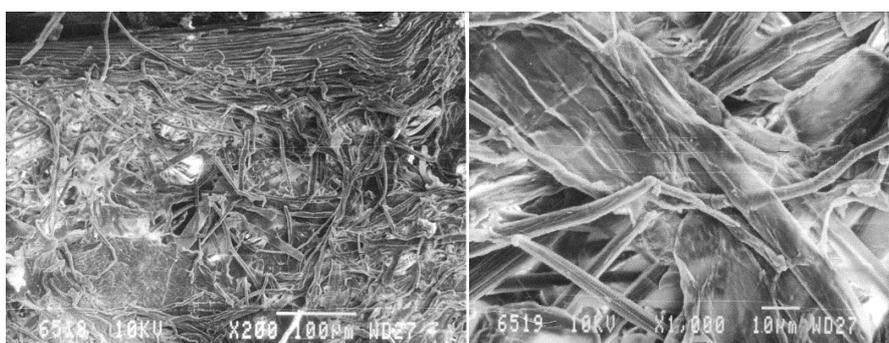


Рисунок 8. Фото химически чистой целлюлозы при увеличении в 200 и 1000 раз

Необходимо подчеркнуть, что использование новых методов интенсификации процессов экстрагирования, связанных с активацией гидродинамических режимов обработки сырья, значительно упрощает схему получения волокнистого материала. В частности, стадию гидролиза биомассы планируется осуществлять в высокоэффективной аппаратуре роторно-пульсационного типа [37], позволяющей существенно сократить длительность операции.

Разработка полного цикла технологий комплексной переработки соломы злаковых культур реально позволит довести степень использования данного сырьевого ресурса до 95 %.

В связи с обоснованной ценностью перечисленных видов вторичного растительного сырья в Институте ведутся работы по созданию информационной базы данных по целлюлозосодержащему материалу, которая включает в себя объемы образования отходов, их характеристику (химический состав), а также сведения о местонахождении выращивания (произрастания) и их переработки [38, 39].

Таким образом, результаты работ по комплексной переработке биомассы свидетельствуют о возможности использования этого ресурса, как в энергетических целях, так и для получения целой гаммы ценных промышленных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Культиасов М.В. Ботаника. Часть 1. Анатомия и морфология растений. – М.: Советская наука, 1953. – С. 523–539.
2. Стейнифорт А.Р. Солома злаковых культур. Пер. с англ. – М.: Колос, 1983. – С. 77–178.
3. Термически устойчивые энзимы для промышленных химических превращений: метод получения биотоплива этанол. Патент США US 2002/0037564 A1.
4. Распоряжение Европейского парламента и Совета Европейского Союза от 8 мая 2003 года, № 30 «О мерах по стимулированию использования биологического топлива и других видов возобновляемого топлива в транспортном секторе».
5. Патент РФ № 216305. Способ получения сорбентов радионуклидов. Карманов А.П. и др. Оpubл. 29.02.01. Бюл. № 6.
6. Патент РФ № 2252941 Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов. Броварова О.В. и др., Оpubл. 27.05.05. Бюл. № 15.
7. Патент РФ № 2178033. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Кочева Л.С. и др. Оpubл. 10.01.01.
8. Кочева Л.С. и др. // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журнал. – 2005, № 5. – С. 86-93.
9. Далимова Г.Н., Абдуазимов Х.А. / Химия природных соединений. – 1994. – № 6. – С. 160-177.
10. Кочева Л.С., Борисенков М.Ф. и др. // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, вып. 8. – С. 1367-1374.
11. S.Y. Lin, C.W. Dence. Methods in lignin chemistry. Berlin: Springer, 1992.
12. Карманов А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина, Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
13. Борисенков М.Ф., Карманов А.П. и др. // Успехи геронтологии. – 2005. – Вып. 17. – С. 34-41.
14. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991.
15. ГОСТ 30418-96 Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава Издание официальное. Государственный комитет СССР по стандартам. – М.: Издательство стандартов, 1984.
16. ГОСТ 21802-84 Паста хвойная хлорофилло-каротиновая. Технические условия. Издание официальное. Государственный комитет СССР по стандартам. – М.: Издательство стандартов, 1984.
17. Карпович Н.С. Пектин. Производство и применение. – К: Урожай, 1989.
18. Шелухина Н.П. Пектин и параметры его получения. Фрунзе: Илим, 1987.
19. Тарабанько В.Е. и др. // Химия растительного сырья. – 1998. – №3. – С. 59-64.
20. Трофимов А.Н. и др. // Ползуновский вестник. – 2003. – № 1-2. – С. 135–138.
21. Трофимов А.Н. и др. // Химия растительного сырья. – 2003. – № 4. – С. 65-68.
22. Трофимов А.Н. и др. // Химия растительного сырья. – 2003. – № 4. – С. 69-72.
23. Патент РФ № 2263852. Водогрейный котел, работающий на биотопливе, преимущественно из соломы в брикетах цилиндрической формы. Сакович Г.В., Даммер В.Х., Василишин М.С. и др. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10 ноября 2005 г.

24. Сакович Г.В. Автономные электро- и теплоустановки на возобновляемом сырье для надежного энергообеспечения малых поселений. В кн. Проблемы развития российской энергетики: материалы научной сессии Президиума Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, 24 февраля 2005 – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
25. Егоров В.Ю., Василишин М.С., Карпов А.Г., Кухленко А.А., Руцких С.А., Шубина Е.А. Физико-механические характеристики топливных брикетов из отходов дерево- и сельхозпереработки / Химия XXI век: новые технологии, новые продукты: доклады XI междунар. научн.-практ. конф., Кемерово, 22-25 апреля 2008 года. – Кемерово: КузГТУ, 2008. – С.150-152.
26. Егоров В.Ю., Василишин М.С., Карпов А.Г., Кухленко А.А., Руцких С.А., Шубина Е.А. Физико-механические характеристики топливных брикетов / Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы V Междунар. конф., Харьков, Украина, 2-3 апреля 2008 года. – Х.: Независимое агентство экологической информации, 2008. – С.162-164.
27. Будаева В.В., Золотухин В.Н., Василишин М.С., Митрофанов Р.Ю., Бычин Н.В., Мотина Е.В. Новая технология химической переработки соломы злаковых в ценные продукты / Химия XXI век: новые технологии, новые продукты: доклады IX междунар. научн.-практ. конф., Кемерово, 16–17 мая 2006 года. – Кемерово: КузГТУ, 2006. – С. 312-315.
28. Мотина Е.В., Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В. // Ползуновский вестник. – 2006. – № 4-2. – С. 471-476.
29. ГОСТ 10968-88. Зерно. Методы определения энергии прорастания и способности прорастания. М.: Изд-во стандартов, 1988.
30. ГОСТ 12038–84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 1985.
31. Митрофанов Р.Ю., Кочеткова Т.В., Золотухин В.Н., Будаева В.В. / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всерос. конф., Барнаул, 23-27 апреля 2005 года – Барнаул: Изд-во АГУ, 2007. Кн. 3. – С. 229-232.
32. Оводов. Ю.С. // Биоорганическая химия. – 1998. – Т.24. – №7. – С. 483-501.
33. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М.: Наука, 1974. – С. 195-203.
34. Winkel – Shirley, Br., 2001, Flavonoid Biosynthesis. A Colorful Model for Genetics, Biochemistry, Cell Biology, and Biotechnology, USA, Plant Physiology, vol. 126, 485-493.
35. Золотухин В.Н., Василишин М.С., Будаева В.В. / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийской конференции, Барнаул, 23-27 апреля 2007 года – Барнаул: Изд-во АГУ, 2007. Кн. 3. – С. 42-46.
36. Сангалов Ю.А. и др. // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, Вып. 7. – С. 1209-1214.
37. Патент РФ № 2299091. Роторно-пульсационный аппарат. Сакович Г.В. и др. Оpubл. 20.05.07. Бюл. № 14.
38. Будаева В.В. Максименко Е.В., Кухленко А.А. Создание информационной базы данных по ресурсам древесных и недревесных отходов / Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии»: Материалы Междунар. конф., Томск, 25-28 июня 2007 г. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – С. 24-25.
39. Будаева В.В., Золотухин В.Н., Митрофанов Р.Ю. Создание базы данных по отходам сельскохозяйственной переработки / Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы V Междунар. конф., Харьков, Украина, 2-3 апреля 2008 года – Х.: Независимое агентство экологической информации, 2008. – С. 166-168.