

DOI

УДК 62-664.263

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОГАЗА ИЗ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ С ВЫСОКОЙ БИОДОСТУПНОСТЬЮ, АКТИВИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПАРОВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ

Д.Б. Просвирников, Б.Г. Зиганшин, Л.И. Гизатуллина, И.Х. Гайфуллин

**Реферат.** Исследования проводили с целью получения новых данных по эффективному метаногенезу при сбраживании активированного паровзрывной обработкой лигноцеллюлозного сырья. В качестве сырья использовали растительные сельскохозяйственные отходы – солому пшеницы и шелуху полбы. Активацию предварительно измельченного и увлажненного (в среде «уксусная кислота-вода» при соотношении 1:19) до 130...140 % сырья проводили на установке для паровзрывного гидролиза при температуре 160, 190 и 220 °С в течение 5 минут. После анализа компонентного состава исходного и активированного сырья по стандартным методам, образцы подвергали микробиологической обработке в присутствии ферментного препарата SUKAZUM ZH-1002 (Шаньдун, Китай) в виде порошка. Условия метанового брожения: концентрация субстрата 166 г/л, гидромодуль 1:6, расход ферментного препарата – 0,05 г/г субстрата, pH 6,5...7,5, температура 32...35 °С, без перемешивания и без доступа кислорода, продолжительность – 46 сут. Количество получаемого газа определяли объемным методом каждые сутки, а также нарастающим итогом. Содержание CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> определяли на газоанализаторе ГАММА-100, теплоту сгорания – на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 823e. Паровзрывная активация сельскохозяйственных растительных отходов увеличивает биодоступность сырья, что позволяет сгенерировать на активированном субстрате в 1,4...1,8 раз больше биогаза, по сравнению с образцами без обработки. Оптимальной температурой паровзрывной обработки соломы пшеницы и шелухи полбы можно считать 190 и 160 °С, продолжительность метанового брожения – 44 и 40 сут. соответственно. При этих параметрах достигается максимальный выход биогаза 137,3 и 141,7 мл на 1 г субстрата с содержанием метана 56 и 54 об. %. Калорийность биогаза составляет 6692 и 6214 ккал/м<sup>3</sup> соответственно.

**Ключевые слова:** биогаз, биометан, паровзрывная активация, метаногенез, солома, шелуха полбы, сельскохозяйственные отходы, технология.

**Введение.** Всё большее внимание в мире уделяется использованию биоотходов для производства биогаза путем анаэробного сбраживания [1, 2, 3]. Актуальность развития этой технологии не подлежит сомнению, так как потребление энергии к 2030 г. возрастет на 60 %, что потребует увеличения производства различных видов энергоносителей. Объемы выхода биоотходов в сельском хозяйстве РФ составляют 250 млн т, из которых 150 млн т приходится на животноводство и птицеводство, а 100 млн т на растениеводство. Если весь их объем перерабатывать в когенерационных установках, это позволит на четверть обеспечить суммарные потребности экономики в электроэнергии, на 15 % – в тепловой энергии, на 14 % – в природном газе или же полностью обеспечить сельские районы газом и тепловой энергией [4].

Для достижения максимальной интенсивности сбраживания биоотходов в реакторе с получением биогаза необходимо создать наиболее благоприятные условия для групп микроорганизмов, соответствующих каждому из этапов сбраживания, в том числе на стадии их подготовки к загрузке в реактор. Растительные субстраты в исходном виде довольно сложно подвергаются метановому брожению в силу своей физико-химической структуры. Так, основными компонентами растительного сырья, участвующими в четырехстадийном метановом брожении (гидролиз, ацидогенез, ацетогенез, метаногенез) в присутствии анаэробных микроорганизмов, выступают углеводы (легко- и трудногидролизуемые

полисахариды – гемицеллюлозы и целлюлоза), белки (растительные протеины) и жиры (масла). Содержание целлюлозы в растительном сырье как правило выше, чем легкогидролизуемых полисахаридов, что может обуславливать наибольшие затраты по времени в процессах синтеза биогаза [5]. Лигнин, присутствующий в растениях, существенно затрудняет ферментализ. Для решения этой проблемы в ферментные комплексы могут быть введены специальные бактерии, вырабатывающие ферменты для деструкции лигнина. Поэтому растительные сельскохозяйственные отходы целесообразно структурно и химически изменять с целью повышения интенсивности микробиологической обработки. К методам модификации растительных лигноцеллюлозных материалов относится паровзрывная обработка [6, 7].

Она позволяет существенно интенсифицировать дальнейшую обработку, как химическую, так и микробиологическую [8, 9]. Следует отметить, что в процессе паровзрывной обработки в диапазоне температур 150...185 °С в результате отрыва ацетильных групп ксиланов и маннанов образуется существенное количество летучих жирных кислот – муравьиной, уксусной, пропионовой [10, 11], которые также относятся к потенциальным вторичным субстратам метанового цикла. Также важную роль играет то обстоятельство, что при температуре выше 190 °С деструкции подвергаются образованные сахара – наблюдаются стадии распада до простых веществ, а также фурфурола [12].

Такие продукты будут, очевидно, негативно сказываться на жизнедеятельности бактерий, что необходимо учитывать при выборе температурного диапазона паровзрывной обработки.

Цель исследований заключается в разработке теоретических основ микробиологической конверсии, активированных методом паровзрывной обработки недревесных лигноцеллюлозных материалов в биометан и получении новых данных по эффективному метаногенезу при сбраживании активированного паровзрывной обработкой лигноцеллюлозного сырья.

**Условия, материалы и методы.** В качестве сырья использовали растительные сельскохозяйственные отходы – солому пшеницы и шелуху полбы. Предварительно шелуху полбы измельчали на молотковой дробилке до размера частиц, проходящих через сито с ячейками 1,2 мм, с начальной абсолютной влажностью 27...34 %. Солому пшеницы, собранную в августе–сентябре, измельчали на соломорезке до размеров 5...7 мм. Паровзрывную активацию сырья проводили на ранее разработанной установке [13], при температуре насыщенного водяного пара 160, 190 и 220 °С под давлением соответственно 0,6, 1,3 и 1,9 МПа в течение 5 минут. Для ускорения гидролиза гемицеллюлоз при паровзрывной обработке, сырье предварительно увлажняли до влажности 130...140 % в среде уксусной кислота-вода при соотношении 1:19 (5 % раствор). Полученные образцы сначала подвергали компонентному анализу, затем микробиологической обработке ферментным комплексом метаногенных бактерий в лаборатории.

Содержание целлюлозы в исходном и активированном паровзрывной обработкой лигноцеллюлозном сырье определяли хлоритным методом, лигнина – сернокислотным методом, гемицеллюлозы – по методу Макэна-Шоорля, азота и сырого протеина – по ГОСТ 13496.4-2019, сырого жира – по ГОСТ 32905-2014.

Микробиологическую обработку активированных образцов осуществляли в лаборатории при следующих условиях. Ферментный препарат – SUKAZYM ZH-1002 (Шаньдун, Китай) в виде порошка, включающий комплекс целлюлолитических, амилолитических, протеолитических, метаногенных и других бактерий,

в совокупности обеспечивающих 3 стадии ферментации и образования биогаза, разводили с дистиллированной водой до концентрации 8,3 г/л. В полученный раствор помещали высушенные до воздушно сухого состояния образцы лигноцеллюлозного субстрата до концентрации 166 г/л, гидромодуль 1:6. Расход ферментного препарата – 0,05 г/г субстрата, рН выдерживали на уровне 6,5...7,5, температура – 32...35 °С, без перемешивания и доступа кислорода. Продолжительность – 46 сут. Количество образующегося газа определяли объемным методом каждые сутки, а также нарастающим итогом. Пробы газа отбирали по окончании метаногенеза, при максимальном кумулятивном выходе и анализировали на содержание CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> (по 3 параллельных измерения) на газоанализаторе ГАММА-100. Эксперимент считали законченным, когда ежедневный выход газа составлял менее 1 % от общего выхода в течение 3 дней. Пробы газа с максимальным выходом метана отбирали количественно с целью определения теплоты сгорания на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 823е.

**Результаты и обсуждение.** Наибольшее изменение (деструкция) как в соломе пшеницы, так и шелухе полбы, претерпевают гемицеллюлозы – их содержание снизилось с 30,6 % абсолютно сухого вещества (а.с.в.) до 2,6 % в соломе (рис. 1) и с 33,6 % до 0,5 % в шелухе (рис. 2).

Исходный состав шелухи характеризуется большим, по сравнению с соломой, содержанием гемицеллюлоз, что, вероятно, обусловлено наличием в ней крахмалистых полисахаридов, поскольку шелуха отделяется от зерен полбы, насыщенных крахмалом. Увеличение температуры паровзрывной обработки до 220 °С способствовало существенной деструкции легкогидролизуемых пентозанов, составляющих основу гемицеллюлоз и крахмалистых полисахаридов.

Очевидно, при отсутствии стадии промывки активированного материала, продукты деструкции этих полисахаридов – пентозы в присутствии кислотогенных анаэробных микроорганизмов, входящих в состав ферментного комплекса будут участвовать в образовании побочных продуктов ацидогенеза – сложных спиртов и карбоновых кислот.

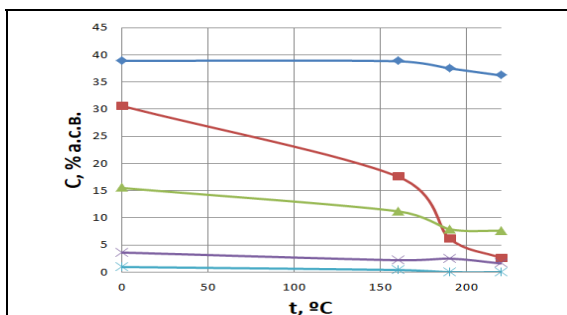


Рис. 1 – Изменение компонентного состава соломы пшеницы в зависимости от температуры паровзрывной обработки.

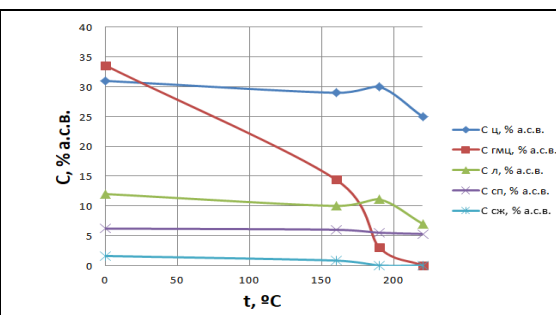


Рис. 2 – Изменение компонентного состава шелухи полбы в зависимости от температуры паровзрывной обработки.

Целлюлоза в условиях паровзрывной обработки остается относительно термостабильной, на что указывает ее незначительное количественное снижение в соломе пшеницы с 38,9 до 36,2 % а.с.в. Небольшое снижение концентрации целлюлозы в растительном сырье по мере увеличения температуры обработки свидетельствует о гидролитической деструкции ее аморфной части до гексозных сахаров, причем кристаллическая часть остается практически без изменений. Аналогичное снижение наблюдается и в случае с шелухой полбы. Факт деструкции аморфной части целлюлозы позволяет рассчитывать на существенную интенсификацию ферментативного гидролиза целлюлазными комплексами, участвующими в первой стадии метаногенеза, производительность которой будет зависеть от доступности целлюлозных пучков.

Лигнин клеточных стенок соломы пшеницы, особенно его нестабильные формы, также подвергается гидролитической деструкции в диапазоне температур 160...190 °С. В шелухе полбы наблюдали незначительное увеличение его содержания. Поскольку лигнин относится к полимерам сложного неупорядоченного строения, его легкодеструктурируемые формы подвергаются гидролизу до низкомолекулярных фрагментов, которые могут вступать в реакцию поликонденсации между собой, а также с продуктами гидролиза полисахаридов, что способствует образованию новых форм лигнина и лигносахаров [14]. Это наблюдается при более высоких температурах паровзрывной обработки. Такие продукты поликонденсации существенно затрудняют проникновение реагентов, ферментов в клеточную стенку, поскольку они нерастворимы [15] и неспособны к дальнейшему гидролизу.

Изучение содержания в сырье растительных протеинов и жиров представляет интерес,

поскольку аминокислоты и жирные кислоты, образующиеся на стадии гидролиза, участвуют в цикле метаногенеза на стадиях ацетогенеза и ацидогенеза в присутствии ацетогенных бактерий, и в качестве вторичного субстрата служат источником углекислого газа, водорода, метиламинов, как в автотрофном варианте образования метана, так и в метилотрофном [16]. Содержание сырого протеина в исходной шелухе составляло 6,2 % а.с.в., что почти в 2 раза больше, чем в соломе (см. рис. 1, 2). Изменение величины этого показателя в обоих случаях не существенно зависело от температуры паровзрывной обработки, то есть общий азот оставался в активированном сырье. Содержание жиров по мере повышения температуры обработки существенно падало, что связано с их термодеструкцией до жирных кислот, а при температурах выше 190 °С жиры совсем не обнаруживали. Очевидно, это связано с активацией реакций пиролиза жиров до простых соединений [17].

Таким образом, развернутый химический состав активированных паровзрывной обработкой растительных материалов позволяет судить о ходе изменений во время этого процесса. Получаемые субстраты, направляющиеся на начальную стадию метанового брожения, очевидно, будут по-разному проявлять себя в процессе разложения и образования биогаза. Для всех образцов соломы, в том числе контрольного, не подвергнутого паровзрывной обработке (рис. 3), активный выход биогаза начинался на 2...5 сутки.

Продолжительность лаг-фазы составляла 1...2 суток, причем для образцов, активированных при 190 и 220 °С, выход биогаза фиксировали на 1 сутки – 7 и 2 мл/сут соответственно. Раньше всех максимум суточного выхода биогаза отмечен в образцах, полученных при температуре предварительной обработки 190 °С (11...13 сутки).

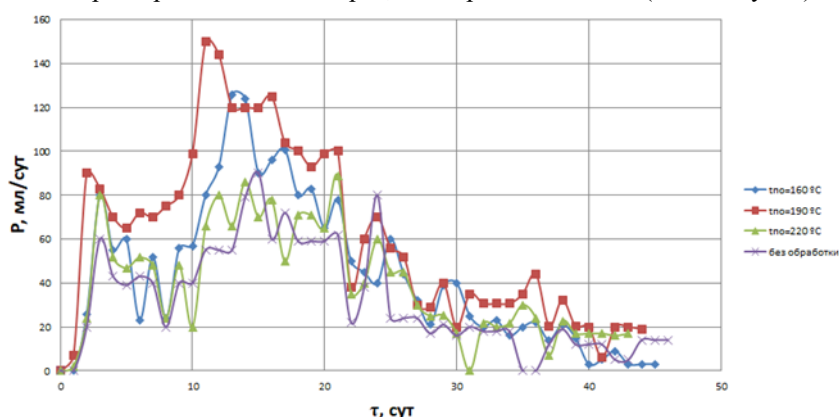


Рис. 3 – Суточный выход биогаза при обработке соломы, предварительно активированной при различных температурах паровзрывной обработки

Увеличение температуры до 220 °С привело к значительному смещению времени максимального выхода биогаза до 21 суток (89 мл/сут.), причем у образца без обработки он отмечен на 15 сутки (90 мл/сут). Поскольку

максимальный выход наблюдали в экспоненциальной фазе, в которой микроорганизмы потребляют наибольшее количество питательных веществ, можно сделать заключение о повышенной доступности субстрата.

Увеличение температуры паровзрывной обработки до 190 °С позволяет существенно увеличить удельную поверхность субстрата, что сильно повышает его реакционную способность. Это позволяет ферментам быстрее проникать в клеточную стенку. Кроме того, химические изменения, протекающие в этом температурном диапазоне способствуют обогащению субстрата питательными веществами, что сказывается на росте бактериальной массы и активизации ее жизнедеятельности. Высокая температура обработки также способствовала увеличению удельной поверхности субстрата вследствие «взрывного» разволокнения, однако в качестве лимитирующего условия в процессе метаногенеза в этом варианте, вероятно, выступил химический состав субстрата. Его неблагоприятное влияние на жизнедеятельность микроорганизмов может быть обусловлено увеличением количества конденсированного нерастворимого лигнина, продуктов деградации сахаров и др. Размеры максимального суточного выхода биогаза также свидетельствовали об интенсификации метаногенеза при повышении биодоступности субстратов. Так, наибольшая величина этого показателя отмечена в образце, активированном

при 190 °С – 150 мл/сут (уже на 11 сутки) против 90 мл/сут (на 15 сутки) у необработанного субстрата. Более высокие содержания первичных продуктов распада полисахаридов гемицеллюлоз, летучих жирных кислот, низкомолекулярных фракций лигнина вместе с высокой удельной поверхностью частиц существенно ускоряют ферментализ оставшейся части органического субстрата и, как следствие, запуск цепочки метаногенеза.

После наступления пика происходило закономерное снижение суточного выхода биогаза для всех образцов, однако для каждого из них можно отметить свои особенности, например, время окончания процесса метаногенеза. Для образцов, активированных при температуре 160, 190, 220 °С оно составляло 43, 42, 39 суток соответственно. Повышение температуры активации способствовало сокращению продолжительности биообработки.

При пересчете суточного выхода биогаза нарастающим итогом (кумулятивный выход) видно, что паровзрывная активация соломы при температуре 190 °С позволяет сгенерировать 137,3 мл/г биогаза на 43...44 сутки метаногенеза, что в 1,8 раз выше, по сравнению с образцом без обработки (рис. 4).

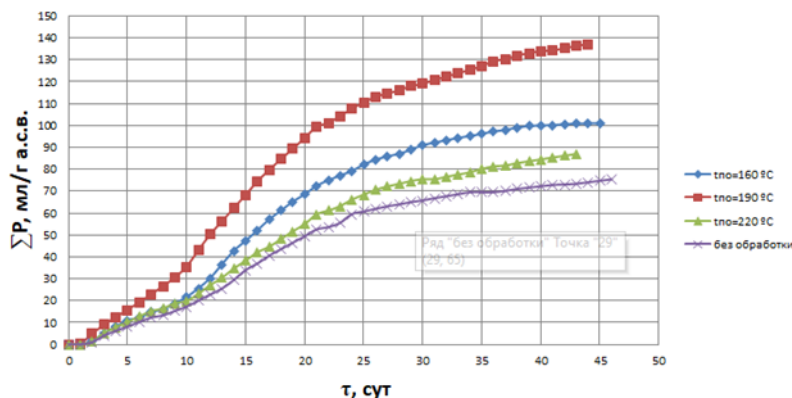


Рис. 4 – Кумулятивный выход биогаза (мл/г) при обработке соломы, предварительно активированной при различных температурах паровзрывной обработки

Активация при 160 °С позволяет интенсифицировать метаногенез в 1,35 раза, а при 220 °С – в 1,16 раза. Время окончания процесса метаногенеза при этом для всех образцов приблизительно одинаково и составляет 43...46 сут, что, вероятно, свидетельствует, о равной скорости биодеструкции целлюлозной фракции субстратов.

В случае с шелухой полбы (рис. 5) общая закономерность динамики выхода биогаза сопоставима с соломой, только максимумы выходов смещены левее, в область 9...12 суток и сам процесс метаногенеза прекращается на 36...42 сутки, то есть раньше, чем при использовании соломы.

При этом наибольший суточный выход продуктов отмечен у образца, активированного при 160 °С (166 мл/сут). В варианте с активацией шелухи полбы при 220 °С отмечен крайне низкий максимальный выход

(85 мл/сут), что почти на 25 % ниже, чем при использовании необработанного субстрата. Очевидно, исходный состав шелухи полбы, представленный главным образом гемицеллюлозами (до 33,6 %), претерпевает значительные химические изменения в части деструкции ксиланов.

При температуре более 210 °С пентозы, образованные при гидролизе во время паровой обработки, образуют фурфурол, негативно влияющий на жизнедеятельность микроорганизмов в субстрате, что может быть причиной их низкой продуктивности. Температура паровзрывной обработки 160 °С, напротив, позволяет получать из легкогидролизуемой фракции шелухи полбы наибольшее количество питательных веществ без их дальнейшей деструкции, причём этому также способствует более низкое содержание целлюлозы в исходном сырье (до 31 %). Несмотря на то, что более

низкая температура паровзрывной обработки не способствует сильному увеличению удельной поверхности частицы после «взрыва», увеличение биодоступности, обеспеченное

изменением химического составом, как показывают результаты исследований, позволяет достичь высокого эффекта при биообработке таких субстратов.

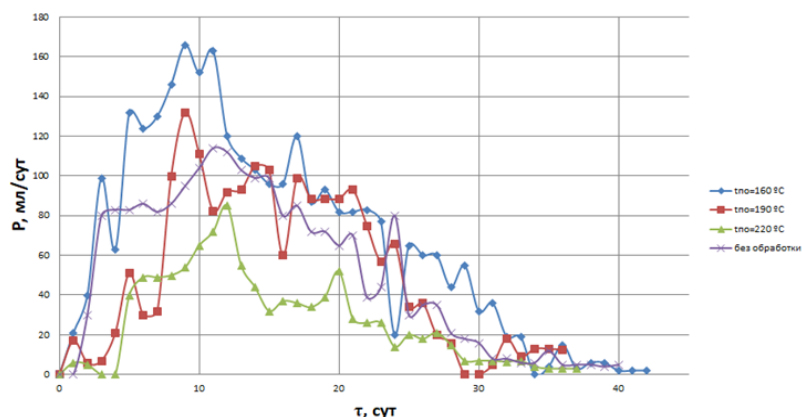


Рис 5 – Суточный выход биогаза при обработке шелухи полбы, предварительно активированной при различных температурах паровзрывной обработки

Анализ кумулятивного выхода биогаза при сбраживании активированных субстратов показал (рис. 6), что активация шелухи полбы при 160 °С позволяет получить с 1 г субстрата 141,7 мл биогаза. При этом максимальное накопление продукта достигается на 42 сутки.

Это позволяет получить почти в 1,4 раза больше биогаза, по сравнению с необработанным субстратом.

Дальнейшее повышение температуры паровзрывной обработки приводит к снижению кумулятивного выхода продукта.

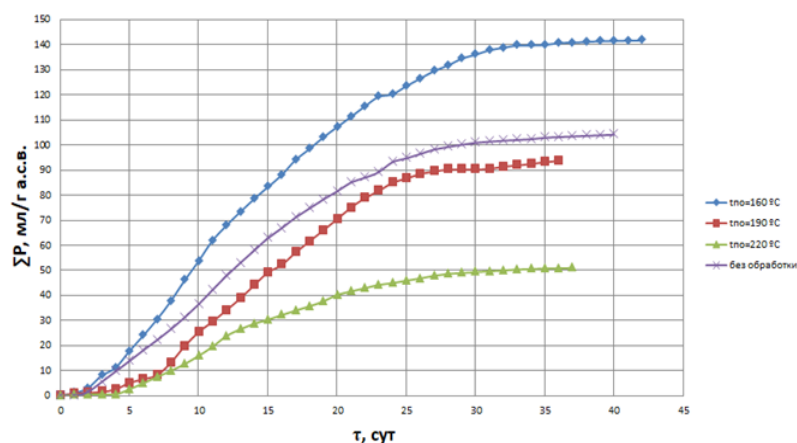


Рис. 6 – Кумулятивный выход биогаза (мл/г) при обработке шелухи полбы, предварительно активированной при различных температурах паровзрывной обработки

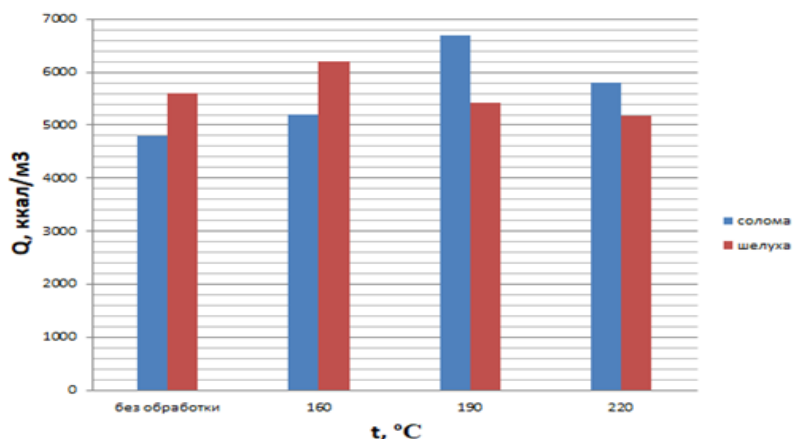


Рис. 7 – Калорийность биогаза соломы и шелухи полбы в зависимости от температуры паровзрывной активации растительного сырья

Наибольшая энергоёмкость (6692 ккал/м<sup>3</sup>) наблюдается у биогаза из соломы, активированной при температуре 190 °С, что очевидно связано с более высокой долей метана. Такие результаты схожи как для соломы, так и

для шелухи полбы. В варианте с шелухой самая высокая калорийность газа (6214 ккал/м<sup>3</sup>) наблюдается у образцов, активированных при 160 °С, однако она на 7,1 % ниже, чем у соломы (рис. 7).

Таблица – Состав биогаза, полученного при сбраживании субстратов, активированных паровзрывной обработкой

τ, сут	Солома (t <sub>но</sub> =190 °С) CO <sub>2</sub> , об. %	Солома (t <sub>но</sub> =190 °С) CH <sub>4</sub> , об. %	Шелуха (t <sub>но</sub> =160 °С) CO <sub>2</sub> , об. %	Шелуха (t <sub>но</sub> =160 °С) CH <sub>4</sub> , об. %
5	51	33	45	42
10	46	40	47	48
20	42	48	40	52
30	40	53	38	51
40	41	55	38	54
44	35	56	39	52

Состав биогаза, а, следовательно, и его калорийность меняется с течением времени (см. табл.). Для соломы, активированной при 190 °С, максимальный выход метана наблюдали на 44 сутки (в конце процесса метаногенеза), он составил 56 об. %, для шелухи полбы наибольшая величина этого показателя отмечена при 160 °С на 40 сутки – 54 об. %.

Для определения оптимальных условий метанового брожения активированных субстратов был выявлен наибольший суммарный выход биогаза при наибольшем содержании метана в его составе. Так, при гидромодуле 1:6, расходе ферментного препарата – 0,05 г/г субстрата, рН 6,5...7,5, температуре 32...35 °С оптимальной температурой паровзрывной обработки соломы будет 190 °С с продолжительностью метанового брожения составит 44 сут. При этих параметрах максимальный выход биогаза достигает 37,3 мл на 1 г субстрата с содержанием метана 56 об. %. Калорийность биогаза составляет 6692 ккал/м<sup>3</sup>. Для шелухи полбы оптимальной температурой паровзрывной обработки можно считать 160 °С, при этом продолжительность метанового брожения составит 40 сут. При таких

параметрах максимальный выход биогаза из активированной шелухи составит 141,7 мл на 1 г субстрата с содержанием метана 54 об. % и калорийностью 6214 ккал/м<sup>3</sup>.

**Выводы.** Активация лигноцеллюлозного материала паровзрывным методом повышает эффективность процессов ферментации и биохимической переработки субстратов в биогаз. Паровзрывная активация сельскохозяйственных растительных отходов увеличивает биодоступность сырья, что позволяет сгенерировать на активированном субстрате в 1,4...1,8 раз больше биогаза, чем из образцов без обработки. Одновременно происходит повышение калорийности и энергоёмкости биогаза. Очевидно, что аналогичная тенденция будет наблюдаться и для других типов растительного сырья, однако количественные значения энергии сгорания биогаза будут напрямую зависеть от содержания в исходном сырье лигнина и гемицеллюлоз, которые затрудняют работу ферментов.

**Сведения об источнике финансирования.** Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента Российской Федерации СП-332.2021.1.

#### Литература

1. Топаж А. Г. и др. Исследование математической модели производства биогаза из растительного сырья // Известия Алтайского государственного университета. – 2018. – № 1 (99). – С. 127-131.
2. Расчет теплового баланса и обоснование параметров малогабаритной биогазовой установки с мезофильным сбраживанием субстрата / Б. Г. Зиганшин, И. Х. Гайфуллин, А. И. Рудаков, И. И. Кашапов // Вестник Казанского государственного аграрного университета. – 2016. – Т. 11. – № 3(41). – С. 63-67. – DOI 10.12737/22678. – EDN XQPYGZ.
3. Baetge S., Kaltschmitt M. Rice straw and rice husks as energy sources—comparison of direct combustion and biogas production // Biomass Conversion and Biorefinery. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 719-737.
4. Matin H. H. A. Biogas production from rice husk waste by using solid state anaerobic digestion (SSAD) method // E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2018. – Т. 31. – С. 02007.
5. Haider S. Z. et al. Investigating the effect of temperature gradient on biogas production from pretreated maize straw and rice husk using multistage anaerobic bioreactor // Pakistan Journal of Agricultural Sciences. – 2021. – Т. 58. – № 4.
6. Sarker T. R. et al. Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis // Chemosphere. – 2021. – Т. 284. – С. 131372.
7. Duran-Cruz V., Hernández S., Ortíz I. Evaluation of steam explosion pretreatment and enzymatic hydrolysis conditions for agave bagasse in biomethane production // BioEnergy Research. – 2021. – Т. 14. – № 4. – С. 1328-1337.
8. Просвириков Д. В., Тунцев Д. В., Зиганшин Б. Г. Технология и оборудование переработки активированных сельскохозяйственных растительных отходов в биоэтанол // Вестник Казанского ГАУ №. – 2021. – Т. 4. – С. 64.
9. Влияние препарата Мефосфон на эффективность процесса получения биогаза и утилизации углеродсодержащих отходов / И. Х. Гайфуллин, З. М. Халиуллина, Б. Г. Зиганшин [и др.] // Вестник Казанского

государственного аграрного университета. – 2021. – Т. 16. – № 3(63). – С. 19-26. – DOI 10.12737/2073-0462-2021-19-26. – EDN DVAHRQ.

10. Tuntsev D. V., Prosvirnikov D. B., Kozlov R. R. Physical and chemical properties of activated lignocellulose and its areas of application //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2018. – Т. 284. – С. 779-784.

11. Prosvirnikov D. B., Safin R. R., Kozlov R. R. Evaluation of the influence of the conditions of catalytic continuous steam explosive activation of wood on the physical and operational properties of wooded composite materials based on activated fibers //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. – Т. 887. – С. 129-137.

12. Efanov M. V., Kon'shin V. V., Sinitsyn A. A. Production of composite materials from peat and wood by explosive autohydrolysis //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – Т. 92. – №. 1. – С. 45-49.

13. Lyu Z. et al. Methanogenesis //Current Biology. – 2018. – Т. 28. – №. 13. – С. R727-R732.

14. Использование удобрений из куриного помета для выращивания органической продукции / А. С. Ганиев, Ф. С. Сибгатуллин, Б. Г. Зиганшин [и др.] // Вестник Казанского государственного аграрного университета. – 2022. – Т. 17. – № 1(65). – С. 9-14. – DOI 10.12737/2073-0462-2022-9-14. – EDN BAGTXU.

15. Ntimani R. N., Farzad S., Görgens J. F. Furfural production from sugarcane bagasse along with co-production of ethanol from furfural residues //Biomass Conversion and Biorefinery. – 2022. – Т. 12. – №. 11. – С. 5257-5267.

16. Houfani A. A. et al. Insights from enzymatic degradation of cellulose and hemicellulose to fermentable sugars—a review //Biomass and Bioenergy. – 2020. – Т. 134. – С. 105481.

17. Shao Z. et al. Modification of the aspen lignin structure during integrated fractionation process of autohydrolysis and formic acid delignification //International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – Т. 165. – С. 1727-1737.

18. Moreira R. et al. New insights in the fractionation of Pinus pinaster wood: Sequential autohydrolysis, soda ethanol organosolv and acidic precipitation //Industrial crops and products. – 2020. – Т. 152. – С. 112499.

19. Xiao L., Lichtfouse E., Kumar P. S. Advantage of conductive materials on interspecies electron transfer-independent acetoclastic methanogenesis: A critical review //Fuel. – 2021. – Т. 305. – С. 121577.

20. Юдина Н. В., Савельева А. В., Меленевский В. Н. Характеристика органического вещества гуминовых кислот методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии //Химия твердого топлива. – 2018. – №. 2. – С. 62-66.

21. Актуальность применения биогазовых установок в России и за рубежом / Б. Г. Зиганшин, И. И. Кашапов, И. Х. Гайфуллин [и др.] // Вестник Казанского государственного аграрного университета. – 2017. – Т. 12. – № 2(44). – С. 71-74. – DOI 10.12737/article\_59ad07085075f5.79036838. – EDN TBCVLN.

#### Сведения об авторах:

Просвирников Дмитрий Богданович – доктор технических наук, профессор кафедры переработки древесных материалов; e-mail: prosvirnikov\_dmi@mail.ru

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань, Россия

Зиганшин Булат Гусманович – доктор технических наук, профессор РАН, проректор по научной работе и цифровой трансформации; e-mail: zigan66@mail.ru

Казанский государственный аграрный университет, г. Казань, Россия

Гизатуллина Лилия Ирековна – аспирант; e-mail: prosvirnikov\_dmi@mail.ru

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

Гайфуллин Ильнур Хамзович, кандидат технических наук, ст. преподаватель кафедры машин и оборудования в агробизнесе, ilnur-gai@yandex.ru

Казанский государственный аграрный университет, г. Казань, Россия.

#### TECHNOLOGY FOR OBTAINING BIOGAS FROM AGRICULTURAL PLANT WASTE WITH HIGH BIOAVAILABILITY ACTIVATED BY THE METHOD OF STEAM EXPLOSIVE TREATMENT

D.B. Prosvirnikov, B. G. Ziganshin, L. I. Gizatullina, I. Kh. Gayfullin

**Abstract.** The purpose of a comprehensive scientific study is to obtain new data on effective methanogenesis during the fermentation of lignocellulosic raw materials activated by steam explosive treatment. As a raw material in the study, vegetable agricultural waste was used - wheat straw and spelt husks (Kukmorsky district of the Republic of Tatarstan, the period August - September 2022). Activation of pre-crushed and moistened (in acetic acid-water medium in a mass ratio of 1:19 (5 % solution)) up to 130-140 % of the raw material was carried out on a steam-explosive hydrolysis unit at a temperature of 160, 190 and 220 °C for 5 minutes. After analyzing the component composition of the initial and activated raw materials according to standard methods, the samples were subjected to microbiological treatment in the presence of the enzyme preparation SUKAZYM Zh-1002 (Shandong, China) in the form of a powder. Conditions for methane fermentation: substrate concentration 166 g/l, hydromodulus 1:6, enzyme preparation consumption - 0.05 g/g substrate, pH 6.5-7.5, temperature 32-35 °C, without stirring and without oxygen access, duration - 46 days. The amount of gas produced was determined by the volumetric method every day, as well as on an accrual basis. The gas samples were analyzed for the content of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> on a GAMMA-100 gas analyzer; the heat of combustion was analyzed on a DSC 823e differential scanning calorimeter. It has been shown that steam-explosive activation of agricultural plant waste increases the bioavailability of raw materials, which makes it possible to generate 1.4-1.8 times more biogas on the activated substrate compared to samples without treatment. The optimal temperature for steam-explosion treatment of straw / spelled husk is 190/160 °C, and the duration of methane fermentation is 44/40 days. With these parameters, the maximum biogas yield is 137.3/141.7 ml per 1 g of substrate with a methane content of 56/54 vol. %. The calorific value of biogas is 6692/6214 kcal/m<sup>3</sup>.

**Key words:** biogas, biomethane, steam explosion activation, methanogenesis, straw, spelled husk, agricultural waste, technology.

#### References

1. Topazh AG. [Study of a mathematical model for the production of biogas and vegetable raw materials]. Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta. 2018; 1 (99). 127-131 p.

2. Ziganshin BG, Gayfullin IKh, Rudakov AI, Kashapov I. I. [Calculation of the heat balance and justification of the parameters of a small-sized biogas plant with mesophilic substrate fermentation]. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2016; Vol.11. 3(41). 63-67 p. – DOI 10.12737/22678. – EDN XQPYGZ.
3. Baetge S, Kaltschmitt M. Rice straw and rice husks as energy sources - comparison of direct combustion and biogas production. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2018; Vol.8. 3. 719-737 p.
4. Matin HHA. Biogas production from rice husk waste by using solid state anaerobic digestion (SSAD) method. *E3S Web of Conferences*. EDP Sciences. 2018; Vol.31. 02007 p.
5. Haider SZ. Investigating the effect of temperature gradient on biogas production from pretreated maize straw and rice husk using multistage anaerobic bioreactor. *Pakistan Journal of Agricultural Sciences*. 2021; Vol.58. 4.
6. Sarker TR. Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis. *Chemosphere*. 2021; Vol.284. 131372 p.
7. Duran-Cruz V, Hernández S, Ortiz I. Evaluation of steam explosion pretreatment and enzymatic hydrolysis conditions for agave bagasse in biomethane production. *BioEnergy research*. 2021; Vol.14. 4. 1328-1337 p.
8. Prosvirnikov DB, Tuntsev DV, Ziganshin BG. [Technology and equipment for processing activated agricultural plant waste into bioethanol]. *Vestnik Kazanskogo GAU*. 2021; Vol.4. 64 p.
9. Gayfullin IKh, Khaliullina ZM, Ziganshin BG. [Influence of Mephosphon on the efficiency of the process of obtaining biogas and utilization of carbon-containing wastes]. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2021; Vol.16. 3(63). 19-26 p. – DOI 10.12737/2073-0462-2021-19-26. – EDN DVAHRQ.
10. Tuntsev DV, Prosvirnikov DB, Kozlov RR. Physical and chemical properties of activated lignocellulose and its areas of application. Solid state phenomena. *Trans Tech Publications Ltd*. 2018; Vol.284. 779-784 p.
11. Prosvirnikov DB, Safin RR, Kozlov RR. Evaluation of the influence of the conditions of catalytic continuous steam explosive activation of wood on the physical and operational properties of wooded composite materials based on activated fibers. *Key engineering materials*. *Trans Tech Publications Ltd*. 2021; Vol.887. 129-137 p.
12. Efanov MV, Kon'shin VV, Sinitsyn AA. Production of composite materials from peat and wood by explosive autohydrolysis. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019; Vol.92. 1. 45-49 p.
13. Lyu Z. Methanogenesis. *Current Biology*. 2018; Vol.28. 13. R727-R732.
14. Ganiev AS, Sibagatullin FS, Ziganshin BG. [The use of fertilizers from chicken manure for growing organic products]. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2022; Vol.17. 1(65). 9-14 p. – DOI 10.12737/2073-0462-2022-9-14. – EDN BAGTXU.
15. Ntimbani RN, Farzad S, Görgens JF. Furfural production from sugarcane bagasse along with co-production of ethanol from furfural residues. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2022; Vol.12. 11. 5257-5267 p.
16. Houfani AA. Insights from enzymatic degradation of cellulose and hemicellulose to fermentable sugars – review. *Biomass and Bioenergy*. 2020; Vol.134. 105481 p.
17. Shao Z. Modification of the aspen lignin structure during integrated fractionation process of autohydrolysis and formic acid delignification. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020; Vol.165. 1727-1737 p.
18. Moreira R. New insights in the fractionation of Pinus pinaster wood: Sequential autohydrolysis, soda ethanol organosolv and acidic precipitation. *Industrial crops and products*. 2020; Vol.152. 112499 p.
19. Xiao L, Lichtfouse E, Kumar PS. Advantage of conductive materials on interspecies electron transfer-independent acetoclastic methanogenesis: a critical review. *Fuel*. 2021;. Vol.305. 121577 p.
20. Yudina NV, Savel'eva AV, Melenevskiy VN. [Characterization of the organic matter of humic acids by pyrolytic gas chromatography-mass spectrometry]. *Khimiya tverdogo topliva*. 2018; 2. 62-66 p.
21. Ziganshin BG, Kashapov II, Gayfullin IKh. [The relevance of the use of biogas plants in Russia and abroad]. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2017; Vol.12. 2(44). 71-74 p. – DOI 10.12737/article\_59ad07085075f5.79036838. – EDN TBCVLN.

**Authors:**

Prosvirnikov Dmitry Bogdanovich - Doctor of Technical sciences, professor of Wood Materials Processing Department; e-mail: prosvirnikov\_dmi@mail.ru  
 Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia  
 Ziganshin Bulat Gusmanovich - Doctor of Technical sciences, Professor of the Russian Academy of Sciences, Vice-Rector for Research and Digital Transformation; e-mail: zigan66@mail.ru  
 Kazan State Agrarian University, Kazan, Russia  
 Gizatullina Liliya Irekova – post-graduate student; e-mail: prosvirnikov\_dmi@mail.ru  
 Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia  
 Gayfullin Ilnur Khamzovich, Candidate of Technical Sciences, Art. Lecturer, ilnur-gai@yandex.ru  
 Kazan State Agrarian University, Kazan, Russia.