

Двторер
Д 20

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
имени М.В.Ломоносова

На правах рукописи

ДАРМАНЬЯН Павел Меликович



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ГРАНУЛИРОВАНИЯ КОМБИКОРМОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ

Специальность С5.18.02 - технология зерновых,
бобовых, крупяных продуктов и комбикормов

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Одесса - 1992

Авторефер.

4

Работа выполнена в Одесском технологическом институте пищевой промышленности имени М.В.Ломоносова

- Официальные оппоненты - доктор технических наук,
профессор Дмитрук Е.А.
- доктор биологических наук,
член-корреспондент ААНУ,
профессор Левицкий А.П.
 - доктор химических наук,
профессор Давиденко Г.И.

Ведущая организация - Киевский институт хлебопродуктов
/г.Киев/

ОНАХТ 23.09.11
Физико-химические ОС



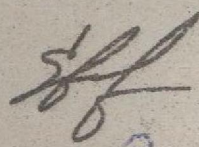
v017023

Защита состоится "22" декабря 1992 г. в 10³⁰ ч
на заседании специализированного совета Д 068.35.01 при Одесском
технологическом институте пищевой промышленности имени М.В.Ломо-
носова по адресу: 270039, Украина, г.Одесса, ул.Свердлова, 112.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Одесского
технологического института пищевой промышленности имени М.В.Ломо-
сова.

Автореферат разослан "20" ноября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
доктор технических наук,
профессор



Б.В.Егоров

v017023

0.6.17023

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШ-
ЛЕННОСТИ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
БИБЛИОТЕКА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Важнейшим условием технического прогресса на современном этапе является внедрение в практику ресурс- и энергосберегающих технологий, обеспечивающих производство продуктов высокого качества при минимальном отрицательном воздействии на окружающую среду. Это в равной степени относится и к производству комбикормов и их компонентов.

Одним из наиболее прогрессивных технологических приемов в этой области является гранулирование. Этот процесс улучшает физические свойства, условия хранения, транспортирования и раздачи комбикормов, повышает их усвояемость и увеличивает продуктивность животных, птицы, рыбы при сокращении расхода кормов. Практикой доказано, что 100 т гранулированных комбикормов (ГК) по эффективности эквивалентны 109 т рассыпных. Сегодня признано экономически и биологически целесообразным все корма вырабатывать только в гранулированном виде.

Однако, несмотря на развитие этого направления, общее состояние технологии гранулирования комбикормов остается неудовлетворительным. Доля ГК в нашей стране составляет лишь 23 % от общего объема производства комбикормов. Узок ассортимент вырабатываемых гранул, а качество их зачастую уступает необходимым требованиям, в особенности по показателю прочности. Требуют своего решения и вопросы повышения биологической ценности и сохранности продукта.

Это вызывает необходимость глубокого изучения теории и практики гранулирования комбикормов и их компонентов. Однако современный уровень знаний о механизме процесса гранулообразования и возможностях управления им недостаточен для решения задач, поставленных практикой. Наибольший пробел существует в области физико-химии и химии этого процесса. Недостаток сведений о закономерностях превращений компонентов комбикормов при гранулировании ограничивает круг возможных направлений совершенствования существующих и разработки новых рациональных технологий производства ГК высокого качества.

К числу таких перспективных направлений относится применение физико-химических методов обработки комбикормов при гранулировании, позволяющих изменять физические параметры гранулируемых объектов в результате химических превращений их компонентов. Большие возможности этого направления обусловлены тем, что практически все слагаемые качества ГК определяются характером и степенью физических, химических и биохимических процессов, протекающих в них при прессовании. В связи с этим, разработка физико-химических основ технологии гранулирования комбикормов и их компонентов является актуальной за-

дачей кормопроизводства. Её решение позволит открыть новые пути совершенствования технологии прессования и повышения качества ГК и расширить возможности процесса гранулирования как средства управления качеством комбикормов и создания гранул специального назначения.

Данная проблема решалась в соответствии с Координационными планами НИИ АН СССР и АН УССР, по Пост.СМ УССР № 178 от 04.04.77, в рамках Всесоюзной комплексной целевой программы "Криль". Отдельные разделы диссертации связаны с выполнением НИИ по заказам промышленности.

Цель и задачи исследований. Цель работы - разработка физико-химических основ технологии и методов повышения качества комбикормов и их компонентов при гранулировании. В соответствии с поставленной целью определена необходимость решения следующих задач:

- дать физико-химическую характеристику комбикорма как объекта для гранулирования;
- установить закономерности превращений компонентов комбикорма на отдельных стадиях гранулирования и их влияния на процесс образования гранул и качество продукта;
- разработать физико-химическую модель процесса гранулообразования комбикормов и обосновать принципы подбора методов повышения качества гранул и эффективности прессования;
- изучить молекулярный механизм действия комплексных вспомогательных добавок (КВД), комбинированных химических реагентов (КХР) и стабилизирующих агентов - гемецеллюлоз (ГМЦ) на процесс гранулирования и качественные характеристики гранул;
- установить закономерности изменения физических и химических свойств комбикормов и их компонентов при гранулировании с использованием предложенных добавок;
- разработать научно обоснованные критерии и принципы приготовления КВД, КХР и ГМЦ и их применения при гранулировании кормов;
- использовать полученные теоретические представления для разработки способов и технологий приготовления комплексных добавок и дать характеристику их химико-технологических свойств;
- установить режимы гранулирования кормов и комбикормов с вводом новых добавок и разработать схемы технологических процессов;
- дать оценку влияния предложенных добавок на эффективность прессования комбикормов и качественные характеристики гранул;
- провести зоотехнические испытания новых видов ГК, промышленную апробацию, технико-экономическое обоснование и внедрение разработанных технологий.

Научная новизна. Выдвинута концепция о молекулярном механизме формирования гранул. Рассмотрена модель комбикорма как объекта для прессования с позиции структуры и свойств составляющих его биополимеров. Получены новые данные о превращениях компонентов комбикорма при гранулировании и установлена их роль в общем механизме формирования гранул. Разработана физико-химическая модель процесса гранулообразования комбикормов, послужившая научной базой для выбора новых эффективных направлений совершенствования технологии и повышения качества ГК.

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность целенаправленного регулирования качества ГК путем применения КВД, КХР и ГМЦ. Разработаны научные основы приготовления и использования указанных добавок при гранулировании различных видов комбикормов и их компонентов. Изучен молекулярный механизм действия вводимых добавок и установлены закономерности, характеризующие их влияние на процесс прессования и качественные характеристики гранулируемых объектов. Разработаны принципы подбора и использования КВД, КХР и ГМЦ при гранулировании комбикормов с позиции их химической природы, функциональных свойств, питательной ценности и других факторов как основы для создания новых добавок и прогнозирования их технологических свойств.

Разработаны способы и технологии приготовления новых комплексных добавок и стабилизирующих агентов направленного действия. Получены данные по характеристике их химико-технологических свойств. Установлены режимы гранулирования комбикормов и их компонентов с вводом предложенных добавок, позволяющие получать ГК с заданными свойствами. Доказано положительное влияние вводимых КВД и КХР на эффективность прессования, физические свойства, кормовую ценность и сохранность гранул. Разработаны способы приготовления стабилизированных форм карбамида, кормового белка, аминокислот и микроэлементов в кормах при гранулировании с применением ГМЦ. Показаны их преимущества при выработке комбикормов и премиксов. Новизна предложенных технических решений подтверждена 10 авторскими свидетельствами на изобретения.

Практическая ценность. Основные результаты работы нашли практическое применение в промышленности, научно-исследовательских организациях, учебном процессе. По материалам диссертации подготовлены монографии, методические пособия по выполнению учебно-исследовательской работы студентов, защищено 4 дипломных проекта с использованием разработок автора.

Даны научно обоснованные рекомендации промышленности по применению физико-химических методов совершенствования технологии и повышения качества комбикормов при гранулировании. Созданы новые КВД, и КХР, способные изменять качественные характеристики ГК в заданном направлении. Разработаны схемы технологических процессов приготовления и ввода в комбикорма при гранулировании новых комплексных добавок, позволяющих вырабатывать ГК высокого качества.

Разработаны и утверждены технические условия (ТУ-669/У.16-1-87) и технологическая инструкция на производство гранулированных азотнофосфорных кормовых концентратов (АФК) на основе виноградных выжимок с вводом КХР. Технология и оборудование по производству АФК внедрены на предприятиях агропрома Одесской области, на которых произведено около 1 тыс т концентрата. На Тарутинском комбикормовом заводе выработано и реализовано 2,5 тыс т комбикормов, содержащих АФК. Разработаны и утверждены технические условия (ТУ-75-958-88) на гранулированную крилевую муку, полученную с вводом КВД. Технология и оборудование по производству гранул КМ внедрены на судах флота Сезастопольского ПОРП "Атлантика". По новой технологии выработано и реализовано 1,2 тыс т гранулированной КМ.

Проведены зоотехнические испытания кормовой ценности концентрата АФК, гранулированной КМ и комбикормов, содержащих эти компоненты, в промышленном животноводстве и птицеводстве. Показана высокая экономическая эффективность использования новых видов ГК, позволявшая окупить капитальные затраты на их производство в течение года.

Апробация работы. Основные положения диссертации и результаты исследований докладывались и получили положительную оценку на Всесоюзных научно-технических конференциях: "Использование отходов промышленности в кормлении с/х животных" (Киев, 1975); "Совершенствование технологии производства комбикормов" (Воронеж, 1978); "Химия и использование ГМЦ" (Одесса, 1978); "Проблемы комплексной механизации и автоматизации кормопроизводства, хранения, приготовления и раздачи кормов животным" (Киев, 1981); XIУ Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Баку, 1981); "Проблемы индустриализации общественного питания страны" (Харьков, 1984); "Химия, биохимия и использование ГМЦ" (Рига, 1985); Республиканских совещаниях по новым кормовым добавкам (Винница, 1983) и безотходным технологиям и охране природы (Одесса, 1984); научных конференциях профессорско-преподавательского состава МТИП (1991) и ОТИП им. М.В. Ломоносова (1983-92). Экспонаты по основным разработкам демонстрировались на международной выставке (Ангола, Луанда, 1988), ВДНХ СССР

(1979, 1988, 1989) и ВДНХ СССР (1982-87) и отмечены наградами.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 90 работ, в т.ч. 4 монографии, 8 обзоров, получено 10 авторских свидетельств на изобретения.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из оглавления, введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена 300 с. машинописного текста, содержит 88 рис., 74 табл., 24 прил. Список литературы включает 457 наименований, из них 112 зарубежных источников.

На защиту выносятся. Физико-химическая модель комбикорма как объекта для гранулирования; закономерности химических превращений компонентов комбикорма при прессовании; молекулярный механизм формирования гранул; физико-химическая модель процесса гранулирования комбикормов; научные основы применения добавок комплексного действия для повышения качества ГК и эффективности прессования; рациональные режимы гранулирования кормов и комбикормов с применением предложенных добавок; результаты экспериментальных исследований и промышленных испытаний технологии производства новых видов ГК.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, изложены цель, основные задачи и краткая характеристика работы.

В первой главе "Научно-технические проблемы совершенствования технологии и повышения качества комбикормов при гранулировании" рассмотрены существующие теории образования пресс-материалов. Их анализ показал неспособность каждой в отдельности дать исчерпывающее объяснение происходящему процессу формирования ГК. При разработке большинства из них принимались во внимание, в основном, физико-механические показатели гранулируемых продуктов без учета химической характеристики объекта и физико-химических превращений его компонентов в конкретных условиях прессования. Сделан вывод о необходимости развития и углубления существующих представлений о механизме гранулообразования и разработке физико-химической модели процесса гранулирования комбикормов.

В последующих разделах главы дан анализ современного состояния и особенностей технологий гранулирования комбикормов. Значительное внимание уделено понятию качества ГК с позиции их технологических свойств, сохранности и биологической ценности. Дана классификация слагаемых качества ГК и изложены современные требования, предъявляемые к ним. В этом контексте рассмотрены проблемы регулирования качества гранул и эффективности прессования. Подробно освещены

цена роль основных технических и технологических факторов, влияющих на этот процесс. Рассмотрены физико-химические аспекты повышения биологической ценности комбикормов при гранулировании. Показано, что значительным резервом в решении этой проблемы является изменение свойств прессуемых объектов путем внесения в гранулируемую массу незначительных количеств различного рода добавок. Приведен анализ современного состояния их использования, свидетельствующий о недостаточном уровне разработок в этой области.

В заключении главы сделан общий вывод с том, что решение проблемы управления качеством комбикормов связано с разработкой научных основ и технологий применения физико-химических методов их обработки при гранулировании.

Во второй главе "Методы исследования и применяемая аппаратура" представлена схема проведения исследований, иллюстрирующая взаимосвязь основных этапов работы (рис. I), а также постановка экспериментов, применяемая аппаратура и методы исследований.

Описаны схемы лабораторной и опытно-промышленной установок, использованных для гранулирования кормов, методы оценки эффективности работы пресса (производительность, удельная энергоёмкость, мощность, технологический коэффициент полезной работы и др.).

Для характеристики качества кормов применяли стандартные и известные методы определения физических (насыпная плотность, скважность, сыпучесть, слеживаемость, степень уплотнения, скорость истечения, распыляемость и др.), структурно-механических (плотность, крошимость, ударная прочность, водостойкость) и гигроскопических свойств кормовой муки и гранул.

Сохранность кормов оценивали по результатам микробиологического анализа, а также изменений химического состава и физических свойств продуктов. Биологическую ценность кормов характеризовали по содержанию основных питательных компонентов, ферментативной атакуемости биополимеров и переваримости. Информацию о составе комбикормов и превращениях их компонентов при гранулировании получали с помощью химического и биохимического анализа углеводов, форм азота, аминокислот, белков, липидов, витаминов, ферментов, минеральных веществ. При изучении применяемых добавок дополнительно использовали ряд методов анализа их физических и реологических свойств (плотность, вязкость, показатель преломления, поверхностное натяжение и др.). Использованы методы определения функциональных свойств ГМЦ и их производных: связующая, эмульгирующая, водоудерживающая способность и др. Для исследования клеточных стенок растительного сырья и со-

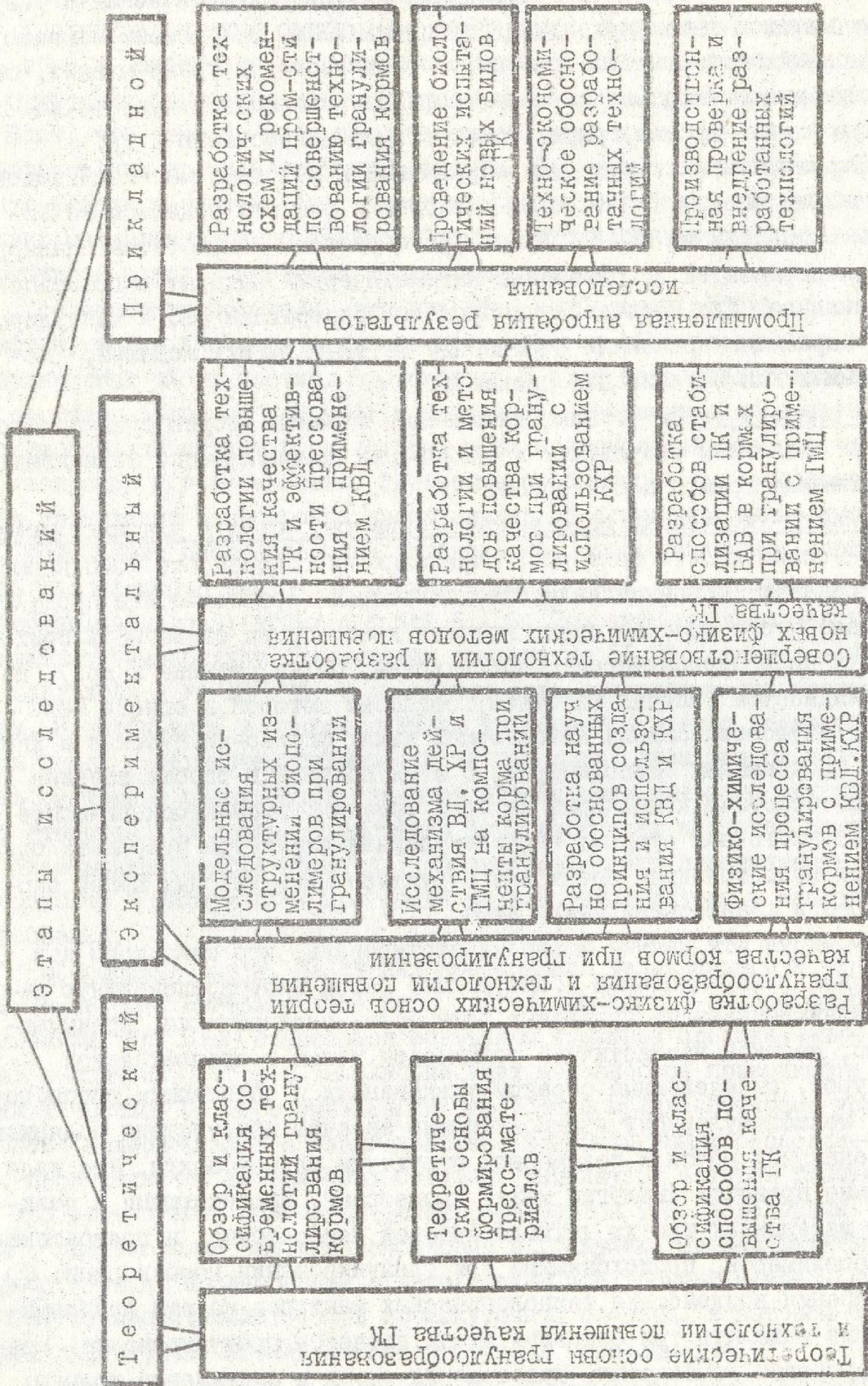


Рис. 1. Программа исследований.

ставляющих его биополимеров применяли комплекс классических и современных методов химии природных соединений: ИК- и УФ-спектроскопию, электронный парамагнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ, сканирующую микрокалориметрию, электрофорез, газожидкостную, тонкослойную и гель-хроматографии, электронную микроскопию и др.

Результаты экспериментов обрабатывали методами математической статистики. Обработку ИК- и УФ-спектров и расчеты рецептов комбикормов проводили на ЭВМ ЕС 1054. При обработке результатов планируемых экспериментов использовали математический аппарат регрессионного анализа. Для исследования процесса экстракции ГМЦ и калсулирования карбамида применяли построение математических моделей, используемых для оптимизации процесса.

В третьей главе "Физико-химические аспекты теории гранулообразования" изложены результаты исследований молекулярного механизма формирования гранул комбикормов.

Физико-химическая модель комбикорма как объекта для прессования
Из всей совокупности факторов, определяющих способность комбикормов к прессованию, основным является химическая характеристика продукта. Учитывая, что в составе сухих веществ комбикормов свыше 90 % приходится на долю биополимеров (полисахариды, белки, лигнин и др.), автором выдвинута рабочая гипотеза, согласно которой в основе механизма гранулообразования комбикормов лежат физико-химические и химические превращения биополимеров. С этих позиций в работе впервые дана характеристика комбикорма на трех уровнях: субмикроскопическое строение клеточной стенки; надмолекулярная структура природных органических макромолекул; специфика структуры молекулярных цепей биополимеров и взаимосвязи между ними.

Суммируя эти данные можно констатировать, что комбикорм как объект для гранулирования представляет собой многокомпонентную систему взаимосвязанных природных полимеров, отличающихся, преимущественно, жесткой неэластичной полимерной цепью и специфической структурой, определенным образом упакованных и обладающих способностью к межмолекулярному взаимодействию за счет присутствия полярных функциональных групп и полимерной структуры макромолекул. Это дало основание провести аналогию между процессами, протекающими в полимерных материалах при их технологической переработке, и превращениями биополимеров, происходящими при гранулировании комбикормов. С точки зрения воздействия технологических факторов на эти превращения можно выделить три основных этапа процесса гранулирования: кондиционирование комбикорма, прессование смеси и охлаждение гранул. В последующих разделах главы рассмотрена роль каждого из этих эта-

пов в общем механизме формирования гранул.

Кондиционирование рассыпного комбикорма. Изложенные выше представления о комбикорме как многокомпонентной системе взаимосвязанных природных полимеров с плотноупакованной структурой объясняют тот факт, что само по себе простое сжатие комбикорма не обеспечивает образования прочной структуры гранул. Для этого необходимо разрушить исходную систему биополимеров, "разрыхлить" её, уменьшить степень межмолекулярного взаимодействия. Это достигается введением в комбикорм влаги в процессе кондиционирования.

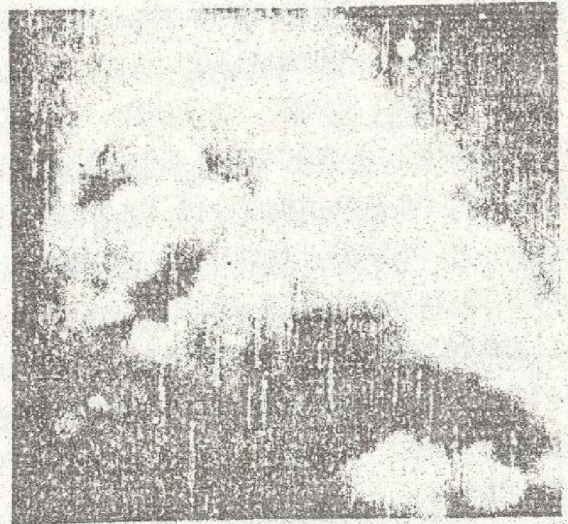
Исследования показали, что при этом наибольший эффект обеспечивается, когда вносимая влага концентрируется преимущественно в поверхностных слоях частиц. Протекающие в этой зоне последовательные процессы сорбции, диффузии и набухания завершаются образованием гелеобразных структур, в которых цепи макромолекул обладают большой гибкостью и подвижностью. Одновременно с процессом гелеобразования происходит перестройка надмолекулярной структуры биополимеров. Модельными исследованиями установлено, что сорбционная способность биополимеров клеточной стенки неодинаковая и составляет в ряду ксилан:целлюлоза:лигнин = 2,6:1,6:1,0. При этом поглощаемая влага снижает температуру стеклования ксилана до 51 °С, лигнина — до 62, целлюлозы — до 185 °С, т.е. играет роль пластификатора биополимеров. В результате в макромолекулах уменьшается размер подвижной части цепей — сегмента, повышается их гибкость, уменьшается вязкость системы и облегчается взаимное перемещение молекулярных цепей друг относительно друга. Следствием этих процессов является изменение физических свойств продукта: увеличивается его пластичность и способность к деформациям при более низких температурах и давлении прессования.

Прессование смеси. На стадии прессования увлажненного и нагретого комбикорма поверхностные слои частиц приходят в тесное соприкосновение. При этом становится возможным взаимное проникновение гелей в поры и пустоты и заполнение всех неровностей поверхности жестких частиц. По мере уменьшения расстояния между частицами усиливается межмолекулярное взаимодействие контактирующих биополимеров, происходит их ассоциация. Согласно выдвинутой автором гипотезе, при этом в зоне контакта частиц формируется т.н. "переходный слой", удерживающий частицы комбикорма в гранулах. По результатам морфологических исследований с применением электронной микроскопии (рис.2) он представляет собой промежуточную область, в которой размещены структурные элементы контактирующих биополимеров.

Наиболее вероятным в формировании "переходного слоя" является



а



б



в



г

Рис. 2. Микроструктура клеточных стенок / х 500 /
а - исходные; б - кондиционированные;
в - контактирующие без сжатия;
г - гранулированные

диффузионный сегментальный механизм связывания биополимеров. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты исследований, согласно которым максимальная прочность связей в гранулах достигалась, когда молекулярная масса биополимера соответствовала наибольшей сегментальной подвижности цепей. Включение в процесс формирования гранул биополимеров с более высокой гибкостью цепи и способностью к пластификации привело к увеличению адгезионной прочности прессуемого материала.

Дополнительная информация о характере взаимодействия биополимеров при прессовании была получена при оценке величины температуры стеклования (T_g) смеси лигнина и ксилана до и после гранулирования. Для гранулированной смеси был обнаружен дополнительный температурный переход, лежащий между величинами T_g компонентов смеси. Его появление в отсутствие термодинамической совместимости лигнина и ГМЦ обуславливается возникновением "переходного слоя" за счет вынужденной сегментальной растворимости на границе между поверхностями биополимеров.

Охлаждение гранул. Стабилизация сформированной структуры биополимеров происходит в результате десорбции влаги и снижения температуры продукта при охлаждении гранул. По мере удаления воды цепи макромолекул все теснее сближаются и становятся возможным непосредственный контакт и взаимодействие между ними. Потеря влаги вызывает также сжатие и уплотнение гелей, играющих роль цементирующего материала в промежутках между жесткими частицами корма. При этом становится возможным возникновение дополнительных связей между биополимерами за счет взаимодействующих между собой полярных функциональных групп основных участков гибких макромолекул; ионизированных разноименно заряженных ионогенных групп; механического зацепления фрагментов полимерных цепей, возникшего в результате вынужденной взаимодиффузии биополимеров; взаимодействия макромолекул по гидрофобным участкам, незащищенным гидратными оболочками. Во всей массе продукта фиксируется определенная структурная система биополимеров, созданная внешней нагрузкой.

На основании полученных результатов и сформулированных теоретических представлений предложена физико-химическая модель процесса гранулообразования комбикормов, отражающая структурные превращения биополимеров во взаимосвязи с основными технологическими факторами на отдельных стадиях процесса:

$$K = R(\varphi, t) + Q(p) + S(d\varphi/dt, dt/d\tau),$$

где K — степень уплотнения комбикорма в результате гранулирования;

R - степень разрушения внутри- и межмолекулярных связей биополимеров комбикорма при кондиционировании;

φ - массовая доля вносимой при кондиционировании комбикорма влаги, вызывающей пластификацию биополимеров;

t - температура прессуемой смеси;

Q - степень ассоциации биополимеров при формировании "переходного слоя" на стадии прессования;

p - давление прессования в матрице гранулятора;

S - количество вновь образующихся межмолекулярных связей биополимеров в зоне контакта частиц на стадии гранул;

$a\varphi/dt, dt/dt$ - соответственно скорости десорбции влаги и снижения температуры гранул в охладителе.

Анализ приведенной выше модели позволил выдвинуть рабочую гипотезу о возможности управления качеством ГК путем целенаправленного воздействия на характер и степень указанных превращений биополимеров комбикорма при гранулировании. Это явилось теоретической базой для разработки научных основ применения физико-химических методов обработки комбикормов при прессовании.

В четвертой главе "Разработка физико-химических основ технологии повышения качества комбикормов при гранулировании" дано обоснование выбора новых эффективных направлений совершенствования технологии и повышения качества ГК. На основании анализа структурной и параметрической схем процесса гранулирования комбикормов отмечается, что большие возможности управления качеством ГК заложены в регулировании свойств прессуемого материала путем внесения в гранулируемую массу незначительных количеств различного рода добавок, позволяющих достигнуть желаемого результата без существенных конструктивных изменений применяемого оборудования и параметров процесса. Обоснован выбор для этой цели трех наиболее рациональных направлений: создание и использование КВД, разработка и применение КХР, приготовление и использование стабилизирующих агентов на основе ГМЦ. Применение этих добавок основано на способности их оказывать комплексное воздействие на характер и степень физико-химических превращений биополимеров комбикорма и изменять качество гранул в заданном направлении.

В рассматриваемой главе приведены также результаты исследований молекулярного механизма действия предложенных добавок на процесс прессования и качественные характеристики гранул, разработки научно обоснованных принципов и критериев подбора и использования вводимых добавок для решения конкретных практических задач.

Научные основы технологии повышения качества гранул и эффективности прессования комбикормов с применением КВД

Из комплекса функций, присущих КВД, важнейшей является способность повышать прочность гранул. Для изучения механизма этого процесса проведена серия экспериментов с использованием модельного препарата ксилана. Показано, что связующая способность его обратно-пропорциональна величине молекулярной массы в принятом интервале значений (рис. 3), степени ветвления и присутствия в боковых цепях полисахарида структурных элементов, несущих заряд. Поверхностно-активные свойства применяемых добавок положительно влияют на их связующую способность. Эти факторы свидетельствуют в пользу диффузионного механизма адгезии связующего компонента по отношению к частицам комбикорма.

По совокупности полученных данных, с учетом разработанной физико-химической модели процесса гранулирования, предложен молекулярный механизм связующего действия КВД, согласно которому связующий агент сорбируется частицами комбикорма и, концентрируясь в их поверхностных слоях, участвует в образовании граничного, а затем и "переходного слоя", увеличивая степень межмолекулярного взаимодействия в зоне контакта частиц. На этой основе разработаны основные требования к подбору и использованию КВД с позиции структурных особенностей связующего компонента, физико-химических и реологических свойств, технологических характеристик, питательной ценности, а также экономических соображений.

Физико-химические основы технологии повышения биологической ценности кормов при гранулировании с использованием КХР

Из совокупности функций, выполняемых КХР, важнейшей является способность повышать переваримость и усвояемость кормов. Согласно предложенной автором формуле: $Y = 100 - (K + I) \cdot X_1 - X_2$, содержание переваримых органических веществ грубого корма ($Y, \%$) можно повысить либо путем удаления части лигнина ($X_1, \%$) и минеральных веществ ($X_2, \%$), либо за счет уменьшения коэффициента недоступности органических веществ для микробиального пищеварения (K). Последнее возможно путем разрушения плотноупакованной структуры лигнотуголеводного комплекса (ЛУК) клеточной стенки грубого корма в процессе гранулирования. Механизм этого процесса изучали с привлечением ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, ЭПР, химических, сорбционных, ферментативных и других методов анализа. Показано, что в процессе гранулирования при быстром воздействии на продукт значительных механических напряжений сдвига, когда перемещение цепных

макромолекул не успевает развиться, происходит разрыв внутри- и межмолекулярных связей в структуре ЛУК, т.е. процесс механохимической деструкции. Он проходит через стадию образования макрорадикалов и завершается увеличением числа альдегидных, гидроксильных и других функциональных групп (рис.4). Изменяется структура и неоднородность целлюлозы в сторону увеличения доли аморфной фазы. Следствием этих превращений является накопление низкомолекулярных фрагментов биополимеров клеточной стенки и увеличение их доступности к ферментативному расщеплению (рис.5).

Повышение эффективности этого процесса при меньших энергетических затратах возможно путем гранулирования с применением химических реагентов. Оно обеспечивается за счет совмещения в едином технологическом цикле процессов физической (прессование) и химической обработок. В разделе "Исследование влияния гидробаротермохимической обработки на ЛУК грубого корма" дан сравнительный анализ эффективности собственно гранулирования, химической обработки и комбинированного метода. Установлено, что в результате взаимного влияния физической и химической обработок значительно ускоряются и углубляются химические превращения биополимеров клеточной стенки, что обеспечивает сверхсуммарный эффект, доля которого составляет около 30 % от общего достигаемого эффекта (рис.6). В результате возрастает растворимость и реакционная способность биополимеров, увеличивается степень их ферментативного гидролиза (рис.5).

В разделе "Физико-химические исследования процесса гранулирования кормов с применением КХР" приведены результаты оценки эффективности использования КХР, созданных на базе компонентов различной химической природы. Выдвинута и экспериментально подтверждена рабочая гипотеза, согласно которой их совместное использование обеспечивает более глубокую степень химических превращений биополимеров по сравнению с суммарным эффектом действия каждого из применяемых химических реагентов в отдельности. На примере кислотного реагента (H_3PO_4) и синтетической азотистой добавки (карбамид) было показано, что при их совместном использовании в условиях гранулирования увеличивается деструктивное действие кислотного реагента по отношению к ЛУК, возрастает доля легкоусваиваемых углеводов, накапливаются ценные в биологическом отношении производные карбамида (фосфат карбамида, гликозилмочевины и др.), увеличивается ферментативная атакуемость биополимеров (рис.5).

Исходя из установленных закономерностей, определены рациональные направления использования КХР при гранулировании комбикормов и

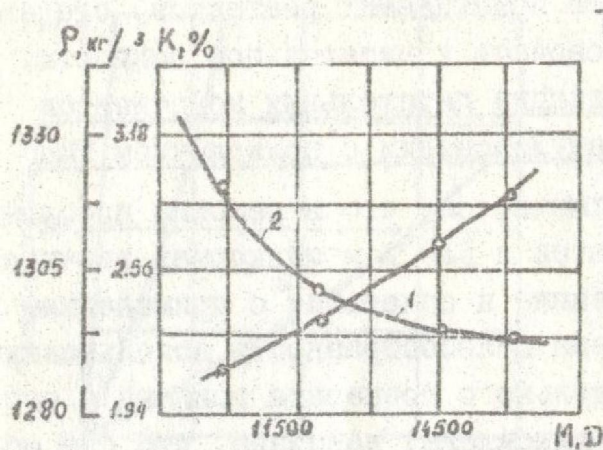


Рис.3. Зависимость связующей способности ГМЦ от их молекулярной массы:
1 - крошимость (K), 2 - плотность (rho) гранулированного комбикорма

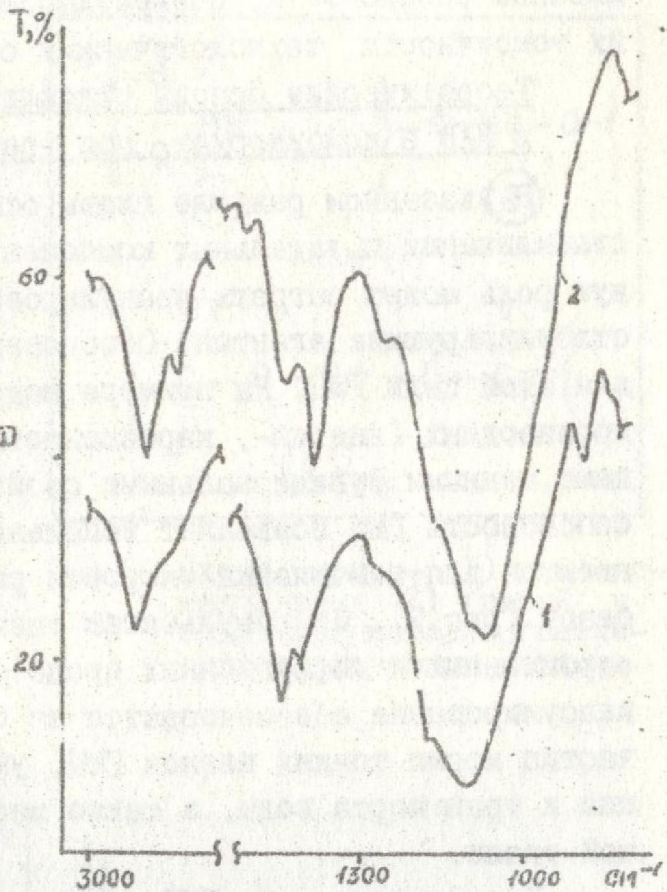


Рис.4. ИК-спектры исходных (1) и гранулированных (2) клеточных стенок

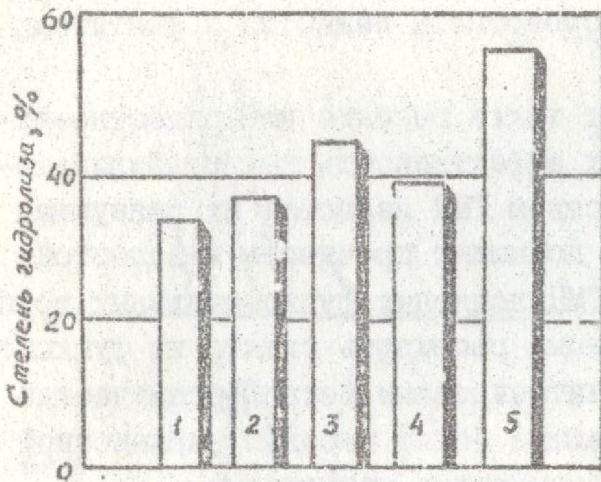


Рис.5. Влияние гранулирования с вводом химических реагентов на степень ферментативного гидролиза биополимеров клеточных стенок:

1 - исходные, 2 - гранулированные, 3 - то же + H_3PO_4 , 4 - то же + карбамид, 5 - то же + карбамид + H_3PO_4

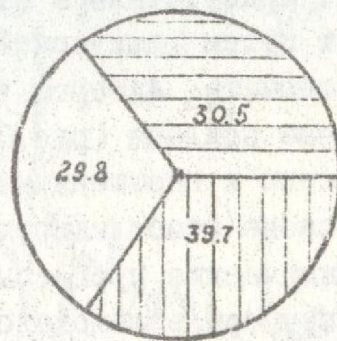
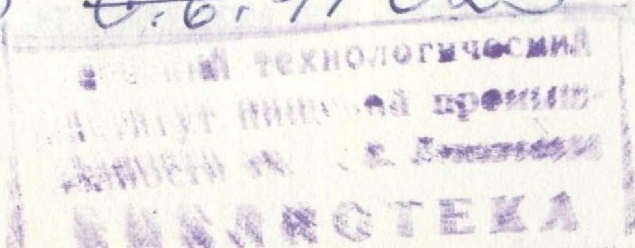


Рис.6. Диаграмма эффективности обработки кормов:

■ - химическая обработка;
▨ - гранулирование;
□ - сверхсуммарный эффект

VO17023 0.6.17023



разработаны основные требования, предъявляемые к ним с учетом реакционной способности, совместимости применяемых реагентов, степени их токсичности, технологических свойств и питательной ценности.

Теоретические основы стабилизации питательных компонентов и БАВ в комбикормах при гранулировании с применением ГМЦ

В указанном разделе главы отмечается, что в решении проблемы стабилизации питательных компонентов и БАВ в комбикормах значительную роль может сыграть гранулирование в сочетании с применением стабилизирующих агентов. Обоснована целесообразность использования для этой цели ГМЦ. На примере модельного препарата ксилана и его производных (ацетил-, карбоксиметилксилана) показано, что они обладают ценными функциональными свойствами. Высокая пленкообразующая способность ГМЦ позволяет использовать их в качестве капсулирующих агентов для замедления скорости растворения различных кормовых добавок (рис.7). По результатам оценки степени экстрагирования ГМЦ, сорбционных и диффузионных процессов сделан вывод о том, что эффект капсулирования обеспечивается за счет формирования на поверхности частиц корма тонких пленок ГМЦ, уменьшающих интенсивность поглощения и транспорта воды, а также массопереноса вещества в растительной ткани.

Установлено, что ГМЦ проявляют также высокие поверхностно-активные свойства, обуславливающие их эффективность как стабилизаторов кормовых эмульсий. Ценным качеством ГМЦ является их связующая способность, благодаря которой они повышают прочность и водостойкость ГК. Присутствие в структуре ГМЦ полярных функциональных групп позволяет путем химической модификации расширить спектр их функциональных свойств. Авторами впервые синтезированы металлорганические производные ксилана (рис.8), обладающие более высокой реакционной способностью и повышенными пленкообразующими свойствами.

В основе стабилизирующего действия ГМЦ лежат не только физические и химические процессы, но и их комбинации. Это было показано нами на примере взаимодействия модельных препаратов белка и ксилана. Методами гель-хроматографии на сефадексе и электронной спектрофотометрии (рис.9, 10), ИК-спектроскопии, нефелометрического и потенциометрического титрования, рефрактометрии и поляриметрии, оценки вязкости растворов биополимеров и их ферментативной атакуемости было установлено, что между полисахаридом и белком происходит физико-химическое взаимодействие с образованием ионных, гидрофобных и других видов межмолекулярных связей, формирующих белково-полисахаридный ассоциат. При этом защитное действие ГМЦ обеспечивается за

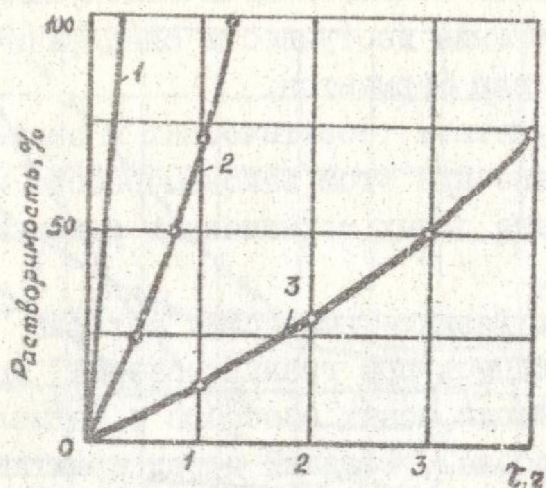


Рис. 7. Влияние ГМЦ на растворимость карбамида:

1 - исходный, 2 - капсулированный ксиланом, 3 - капсулированный ацетилксиланом

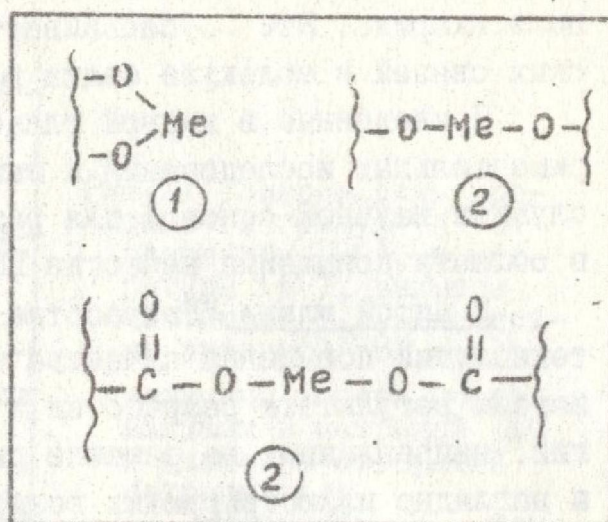


Рис. 8. Схема внутри- (1) и межмолекулярных (2) связей в структуре металлоорганических производных ксилана

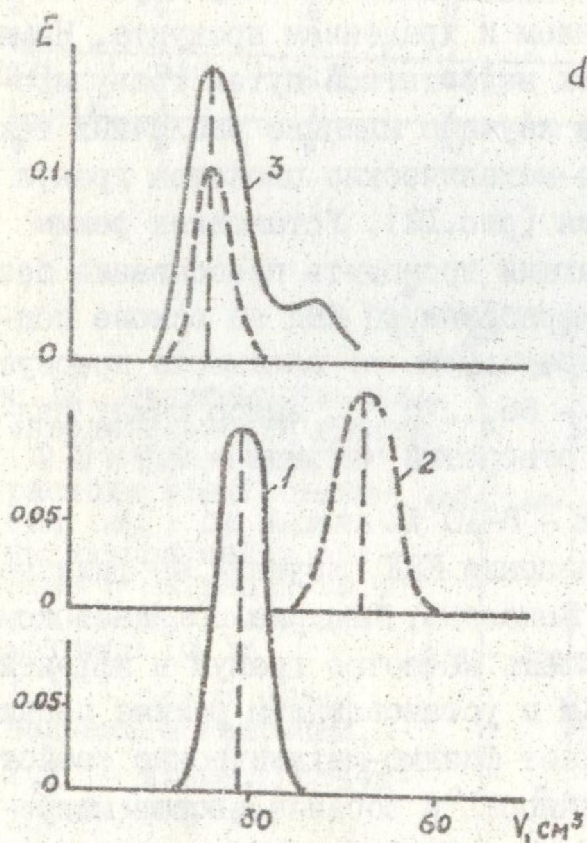


Рис. 9. Гель-хроматограмма биополимеров:

1 - ксилан, 2 - белок, 3 - ассоциат

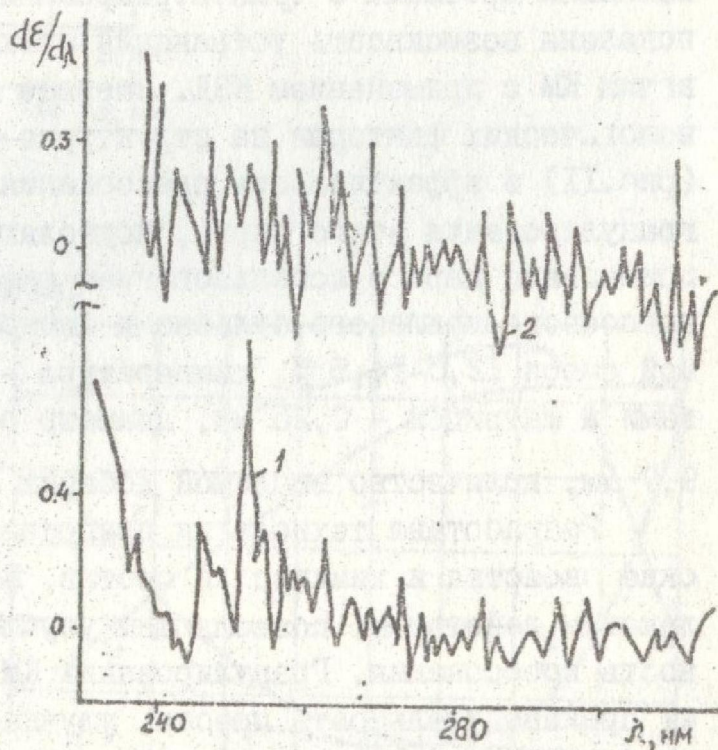


Рис. 10. Электронные спектры поглощения биополимеров:

1 - белок + ксилан (механическая смесь), 2 - ассоциат

счет "экранирования" отдельных участков белковой цепи молекулами полисахарида. Это обуславливает изменение доступности специфических связей в молекуле белка к действию ферментов.

Приведенные в данной главе результаты теоретических и экспериментальных исследований и выявленные при этом закономерности послужили научной основой для разработки новых технических решений в области повышения качества ГК.

В пятой главе "Разработка новых физико-химических методов и технологий повышения качества комбикормов при гранулировании" приведены результаты разработки и апробации новых способов и технологий, направленных на решение ряда проблем, стоящих перед практикой, и наглядно иллюстрирующих возможности выбранного нами направления и предложенных методов.

Разработка технологии гранулирования крилевой муки. В производстве крилевой муки (КМ), являющейся ценным белково-жировым компонентом комбикормов, из-за неудовлетворительных физико-механических свойств муки и низкой стойкости ее компонентов при хранении возникла проблема с транспортированием и хранением продукта. Нами показана возможность устранения этих недостатков путем гранулирования КМ с применением КВД. Впервые изучено влияние различных технологических факторов на структурно-механические свойства гранул (рис. II) и эффективность прессования (рис. I2). Установлен режим гранулирования этого сырья, позволяющий проводить прессование без применения пара с использованием разработанной КВД на основе подпрессового крилевого бульона и лигносульфоната: влажность прессуемой смеси 12,0-14,5 %, температура - 65...75 °С, зазор между галками и матрицей - 0,25 мм, диаметр отверстий матрицы - 7,7 и 9,7 мм, количество вводимой добавки - 8-10 %.

Разработана технология приготовления КВД, изучены ее физические свойства и химический состав. Показано, что она обладает комплексным действием, позволяющим улучшать качество гранул и эффективность прессования. Гранулирование КМ в установленном режиме повышает производительность пресса, улучшает физико-механические свойства продукта, снижает его гигроскопичность и обсемененность микроорганизмами, увеличивает переваримость корма, уменьшает потери его питательных компонентов при хранении.

Зоотехнические испытания показали высокую эффективность гранулированной КМ по сравнению с рассыпной. Включение гранул КМ в состав комбикормов для птицы обеспечивает увеличение живой массы и делового выхода цыплят на 5,2 %, повышение яйценоскости кур на

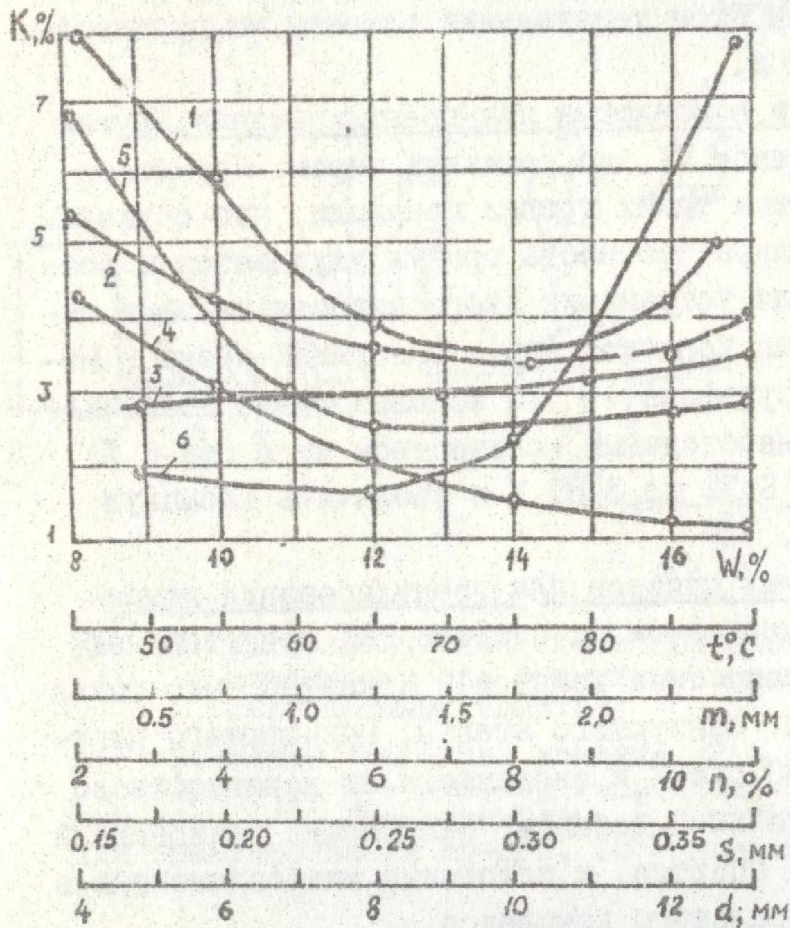


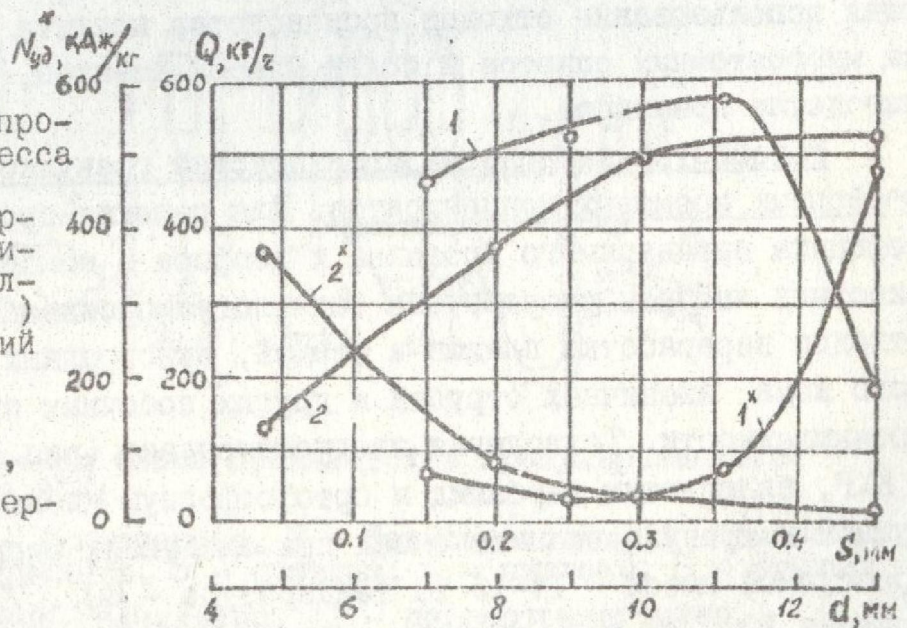
Рис. 11 Зависимость крошимости гранул (K) от влажности (W), температуры (t°), размера частиц MM (m), количества вводимой КВД (n),

величины зазора между валками и матрицей (s) и диаметра отверстий матрицы (d):

1 - влажность, 2 - температура, 3 - размер частиц, 4 - количество вводимой КВД, 5 - величина зазора между валками и матрицей, 6 - диаметр отверстий матрицы

Рис. 12. Зависимости производительности пресса (Q) и удельного расхода электроэнергии ($N_{уд}$) от величины зазора между валками и матрицей (s) и диаметра отверстий матрицы (d):

1, 1^x - зазор между валками и матрицей, 2, 2^x - диаметр отверстий матрицы



7,1 % при улучшении качественных показателей яиц. Проведена промышленная апробация и внедрение разработанной технологии и оборудования на промышленном судне. При этом капитальные затраты на производство гранул окупились за I год.

Уиросодержащая добавка в комбикорма при гранулировании. Другая проблема связана с производством ГК, обогащенных жиром. Промышленная выработка и оценка качества таких гранул показали, что с увеличением количества вводимого жира прочность гранул ухудшается и возрастают потери комбикорма. Для устранения этого недостатка нами была разработана КВД, включающая кормовой жир, связующий агент (меласса) и стабилизатор (лигносульфонат). Её использование позволило не только обогатить гранулы необходимым количеством жира (до 6 %), но и снизить их крошимость с 6,72 до 3,87 % и увеличить насыпную плотность с 541 до 590 кг/м³.

КВД на основе многоатомных спиртов для гранулирования комбикормов. Созданная на основе многоатомных спиртов КВД представляет собой органоминеральный комплекс типа "хелатов". Показано, что такая добавка выполняет ряд функций: связующего агента, повышающего плотность ГК с 1,18 до 1,21...1,30 г/см³ и снижающего их крошимость с 4,60 до 0,96-1,32 %; обогатительной добавки, включающей гликогенный компонент в виде многоатомных спиртов, и источника микроэлементов в биодоступной форме органоминерального комплекса.

Разработана технологическая схема приготовления и ввода указанной КВД в комбикорма при гранулировании (рис.13), предусматривающая использование отходов производства ксилита в качестве источника многоатомных спиртов и солей микроэлементов, применяемых в производстве премиксов.

Разработка технологии производства гранулированных азотно-фосфорных кормовых концентратов. Для решения проблемы восполнения дефицита переваримого протеина и фосфора в комбикормах для жвачных животных автором разработана технология производства АКК на основе отходов переработки плодов и овощей, виноградных выжимок, свекловичного жома, пшеничных отрубей и других побочных продуктов пищевой промышленности. Технология предусматривает (рис.14) смешивание сырья с КХР, включающим карбамид и ортофосфорную кислоту, с последующей сушкой и гранулированием смеси при следующих параметрах: влажность прессуемой смеси - 14-16 %, температура - 60...70 °С, давление прессования 10...12 МПа, диаметр отверстий матрицы - 9,7 мм.

Использование КХР значительно снижает энергозатраты на прессование лигноцеллюлозных материалов. Установлено, что наибольшая проч-

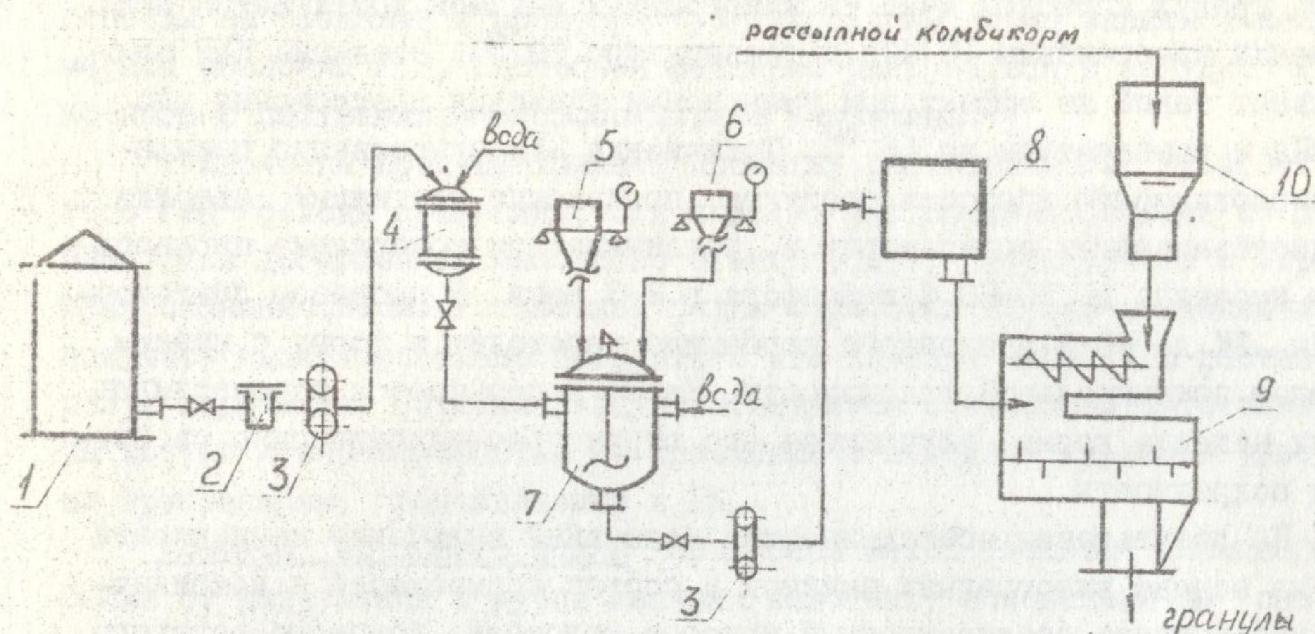


Рис. 13. Технологическая схема приготовления и ввода в комбикорма при гранулировании КВД на основе многоатомных спиртов:

1 - хранилище "оттеков" ксилита, 2 - фильтр, 3 - насосы, 4 - бак-растворитель, 5 - дозатор гидроксида натрия, 6 - дозатор минеральной соли, 7 - бак-смеситель, 8 - расходный бак, 9 - установка для гранулирования ББ-ДГБ, 10 - наддозаторный бункер

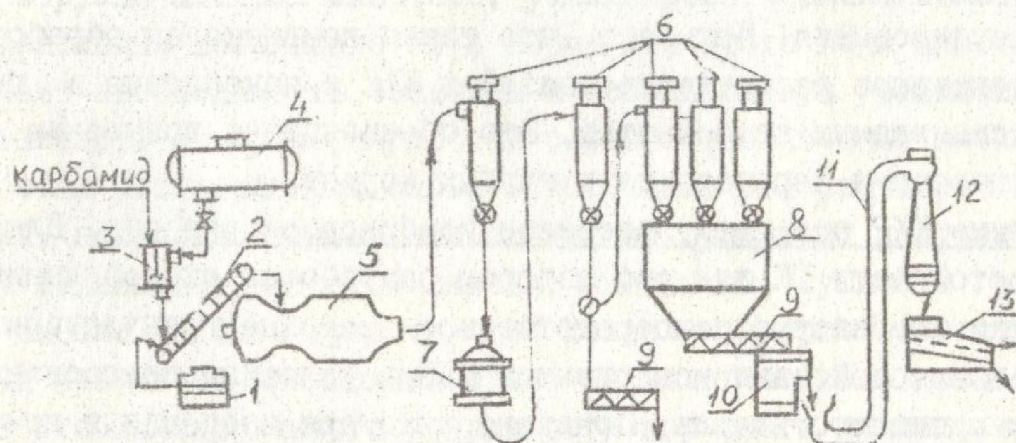


Рис. 14. Технологическая схема производства гранулированного концентрата АФК:

1, 7 - дробилки, 2 - транспортер, 3 - бак-смеситель, 4 - емкость для ортофосфорной кислоты, 5 - сушилка, 6 - циклоны, 8 - бункер, 9 - шнеки, 10 - пресс-гранулятор, II - пневмотранспортер, 12 - охладитель, 13 - сортировка.

ность гранул кормовой муки из виноградных выжимок достигается при давлении прессования 18 МПа и температуре 90 °С. Введение КХР обеспечивает такой же эффект при уменьшении давления прессования до 11 МПа и температуры до 65 °С. Применение КХР существенно повышает биологическую ценность продукта: происходит частичный гидролиз трудноусваиваемых полисахаридов, увеличивается содержание переваримого протеина до 20–60 % и фосфора в 2–3 раза. В процессе приготовления ЛК до 60 % введенного карбамида переходит в форму с низким уровнем потенциальной токсичности. На 30 % повышается переваримость сухих веществ корма, улучшаются его структурно-механические свойства и сохранность.

По результатам зоотехнических испытаний включение концентрата АФК на основе виноградных выжимок в состав кормосмесей и комбикормов увеличивает среднесуточный прирост молодняка крупного рогатого скота на откорме на 17–20 %, повышает среднесуточные удои молока при скармливании молочным коровам на 13 %, жирность молока – на 10,9 %. Внедрение разработанной технологии на предприятиях агропрома Одесской области показало её высокую эффективность. Срок окупаемости капитальных затрат составил 0,5 года.

Использование КХР в процессе двойного гранулирования. С целью повышения биологической ценности грубых кормов автором предложен метод их последовательной кислотно-щелочной обработки в процессе двойного гранулирования. Показано, что такая комплексная обработка вызывает интенсивное расщепление связей в ЛУК и накопление в продукте легкоусваиваемых компонентов. Это обеспечивает повышение питательной ценности и переваримости грубых кормов.

Применение КХР при гранулировании комбикормов для рыб. Для повышения водостойкости ГК для рыб автором разработан способ химической обработки комбикорма непосредственно в матрице гранулятора, основанный на взаимодействии компонентов КХР в условиях прессования с выделением активного начала. Показано, что при введении в комбикорм для рыб КХР на основе гексаметилентетрамина и ортофосфорной кислоты, в матрице гранулятора происходит его частичный гидролиз с замедленным выделением активного реагента – формальдегида. Это обеспечивает пролонгирование хода реакции химического реагента с биополимерами комбикорма, г.о. с белком, с образованием в зоне контакта частиц трехмерных структур, устойчивых к действию воды. В результате водостойкость гранул возросла в 8 раз.

Капсулирование карбамида. Для обеспечения наиболее полного усвоения азота карбамида микрофлорой рубца жвачных животных и снижения уровня его потенциальной токсичности разработана технология

производства кормовых продуктов пролонгированного действия. Способ основан на создании в процессе гранулирования корма защитной полимерной оболочки ГМЦ, способной медленно разрушаться в желудке животного с постепенным высвобождением карбамида.

Технология предусматривает пропитку растительного сырья, богатого ГМЦ (отходы древесины, с/х и др.), раствором карбамида с последующим добавлением щелочного агента (СаО), высушиванием и гранулированием смеси. Установлен режим обработки сырья, позволяющий получать капсулированные продукты с замедленной скоростью растворения карбамида. Готовый продукт отличается повышенной питательной ценностью и переваримостью по сравнению с исходным сырьем и отвечает требованиям, предъявляемым к ГК.

"Защита" кормового белка. Предложен метод "защиты" кормового белка от разрушения в рубце жвачных животных, основанный на способности ГМЦ образовывать с белком ассоциаты с участием вводимых ионов кальция. Это обеспечивает замедление скорости ферментативного гидролиза белка в условиях рубца и максимальное его усвоение в условиях сычуга и других лострубцовых отделах желудка. Разработан режим приготовления гранулированного корма и предложена поэтапная схема технологического процесса, позволяющие получить готовый продукт, содержащий 24-26 % "защищенного" белка.

Стабилизация аминокислот. Способность микроорганизмов, обитающих в рубце жвачных животных, утилизировать аминокислоты делает неэффективным добавление их в корма для этого вида животных. Это вызывает необходимость создания и использования "защищенных" форм аминокислот. Автором разработан способ стабилизации лизина путем обработки растительного сырья - источника ГМЦ раствором карбоната натрия, нагревания смеси с последующей пропиткой полученной сырой массы жидким концентратом лизина, выдержкой, сушкой и гранулированием смеси. На базе существующей технологии производства аминокислотных премиксов предложена схема технологического процесса получения стабилизированного концентрата кормового лизина, из которого аминокислота замедленно растворяется в течение 6 ч.

Стабилизация микроэлементов. Необходимость приготовления стабилизированных форм микроэлементов вызвана повышенной "агрессивностью" неорганических солей, применяемых в производстве комбикормов и премиксов, по отношению к другим БАВ (витаминам, ферментам и др.). Другим недостатком этих соединений является низкая степень их усвоения животными. Автором показано, что устранение указанных недостатков достигается путем создания стабилизированных форм микро-

элементов в виде их комплексов с ГМЦ, в которых биогенные металлы химически связаны функциональными группами полисахарида. Использование этих соединений в составе премикса взамен неорганических солей позволило уменьшить степень разрушения БАВ и сократить потери витаминов Е и С за 60 сут хранения с 35,0 и 45,6 % до 20,4 и 29,0 % соответственно по отношению к их исходному содержанию. Рекомендована схема технологического процесса приготовления гранулированного продукта, включающего стабилизированные формы микроэлементов, на предприятиях по производству премиксов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны научные основы применения физико-химических методов обработки комбикормов при гранулировании – нового направления в теории и практике производства ГК с заданными свойствами, обеспечивающего повышение качества гранул и эффективности прессования.

2. Впервые рассмотрена модель комбикорма как объекта для прессования с точки зрения структуры и свойств составляющих его биополимеров. Установлен механизм гранулообразования комбикормов, в основе которого лежит формирование "переходного слоя" биополимеров и гелеобразных структур в зоне контакта частиц.

3. Разработана физико-химическая модель процесса гранулообразования комбикормов, на базе которой выдвинута рабочая гипотеза о возможности управления качеством ГК путем целенаправленного воздействия на характер и степень физико-химических превращений биополимеров комбикорма в процессе гранулирования. Научно обоснована целесообразность применения для этой цели КВД, КХР и ГМЦ – специальных добавок комплексного действия.

4. Разработаны научные основы приготовления и использования предложенных добавок, обладающих комплексом функциональных свойств. Установлено, что механизм действия КВД основан на участии связующего компонента в формировании граничного, а затем и "переходного слоя" в зоне контакта частиц. Применение КХР обеспечивает сверхсуммарный эффект превращений биополимеров в результате совмещения физической (гранулирование) и химической обработок корма в едином технологическом цикле. В основе стабилизирующего действия ГМЦ лежит специфика структуры их полимерных цепей, обуславливающая возможность физического, химического и физико-химического взаимодействия ГМЦ с компонентами корма.

5. Установлены неизвестные ранее закономерности физико-химических превращений биополимеров комбикорма при гранулировании, в том числе при введении КВД, КХР и ГМЦ, послужившие научной базой для

разработки методов регулирования качества гранул. Разработаны основные требования к подбору и использованию КВД и КХР с позиции их химических, технологических свойств и биологической ценности как основы для прогнозирования их функциональных свойств и конструирования новых добавок комплексного действия.

6. Рассмотрены теоретические и практические предпосылки, сформулированы рабочие гипотезы и разработаны новые способы и технологии приготовления ГК с использованием предложенных добавок для решения комплекса проблем, стоящих перед практикой. Впервые установлены режимы гранулирования лигноуглеводных (отходы консервной промышленности) и белково-жирового (крилевая мука) компонентов комбикормов, обеспечивающие получение ГК высокого качества при низких удельных энергозатратах и высокой производительности прессования.

7. Разработана технология производства гранулированной КМ с вводом КВД на основе подпрессового крилевого бульона и лигносульфоната. Показано, что использование КВД увеличивает выход готового продукта, улучшает физические свойства гранул, повышает биологическую ценность и сохранность КМ. Разработана технология приготовления КВД, включающей кормовой жир, мелассу и лигноульфонат. Ее использование обеспечивает ввод в комбикорма до 6 % жира без ухудшения структурно-механических свойств гранул. Предложена КВД на основе многоатомных спиртов и поливалентных металлов, применение которой улучшает прочностные свойства гранул комбикормов и повышает усвояемость макро- и микроэлементов.

8. Разработана технология производства гранулированных АК на основе побочных продуктов пищевой промышленности с применением КХР, включающего карбамид и ортофосфорную кислоту. Установлено, что введение КХР повышает уровень переваримого протеина, фосфора, легкоусваиваемых углеводов; снижает уровень потенциальной токсичности карбамида; увеличивает переваримость сухого вещества корма на 30 %. Разработан способ повышения питательной ценности грубых кормов путем их последовательной кислотнo-щелочной обработки в процессе двойного гранулирования. Предложен КХР на основе гексаметилентетрамина и фосфорной кислоты, обеспечивающий пролонгированную обработку комбикормов химическим реагентом в процессе гранулирования. Способ позволяет повысить водостойкость ГК для рыб в 8 раз.

9. Разработана технология капсулирования карбамида с применением ГМЦ, позволяющая получать гранулированные продукты с замедленной скоростью растворения карбамида. Предложена поэтапная схема технологического процесса приготовления гранулированного корма, содержащего "защищенный" белок. Показано, что применение ГМЦ предот-

вращает распад белка в рубце жвачных животных и повышает степень его усвоения на 25%. Разработан способ стабилизации аминокислот, применяемых для обогащения комбикормов для жвачных животных. Рекомендована технологическая схема приготовления гранулированного концентрата кормового лизина пролонгированного действия, из которого аминокислота растворяется в течение 5 ч. Разработан способ получения стабилизированных форм микроэлементов в виде их комплексов с ГМЦ. Показано, что это повышает биодоступность микроэлементов, снижает их "агрессивность" по отношению к ЕАВ в составе премиксов.

10. Осуществлены промышленная апробация и внедрение технологий производства гранул АФК на основе виноградных выжимок с применением КХР на предприятиях агропрома Одесской области и гранулированной крилевой муки с применением КВД на судах флота рыбной промышленности. Разработана и утверждена нормативно-техническая документация (ТИ, ТУ) на новые виды ГК. Получено заключение об их безвредности и положительном влиянии на продуктивность животных и птицы и качество животноводческой продукции. Экономический эффект от внедрения разработанных технологий составил за период 1986-90 гг. более 0,5 млн руб.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Обзоры и монографии

1. Дарманьян П.М. Применение химических реагентов при гранулировании комбикормов //Обзорная инф./ЦНИИТЭИ хлебопродуктов. Сер.: Комбикорм. пром-сть, 1991.- 56 с.
2. Дарманьян П.М. Гранулирование кормов животного происхождения //Обзорн. инф./ЦНИИТЭИ хлебопродуктов. Сер.: Комбикорм.пром-сть, 1991. - 25 с.
3. Дарманьян П.М. Опыт фзода жидкого карбамидного концентрата в рассыпные и гранулированные комбикорма //Обзорная инф./ЦНИИТЭИ хлебопродуктов. Сер.: Комбикорм.пром-сть, 1992. - 37 с.
4. Дарманьян П.М., Дарманьян Е.Б., Татаркина Г.В. Отходы плодоовощеперерабатывающей промышленности как сырье для производства комбикормов (обзор) //ЭИ/ЦНИИТЭИ минзага СССР. Сер.: Комбикорм. пром-сть. - 1984.- Вып. I. - 45 с.
5. Дарманьян П.М., Коваль Ю.Л. Производство, хранение и использование гранулированной крилевой муки (обзор) //Информ.сб./ВНИЭРХ. Сер.: Передовой опыт и науч.-техн.достижения, рекомендуемые для внедрения. - 1989.- Вып. I.- С.16-17.
6. Дарманьян П.М., Дарманьян Е.Б., Татаркина Г.В. Использование отходов переработки плодов и овощей в производстве комбикормов

за рубежом (обзор) //ЭИ/ЦНИИТЭИ Минзага СССР. Сер.: Хранение и перераб. зерна. - 1985.- Вып. I. - 25 с.

7. Дудкин М.С., Дарманьян П.М. Древесина и отходы ее переработки как кормовые продукты (обзор) //Химия древесины. - 1978. - № I. - С.3-17.

8. Дудкин М.С., Григшпун С.И., Дарманьян П.М. Производство и использование заменителя кормового протеина //Обзорная инф. ЦНИИТЭИ Минзага СССР. Сер.: Комбикорм.пром-сть. - 1976.- 40 с.

9. Дудкин М.С., Дарманьян П.М. Карбамид и его использование в комбикормах. - М.: Колос, 1982.- 52 с.

10. Вайстих Г.Я., Дарманьян П.М. Гранулирование кормов.- М.: Колос, 1978.- 190 с.

11. Дудкин М.С., Григшпун С.И., Дарманьян П.М. Заменник кормового протеину.-Київ: Урожай, 1975.- 49 с.

12. Вайстих Г.Я., Дарманьян П.М. Гранулирование кормов. - 2-е изд.перераб. и доп. - М.:Агропромиздат, 1988.- 143 с.

Статьи, тезисы

13. Дарманьян П.М. Влияние гранулирования на биологическую ценность крилевой муки //Изв.вузов.Пищ.технол.-1990.-№ 5.- С.38-42.

14. Дарманьян П.М. Механохимические превращения биополимеров клеточных стенок грубых кормов при гранулировании //Тез.докл. юбилейной науч.конф. ОТИШ. - Одесса, 1992. - С.196.

15. Дарманьян П.М. Физико-химические основы применения гемилцеллюлоз в качестве связующих и стабилизирующих агентов при гранулировании кормов //Тез.докл. межвуз.науч.-практ.конф. "Научно-технич. проблемы развития АПК". - Одесса, 1990.- С.220.

16. Дарманьян П.М. Азотистые добавки в комбикорма для жвачных животных на основе карбамида и грубых кормов //Инф.сб./ЦНИИТЭИ Минхлебопродуктов. Сер.: Науч.-техн.достижения и передовой опыт в отрасли хлебопродуктов. - 1990.- Вып. 9.- С.27-30.

17. Дарманьян П.М. Физико-химические аспекты теории гранулообразования кормов //Тез.докл.межвуз.юбилейной науч.конф.МТИШ "Науч.обеспечение хранения и переработки растительного сырья в пищевой пром-сти". ч.П.- М., 1991.- С.53-54.

18. Дарманьян П.М. Физико-химические методы "защиты" кормового белка //Тез.докл.межвуз.науч.-практ.конф."Социально-экономич. и науч.-технич. проблемы АПК". - Одесса, 1989.- С.222.

19. Дарманьян П.М. Применение гемилцеллюлоз при гранулировании комбикормов //Инф.сб. /ЦНИИТЭИ Минхлебопродуктов. Сер.:Науч.-техн. достижения, рекомендуемые для внедрения. - 1989.- С.13-16.

20. Дарманьян П.М. Капсулированные формы карбамида в кормах //В сб.:Интенсификация процессов и новые технологии переработки, хранения и транспортировки в АПК. - Киев, 1988.- С.154-161.
21. Дарманьян П.М. Химия и технология использования гемцеллюлоз при прессовании кормовых продуктов //Тез.докл. III Всес.конф. "Химия, биохимия и использование гемцеллюлоз".-Рига,1985.-С.42-43.
22. Дарманьян П.М., Дарманьян Е.Б. Исследование взаимодействия глюкуронооксиана с гидроксидом кальция //Там же.- С.37-38.
23. Дарманьян П.М., Кротенко Л.М. Изменение химического состава комбикормов, обогащенных жиром, при хранении в производственных условиях //Реф.сб. ДНИИТЭИ Минзага СССР. Сер.:Комбикорм.пром-сть. - 1976.- Вып.1.- С.4-6.
24. Дарманьян П.М., Дудкин М.С. К вопросу повышения водостойкости гранулированных комбикормов для рыб //Муком.-элеват. и комбикорм.пром-сть, 1976.- № 8.- С.27-28.
25. Дарманьян П.М., Дудкин М.С. Физические свойства жидких карбамидных препаратов //Комбикорм.пром-сть. -1977.-Вып.2.-С.11-15.
26. Дарманьян П.М., Кротенко Л.М. Зависимость свойств комбикормов от гранулирования и ввода жира //Муком.-элеват.и комбикорм.пром-сть. - 1977. - № 3.- С.28-29.
27. Дарманьян П.М., Дудкин М.С. Изменение белков и крахмала комбикорма при гранулировании //Изв.вузов. Пищ.технол. - 1978.- № 3.- С.57-60.
28. Дарманьян П.М., Дудкин М.С., Дарманьян Е.Б. Разработка технологии получения гранулированных отходов консервной промышленности для производства комбикормов//Тр.ВНИИКП.-1979.-Вып.15.-С.69-70.
29. Дарманьян П.М., Дудкин М.С., Дарманьян Е.Б. Приготовление и использование кормовых продуктов на основе отходов консервной промышленности //Тез.докл. Всес. конф. "Проблемы комплексной мех.и автоматиз.кормопроизводства, хранения, приготовления и раздачи кормов..." - Киев, 1981.- С.72.
30. Дарманьян П.М., Дудкин М.С., Дарманьян Е.Б. Использование отходов переработки винограда для производства азотнофосфорных концентратов //Пищ.пром-сть. - 1984.- № 2.- С.47-49.
31. Дарманьян П.М., Коваль Ю.Л., Паулина Я.Б. Изменение качества рассыпной и гранулированной крилевой муки при длительном хранении //Технология криля: Сб.науч.тр. ВНИРО. - М.,1988.- С.107-115.
32. Дарманьян П.М., Дарманьян Е.Б., Семенюк В.Ф. Переработка отходов первичного виноделия в кормовые продукты //Инф.сб./ АгрНИИТЭИП. Сер.:Рационализ. предложения и изобр., рекомендуемые для внедрения в пищевой пром-сти.- 1989.- Вып.3.- С.3-9.

33. Дарманьян П.М., Шерстобитов В.В., Пасько Т.В. Добавка для гранулирования //Комбикорм.пром-сть.-1991.- № 3.- С.35-36.
34. Дарманьян Е.Б., Дудкин М.С., Дарманьян П.М. Комплексное использование отходов переработки моркови //Инф.сб./ЦНИИТЭИ Пищепрома СССР. Сер.: Консерв., овощесуш. и пищевконц.пром-сть.-1977.- № 12.- С.3-7.
35. Дудкин М.С., Дарманьян П.М. Отходы промышленности как связующие вещества при гранулировании кормов //Науч. тр.УСХА.-1976.- Вып.191.- С.21-27.
36. Озолина С.А., Дарманьян П.М. Комплексное использование полисахаридов отходов переработки зерна проса и гречихи //Пищ.пром-сть.- 1977.- Вып.23.- С.40-41.
37. Коваль Ю.Л., Дарманьян П.М. Влияние гранулирования на физические и гигроскопические свойства крилевой муки //Технология криля: Сб.науч. тр. ВНИРО. - М., 1989.- С.4-11.
38. Дудкин М.С., Дарманьян П.М., Дарманьян Е.Б. Получение прессованных кормовых продуктов на основе отходов консервной промышленности //Изв.вузов. Пищ.технол.- 1978. - № 3.- С.57-60.
39. Дудкин М.С., Дарманьян П.М., Лукина Г.Д. Гемипеллюлозы как связующие компоненты в кормах //Тез.докл. II Всес.конф."Химия и использование гемипеллюлоз".- Одесса,1978.- С.37.
40. Коваль Ю.Л., Дарманьян П.М., Мрочков К.А. Физико-механические и гигроскопические свойства рассыпной и гранулированной муки из криля //Рыбное хоз-во.- 1987.- № 8.- С.75-77.
41. Коваль Ю.Л., Дарманьян П.М., Мрочков К.А. Технологический режим гранулирования кормовой крилевой муки //Технология криля: Сб.науч.тр. ВНИРО. - М., 1989.- С.118-127.
42. Дудкин М.С., Дарманьян Е.Б., Дарманьян П.М. Химические превращения компонентов в процессе обогащения отходов консервной промышленности азотом и фосфором //Изв.вузов. Пищ.технол.-1982.- № 2.- С.17-20.
43. Дудкин М.С., Капрельянц Л.В., Дарманьян П.М. Получение и химические особенности азот- и фосфорсодержащих концентратов на основе свекловичного жома//Изв.вузов.Пищ.технол.-1980.-№ 2.-С.33-34.
44. Производство гранулированного корма из отходов консервного производства-/Ф.И.Дымченко, П.М.Дарманьян, Е.Б.Дарманьян и др. //Пищ.пром-сть.- 1977.- № 3.- С.22-24.
45. Применение азотнофосфорных концентратов в производстве комбикормов /М.С.Дудкин, П.М.Дарманьян, Г.В.Татаркина и др. //Инф.сб. Сер.: Комбикорм.пром-сть.- 1980.- Вып.2.- С.15-18.
46. Физико-механические и гигроскопические свойства муки из

антарктической креветки /К.А.Мрочков, П.М.Дарманьян, Ю.Л.Коваль и др. /Рыбное хоз-во. - 1986.- № 10.- С.71-74.

47. Получение азотнофосфорных кормовых концентратов /М.С.Дудкин, П.М.Дарманьян, Л.В.Сердюк и др. //Муком.-элеват. и комбикорм.пром-сть. - 1980.- № 7.- С.45-46.

48. Производство гранулированной кормовой муки из крыля в условиях промыслового судна /Ю.Л.Коваль, Х.М.Бариев, П.М.Дарманьян и др.//ЭИ/ДНИИТЭИРХ. Сер.:Обработка рыбы и морепродуктов.- 1986.- Вып. I.- С.46-50.

49. Влияние азотнофосфорного концентрата, изготовленного из нетрадиционного сырья, на организм, продуктивность и качество продукции крупного рогатого скота /В.М.Ковбасенко, В.М.Гончаренко, П.М.Дарманьян и др.//В сб.:"Повышение качества продукции животноводства, Киев. - 1988.- С.42-44.

50. Využití hemiceluloz nepotravinář - ských rostlinných syrovin k zlepšení jakosti chleba / P.M.Darmanyan, D.V.Sorocan, J.B.Darmanyan, J.N.Jevtušenko //Mlunsko-pekárenský průmysl.- 1987.- N 5.- S.153-154.

Авторские свидетельства

51. А.с. 552065 СССР. Способ получения азотсодержащей кормовой добавки /М.С.Дудкин, П.М.Дарманьян, С.И.Гриншпун.-08.05.75, Б.И. № 12

52. А.с. 674739 СССР. Жиросодержащая добавка для гранулированных кормов /П.М.Дарманьян. - 25.07.79., Б.И. № 27.

53. А.с. 1250240 СССР. Способ капсулирования карбамида /П.М.Дарманьян, Е.Б.Дарманьян, М.С.Дудкин. - 15.08.86., Б.И. № 30.

54. А.с. 1429362 СССР. Способ приготовления гранулированного корма /Ю.Л.Коваль, П.М.Дарманьян и др. - 22.04.86., Б.И. № 37.

55. А.с. 1528425 СССР. Способ приготовления корма /П.М.Дарманьян, Е.Б.Дарманьян. - 02.09.87. 15.12.89., Б.И. № 46.

56. А.с. 1565469 СССР. Способ получения кормовой эмульсии /П.М.Дарманьян, И.Н.Кокул. - 23.05.90., Б.И. № 19.

57. А.с. 1615913 СССР. Способ приготовления корма для жвачных животных /П.М.Дарманьян. - 03.05.89., Б.И. № 49.

58. А.с. 1644879 СССР. Способ приготовления гранулированного корма /П.М.Дарманьян, В.В.Шерстобитов и др.-30.04.91., Б.И. № 16.

59. А.с. 1743537 СССР. Способ приготовления премикса /П.М.Дарманьян. - 30.06.92., Б.И. № 24.