

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ АКТИВИРОВАННЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ В БИОЭТАНОЛ**Д.Б. Просвириков, Д.В. Тунцев, Б.Г. Зиганшин**

Реферат. Статья посвящена разработке технологии и оборудования для получения биоэтанола из сельскохозяйственных растительных отходов, активированных паровзрывным методом. Ценность и новизна исследований заключается в получении новых данных по эффективно-кислотному и ферментативному гидролизу активированного сырья, и разработке технологии конверсии растительного сырья в биоэтанол. Исследования проведены на базе кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Республика Татарстан, г. Казань). Представлена опытная установка по получению биоэтанола и принцип ее работы. В качестве сырья использовали древесные отходы сосны и солому пшеницы (собранные в Кукморском районе Республики Татарстан в период август-сентябрь 2021 года). Паровзрывную активацию сырья проводили при температурах 165 °С и 210 °С в течение 5 минут. Параметры кислотного гидролиза: концентрация H₂SO₄ – 0,5 % и 1,5 %, гидромодуль 1:15, температура гидролиза – 187 °С, продолжительность гидролиза – 5 ч. Параметры ферментативного гидролиза: препарат – Целлюлокс-А (ООО ПО «Сиббиофарм», Россия) – 6 и 12 г/кг сырья, температура гидролиза – 45 °С, рН субстрата 4,7 (ацетатный буфер), концентрация сырья в субстрате 33 г/л, продолжительность гидролиза 72 ч. Спиртовое брожение гидролизатов проводили при температуре 32-34 °С с использованием дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, продолжительность брожения 7 ч, концентрация дрожжей 25 г/л. Выход биоэтанола в % от редуцирующих веществ был пересчитан после определения массового выхода. Сделаны выводы, что паровзрывная активация древесины сосны при температуре 210 °С позволяет получить путем кислотного гидролиза и анаэробного сбраживания редуцирующих веществ до 0,26 кг (0,33 л) этанола с 1 кг активированного сырья, а активация соломы пшеницы при той же температуре позволяет получить до 0,172 кг (0,218 л) этанола с 1 кг активированной соломы.

Ключевые слова: биоэтанол, установка, паровзрывная активация, гидролиз, ферментация, солома, древесные отходы, сельскохозяйственные отходы.

Введение. Проблема утилизации растительных отходов, образование значительного объема которых в лесозаготовительной, деревообрабатывающей и сельскохозяйственной отраслях обуславливается нерациональным использованием растительного, в частности древесного сырья на предприятиях соответствующего профиля, является весьма актуальной. Наряду с этим в современном мире с каждым годом растет спрос на новые экологически безопасные технологии переработки растительного сырья в такие продукты, как целлюлоза и микрокристаллическая целлюлоза, а также биоэнергоресурсы для производства топлив и химических продуктов [1, 2, 3].

В условиях угрозы истощения природных ископаемых актуален поиск альтернативных источников энергии. Реальным путем решения этой проблемы является производство биологических видов энергоресурсов – биоэтанола, биометана, биоводорода [4, 5]. Правильность такого пути подтверждена многолетней мировой практикой стран Европы и США. Эти страны находятся на стадии перехода от производства биотоплива первого поколения (биоэтанола – из сахара и зерна; биодизеля – из масличных культур) ко второму поколению – производству биотоплива из целлюлозной массы (солома, листья, кустарники и т.д.), являющейся самым распространенным биологическим материалом на Земле [6, 7].

Растительная биомасса, в том числе и древесина, обладая уникальными свойствами, строением и компонентным составом, является орга-

ническим сырьем, при грамотном воздействии на которое возможно получить как ценнейшие химические и кормовые продукты, так и полуфабрикаты - чистые компоненты древесины для химической промышленности [8]. Использование современных высокоэффективных технологических подходов при организации данных потенциально востребованных производств позволит существенно развить новые технологии комплексной переработки возобновляемого растительного сырья [9].

Одним из путей практического применения данного подхода является организация экологически чистого процесса высокотемпературной паровзрывной обработки, результирующим продуктом которого является освобожденное от гемицеллюлоз лигноцеллюлозное волокно с высокой удельной поверхностью и реакционной способностью [10-13]. Предварительная активация древесного сырья способствует ускорению процесса делигнификации, сокращению расхода реагентов и энергозатрат, выбору более экологичных реагентов, получению целлюлозы более высокого качества, расширению номенклатуры пород древесины, используемых в процессе делигнификации, а также ускоренному кислотному и ферментативному гидролизу лигноцеллюлозной биомассы [14]. В связи с этим, настоящее исследование направлено на решение научной проблемы в области разработки высокоэффективных технологий глубокой химической переработки древесных отходов и растительной биомассы с применением метода предвари-

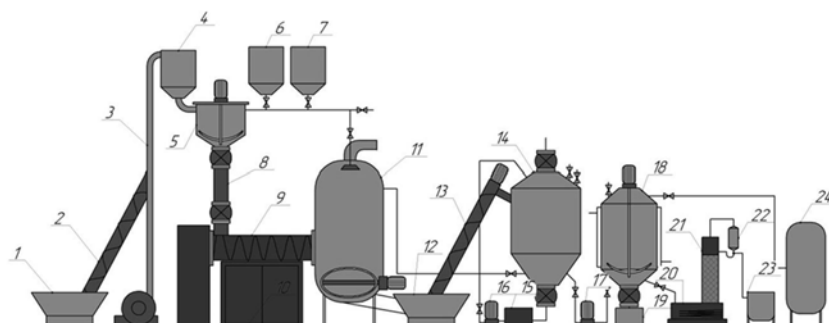


Рис. 1 – Схема установки для переработки активированных сельскохозяйственных растительных отходов в биоэтанол

тельной паровзрывной модификации и получением ценных сырьевых продуктов, таких как биоэтанол.

Новизна предлагаемого исследования состоит в получении новых фундаментальных знаний о влиянии характеристик лигноцеллюлозных материалов, активированных методом паровзрывной обработки, на процессы их химической и биохимической конверсии с получением альтернативного энергоресурса – биоэтанола. Понимание процессов и явлений, происходящих при химической и биохимической конверсии таких материалов посредством ферментативных обработок и анаэробного брожения с получением биоэтанола позволит разрабатывать усовершенствованные, высокоэффективные технологии, применение которых в энергетической, лесохимической, деревообрабатывающей и сельскохозяйственной отраслях в обозримом будущем видится весьма перспективным [15, 16, 17].

Цель комплексного научного исследования заключается в разработке теоретических основ химической и биохимической конверсии активированных методом паровзрывной обработки древесных и недревесных лигноцеллюлозных материалов в биоэтанол.

Условия, материалы и методы. На базе кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ» была разработана опытная установка для переработки активированных сельскохозяйственных растительных отходов в биоэтанол. Активация растительных отходов (древесины, соломы, шелухи сельско-

хозяйственных культур) производится методом паровзрывной обработки (кратковременное воздействие на растительное сырье водяным паром с последующим резким сбросом давления, приводящем к химической модификации лигноцеллюлозной матрицы и увеличению удельной поверхности обрабатываемых частиц). Установка (рис. 1) работает следующим образом. На рис. 2 представлен внешний вид опытной установки. Измельченное растительное сырье (древесные отходы, солома, шелуха сельскохозяйственных культур) из бункера 1 по шнеку 2 и далее с помощью транспортера 3 поступает в циклон 4, где отделяется от пыли. После сепарации сырье попадает в камеру пропитки 5, куда подаются в зависимости от сырья кислотные катализаторы из емкостей 6 и 7. Пропитанное и увлажненное сырье попадает через буферную емкость 8 в камеру паровзрывной обработки непрерывного типа, где обрабатывается насыщенным водяным паром под давлением, поступающим из парогенератора 10. После кратковременной активации паровым гидролизом сырье «выстреливается» в выдувной резервуар 11 и промывается водой от продуктов деструкции гемицеллюлоз (пентозных сахаров), откуда по шнеку 13 поступает в виде активированной массы в гидролизный котел 14, в котором возможно осуществлять как кислотный гидролиз слабыми растворами кислот, так и ферментативный гидролиз с использованием целлюлазных препаратов. Гидролизующий агент циркулируется насосом 16 и при



Рис. 2 – Внешний вид установки для переработки активированных сельскохозяйственных растительных отходов в биоэтанол

необходимости нагревается. После полного гидролиза целлюлозы до моносахаридов гидролизат нейтрализуется и перекачивается через фильтр-насос 17 в бродильный аппарат 18, а оставшийся лигнин выдувается паром в резервуар 11. В аппарате 18 нейтрализат охлаждается, отстаивается. Далее подготовленный нейтрализат обогащается минеральными компонентами и наполняется микроорганизмами для проведения анаэробного сбраживания редуцирующих веществ. По окончании спиртового брожения из аппарата 18 отводится жидкий спиртосодержащий продукт в колонну перегонки 21, образующийся углекислый газ отводится в сборник 24. Отделение спирта происходит путем испарения в нижней части колонны 21 насадочного типа. Пары конденсируются в верхней части и в виде дистиллята этанол собирается в сборнике 23.

В качестве сырья в данном исследовании использовали древесные отходы сосны (собранные в виде веток и сучьев в Кукморском районе Республики Татарстан в период август-сентябрь 2021 года), измельченные на молотковой дробилке до размера щепок по длине 5-15 мм, с начальной абсолютной влажностью 55-60%. Также в исследовании использовалась солома пшеницы, собранная также в Кукморском районе Республики Татарстан в период август-сентябрь 2021 года, измельченная на соломорезке до размеров 5-7 мм.

Паровзрывную активацию сырья проводили на установке, представленной выше, при температуре насыщенного водяного пара 165 °С и 210 °С с соответствующим давлением 0,6 и 1,9 МПа в течение 5 минут. Сырье предварительно увлажняли до абсолютного влагосодержания 130-140% в среде уксусная кислота-вода в массовом соотношении 1:19 (5 % раствор) для ускорения гидролиза гемицеллюлоз при паровзрывной обработке.

Компонентный анализ исходного и активированного паровзрывной обработкой лигноцеллюлозного сырья проводили по следующей схеме: определение содержания целлюлозы – хлоритным методом, лигнина – сернокислотным методом, экстрактивных веществ – по методу экстрагирования в аппарате Сокслета, трудно- и легкогидролизуемых полисахаридов – по методу Макэна-Шоорля (восстанавливающая способность редуцирующих веществ).

Древесное сырье как в необработанном виде, так и в активированном виде подвергали кислотному гидролизу при следующих режимных параметрах: концентрация H₂SO₄ – 0,5 % и 1,5 %, гидромодуль 1:15, температура гидролиза – 187 °С, давление – 1,1-1,15 МПа, продолжительность гидролиза – 5 ч (с определением максимума редуцирующих веществ – далее РВ). Пробы гидролизата отбирались каждые 30 минут, в них определяли концентрацию общего содержания РВ по методу Макэна-Шоорля с последующим пересчетом РВ на абсолютно сухое сырье. Компонентный

состав РВ определяли методом жидкостной хроматографии на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000» с масс-спектрометрическим детектором.

Ферментативный гидролиз проводили для соломы пшеницы без предварительной обработки, так и для соломы, активированной паровзрывной обработкой при следующих режимных параметрах: ферментный препарат – Целлюлокс-А (в виде порошка, ООО ПО «Сиббиофарм», Россия) (2000 ед. на 1 г препарата) – 6 и 12 г/кг сырья, температура гидролиза – 45 °С, рН субстрата 4,7 (ацетатный буфер), концентрация сырья в субстрате 33 г/л, продолжительность гидролиза 72 ч, гидромодуль 1:5, скорость перемешивания – 150 об/мин. Пробы гидролизата отбирались каждые 8 часов, центрифугировались 6 мин при 10000 об/мин, концентрация РВ и компонентный состав определялись аналогично кислотным гидролизатам.

Спиртовое брожение отфильтрованных и нейтрализованных (в случае кислотного гидролиза) гидролизатов проводили при температуре 32-34 °С с использованием дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, так как у них высокая продуктивность по глюкозе, фруктозе, галактозе, сахарозе и они не конвертируют пентозы. Продолжительность брожения 7 ч, концентрация дрожжей 25 г/л, гидромодуль 1:10, скорость перемешивания – 80 об/мин отбор проб – каждый час с последующей дистилляцией на лабораторной установке. Гидролизаты использовались от ферментативного гидролиза соломы, активированной при 165 °С и 210 °С, а также от кислотного гидролиза древесины сосны, активированной при тех же температурах. В данном исследовании паровзрывная обработка была специально проведена в целях максимального снижения пентоз в кислотных и ферментных гидролизатах. Концентрация биоэтанола анализировалась в бражном дистилляте с помощью ареометра для спирта АСП-1. Выход биоэтанола в % от РВ был пересчитан после определения массового выхода.

Результаты и обсуждение. Поскольку для получения биоэтанола из растительного сырья требуются гидролизаты из гексозных моно- и олигосахаридов, в данной работе сырье подвергалось предварительной паровзрывной обработке в среде насыщенного водяного пара. Любое лигноцеллюлозное сырье состоит из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, причем деструкция каждого из компонентов при различных условиях воздействия происходит по-разному. Так, целлюлоза гидролизуется до простых сахаров С6 группы в присутствии слабых растворов кислот и повышенной температуры, либо в концентрированных кислотах при умеренных температурах. Лигнин подвергается деполимеризации как в присутствии кислот, так и щелочей с образованием сложных низкомолекулярных конденсированных фрагментов. Гемицеллюлозы, как менее устойчивые полисахариды, гидролизуются в

Таблица 1 – Компонентный состав субстратов, подвергаемых кислотному и ферментативному гидролизу, в % от массы абсолютно сухого субстрата

Субстрат	Целлюлоза, % а.с.с.	Лигнин, % а.с.с.	Гемицеллюлозы, % а.с.с.
Древесина сосны (без обработки)	51,9	28,2	19,8
АЛМ ($t_{\text{по}}=165\text{ }^{\circ}\text{C}$) из древесины после промывки	62,11	26,8	11,0
АЛМ ($t_{\text{по}}=210\text{ }^{\circ}\text{C}$) из древесины после промывки	68,7	26,9	4,4
Солома пшеничная (без обработки)	48,7	21,2	22,4
АЛМ из соломы ($t_{\text{по}}=165\text{ }^{\circ}\text{C}$) после промывки	57	22,3	20,13
АЛМ из соломы ($t_{\text{по}}=210\text{ }^{\circ}\text{C}$) после промывки	64,8	19,6	10,01

присутствии слабых кислот, в том числе органических, и превращаются в моно- и олигосахариды С5 группы. Также при продолжительном воздействии температуры и катализаторов простые моносахариды могут и дальше распадаться до простых веществ, например пентозы, как правило, в жестких условиях гидролиза превращаются в фурфурол, а отщепление в результате гидролиза ацетильных групп ксиланов и маннанов приводит к образованию органических кислот, в частности уксусной и муравьиной. Так, последнее явление используется в процессе паровзрывной обработки, при котором происходит образование по большей части уксусной кислоты, являющейся дополнительным катализатором для гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов гемицеллюлоз. Температурное воздействие со $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ также способствует распаду гемицеллюлоз (табл. 1) в любом сырье до пентоз. Далее по тексту $t_{\text{по}}$ – температура паровзрывной обработки.

Эти сахара, не сбраживаемые спиртообразующими микроорганизмами, удаляются из

активированного сырья после промывки. Как показывают данные компонентного состава субстратов, повышение температуры обработки также способствует снижению лигнина, поскольку при паровзрывной обработке лигнин частично деполимеризуется в растворимые низкомолекулярные фрагменты, которые также удаляются во время промывки активированной лигноцеллюлозной массы (АЛМ). Незначительное снижение содержания целлюлозы (по отношению к исходному сырью до обработки) по температуре обработки объясняется гидролизом аморфной части целлюлозы, в которую слабые органические кислоты проникают быстрее, чем в кристаллическую структуру клеточной стенки волокон. В табл. 1 этого не заметить, поскольку данные приведены в массовых % от абсолютно сухого субстрата после промывки, то есть за счет снижения концентрации гемицеллюлоз и исходного лигнина в итоговом сырье увеличивается доля целлюлозы.

Это закономерно как для древесины сосны, так и для пшеничной соломы. В соломе пше-



Рис. 3 – Измельченная древесина сосны



Рис. 5 – Измельченная солома пшеницы



Рис. 4 – АЛМ из древесины сосны ($t_{\text{по}}=210\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Рис. 6 – АЛМ из соломы пшеницы

ницы компонентный состав схож с древесиной, однако солома содержит большее количество золы и минеральных примесей, что незначительно вносит свой вклад в общий состав субстратов после обработки. На рис. 3-6 представлены образцы обработанного и необработанного растительного сырья.

Таким образом, паровзрывная обработка позволяет избавиться от гемицеллюлоз и пентозных сахаров, которые не вносят свой вклад в образование этанола при спиртовом брожении, при этом выход редуцирующих веществ (преимущественно моносахаридов С6 группы) за счет этого с увеличивается. Также необходимо отметить, что после паровзрывной обработки высоковлажного растительного сырья, которая производится под избыточным давлением, сырье приобретает развитую удельную поверхность за счет сброса давления и взрывного вскипания жидкости внутри волокон сырья. Это приводит к отделению волокон друг от друга, что увеличивает доступность клеточной стенки для гидролизующих агентов, как кислотных, так и для ферментных препаратов. Вместе с химическими преобразованиями компонентов развитая удельная поверхность в разы увеличивает реакцию способность субстратов к гидролизу, что является главным преимуществом паровзрывной обработки.

Как было сказано ранее, древесное сырье (необработанное и активированное паровзрывной обработкой) подвергалось кислотному гидролизу в присутствии разбавленной серной кислоты (0,5 и 1,5 %) при температуре 187 °С. На рис. 7 представлены данные по выходу редуцирующих веществ в массовых % от абсолютно сухого субстрата. Черными линиями показаны результаты гидролиза в 1,5 %-й H₂SO₄, красными – в 0,5 %-й H₂SO₄. Как видно из представленных данных, все кривые проходят через определенный максимум РВ (моносахариды) по времени, после чего их содержание падает, так как образующиеся

моносахариды дальше также распадаются до более простых веществ. Поэтому оптимальной продолжительностью гидролиза считается время, при котором наблюдается максимум выхода РВ.

В древесине максимальный теоретический выход РВ по данным исходного сырья составляет 71,7 % (полисахариды целлюлозы и гемицеллюлоз). На практике наблюдается максимальный выход 59,9% (83,5% от теоретического выхода) через 2,5 ч при гидролизе в 1,5 %-й H₂SO₄, и 53% (73,9% от теоретического выхода) через 3,5 ч при гидролизе 0,5 %-й H₂SO₄. В целом для случая древесины это сопоставимый результат, особенно по времени, поскольку необработанные частицы древесины имеют высокую плотность, частично заполненные воздухом поры, что затрудняет проникновение реагента в структуру клеточной стенки. Повышение концентрации кислоты способствует увеличению максимального выхода РВ для древесины на 13% и сокращению времени гидролиза в среднем на 1 час. Активированная же древесина, подвергаемая гидролизу, максимально конвертируется в РВ уже через 1-1,5 часа после начала гидролиза, что в 1,7-2,5 раза быстрее по сравнению с необработанной древесиной. Очевидно, что это связано с высокой реакционной способностью АЛМ, при этом достигается более 95% от максимального выхода РВ из АЛМ.

Также необходимо отметить, что получаемые РВ из АЛМ преимущественно (до 90%) состоят из гексоз, в отличие от РВ из древесины, сумма которых складывается приблизительно из 70% гексозных моносахаридов и 30% пентоз. Таким образом, сокращение времени гидролиза АЛМ до максимального выхода РВ является существенным влияющим фактором на экономическое обоснование процесса получения биоэтанола из растительного сырья, активированного паровзрывной обработкой.

Ферментативный гидролиз проводили как

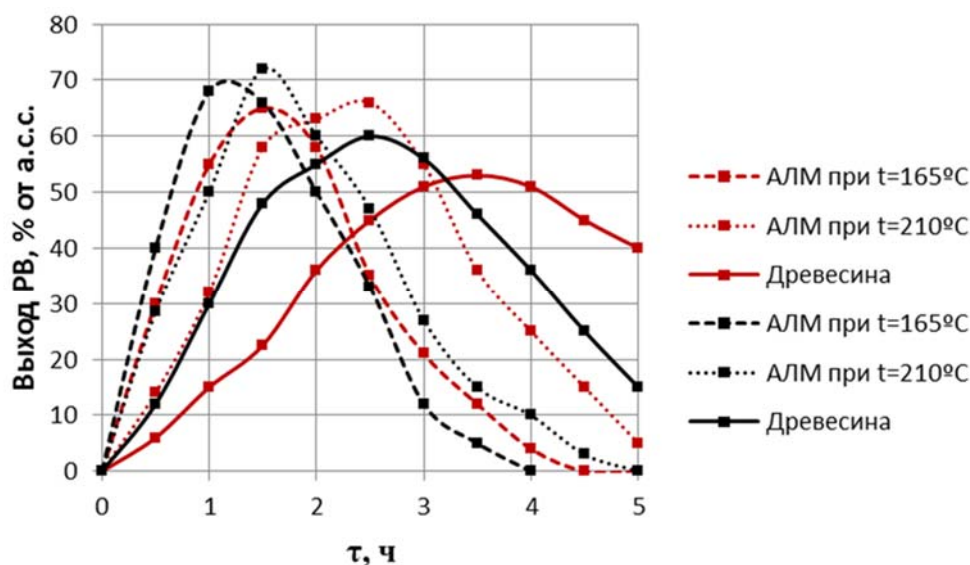


Рис. 7 – Кинетика выхода РВ из древесного сырья при кислотном гидролизе в 1,5 %-й и 0,5 %-й H₂SO₄, % а.с.с.

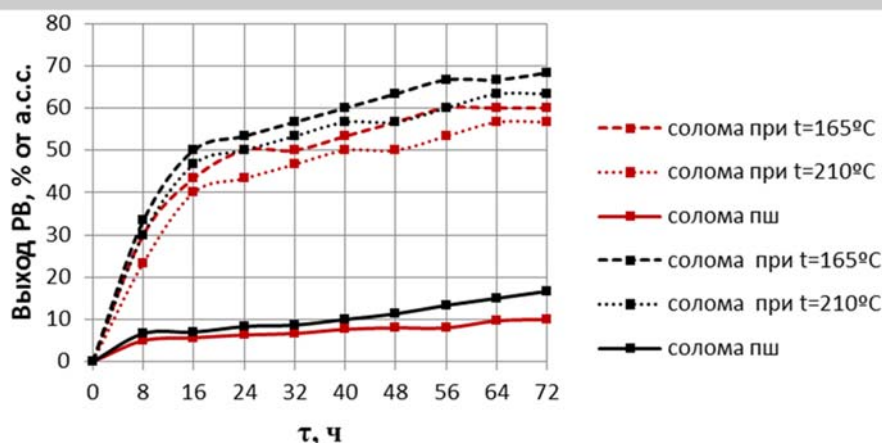


Рис. 8 – Кинетика выхода РВ из недревесного сырья (солома пшеницы без обработки и после паровзрывной обработки при температурах $t_{\text{по}}=165$ и 210 °С) при ферментативном гидролизе при расходах ферментного препарата 6 и 12 г/кг субстрата

для соломы без предварительной обработки, так и для АЛМ из соломы. На рис. 8 представлены результаты ферментативного гидролиза данного сырья. Черными линиями показан выход РВ при расходе ферментного препарата 12 г на 1 кг субстрата, красными - 6 г/кг субстрата. Как видно из рис. 8 не обработанная солома слабо подвергается гидролизу в присутствии целлюлазного комплекса и достигает 10-16,6% РВ от массы исходного субстрата (при теоретически возможном 48,7%). Повышение расхода ферментного препарата до 12 г/кг субстрата повышает общий выход РВ всего на 6,6%. Глубина ферментативного гидролиза соломы существенно увеличивается

после предварительной паровзрывной активации полисахаридов, при этом выход РВ достигает 56,6-68,3% от исходного содержания полисахаридов в сырье. Наибольший выход РВ (68,3%) наблюдается для соломы, активированной при 165 °С (при расходе ферментного препарата 12 г/кг субстрата). Уменьшенный расход ферментного препарата позволяет получить для данного сырья 60% РВ при 72 ч гидролиза. Заметно, что увеличение температуры паровзрывной обработки до 210 °С способствует снижению выхода РВ примерно на 5,7-7,3% в зависимости от расхода ферментного препарата.

Это связано с тем, что при температурах

Таблица 2 - Сравнительный анализ кислотных и ферментативных гидролизатов

Компонент, % в гидролизате	Сосна, 1,5% (к)	АЛМ сосны 165°C, 1,5% H2SO4, (к)	АЛМ сосны 210°C, 1,5% H2SO4, (к)	Солома, расход ФП 12 г/кг (ф)	АЛМ соломы 165°C, расход ФП 12 г/кг (ф)	АЛМ соломы 210°C, расход ФП 12 г/кг (ф)
D-глюкоза	2,0	2,95	2,8	0,11	1,15	1,43
D-галактоза	0,1	0,12	0,35	0,15	0,08	0,09
D-манноза	0,7	0,31	1,1	0,02	0,26	0,09
D-ксилоза	0,45	0,4	0,05	0,01	0,16	0
L-арабиноза	0,16	0,3	0,01	0	0,02	0
Олиго- и полисахариды	0,2	0,05	0	0,21	0,11	0,08
Уроновые кислоты	0,02	0,01	0	0,04	0,03	0,01
Фурфурол	0,12	0,21	0,34	0,02	0,18	0,24
5-гидроксиметилфурфурол	0,18	0,28	0,51	0,01	0,33	0,51
Левулиновая кислота	0,22	0,01	0	0,01	0,05	0
Муравьиная кислота	0,03	0	0	0	0,1	0
Уксусная кислота	0,41	0,12	0,1	0,07	0,15	0,05
Суммарный выход РВ в гидролизате, %	3,61	4,08	4,31	0,5	1,78	1,69
Всего органических веществ в гидролизате, %	4,59	4,76	5,26	0,65	2,62	2,50

паровзрывной обработки выше 200 °С образуются продукты деструкции моносахаридов и органических кислот, фурановые производные и терпены, которые негативно влияют на активность ферментных препаратов, что приводит к снижению их продуктивности и снижению выходу РВ. Таким образом, влияние разрушенной клеточной оболочки в АЛМ и ее высокая реакционная способность в результате паровзрывной обработки существенно влияет на скорость ферментализации.

Сравнительный анализ кислотных и ферментативных гидролизатов (табл. 2) показал, что помимо РВ в состав гидролизатов также входят и другие продукты гидролиза полисахаридов – уроновые кислоты, фурфурол, органические кислоты, продукты деструкции лигнина и экстрактивных веществ. В таблице (к) – кислотный гидролизат, (ф) – ферментативный, ФП-ферментный препарат.

Наиболее важными компонентами гидролизатов являются моносахариды. Общее содержание их в гидролизатах необработанной сосны составляет 3,61 % (из них сахаров С6 группы – 2,8%, С5 – 0,61%), а в гидролизатах АЛМ сосны от 4,08 (из них сахаров С6 группы – 3,38%, С5 – 0,7%) до 4,31% (из них сахаров С6 группы – 4,25%, С5 – 0,06%). При этом следует отметить, что Олигосахариды в гидролизатах из АЛМ практически отсутствуют, что говорит о достаточно высокой глубине гидролиза, что нельзя сказать о гидролизате из древесины, в котором оставшиеся олигосахариды необходимо подвергнуть инверсии (дополнительному гидролизу до моносахаридов). Общее содержание моносахаридов в гидролизатах необработанной соломы всего 0,5% (из них сахаров С6 группы – 0,28%, С5 – 0,01%), а в гидролизатах АЛМ соломы от 1,78 (из них сахаров С6 группы – 1,49%, С5 – 0,18%) до 1,69% (из них сахаров С6 группы – 1,61%, С5 – отсутствуют). Гидролизаты соломы также демонстрируют высокое содержание олигосахаридов, однако они отличаются более сниженным содержанием пентозных сахаров, по сравнению с древесиной.

Из выше приведенных данных можно сделать вывод, что наиболее приемлемые и добро-

качественные гидролизаты из сосны получают при ее активации паровзрывным методом при температуре 210 °С, гидролиз АЛМ в присутствии 1,5% H₂SO₄, что позволит получить 4,31 % РВ с минимальным содержанием пентоз. Что касается соломы – то ферментативный гидролиз целесообразнее проводить при расходе ФП 12 г/кг также с АЛМ, полученной при 210 °С, что позволит получить гидролизаты с содержанием 1,69 % РВ с минимальным содержанием пентоз и олигосахаридов.

При спиртовом брожении гексозные моносахариды трансформируются при анаэробных условиях путем их неполного окисления, при этом наблюдается выделение тепловой энергии. Ферментативные превращения моносахаридов происходят внутри клеток микроорганизмов в присутствии необходимых неорганических питательных веществ. Через полупроницаемую оболочку дрожжевой клетки в сусле выделяются продукты обмена веществ – диоксид углерода, этанол, а также некоторые побочные продукты биохимического процесса. В исследовании по сбраживанию подготовленных и очищенных ферментных и кислотных гидролизатов, полученных из активированного паровзрывной обработкой растительного сырья использовали дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, так как у них высокая продуктивность по глюкозе, фруктозе, галактозе, сахарозе и они не конвертируют пентозы. На рис. 9 представлены данные по спиртовому сбраживанию полученных гидролизатов.

Как видно из рис. 9 наибольший выход этанола наблюдается при конверсии гидролизата АЛМ сосны, активированной при температуре 210 °С и составляет 36,7% от РВ. Около 28,6% этанола можно получить через 7 часов биохимического процесса на гидролизате АЛМ сосны, активированной при температуре 165°С. Поскольку последний гидролизат содержит почти на 1% больше в своем составе РВ пентозных моносахаридов и олигосахаридов, пониженный выход этанола на таком гидролизате очевиден. Аналогичная картина наблюдается и для гидролизатов активированной соломы, однако разница по выходу этанола не такая существенная, как в случае с сос-

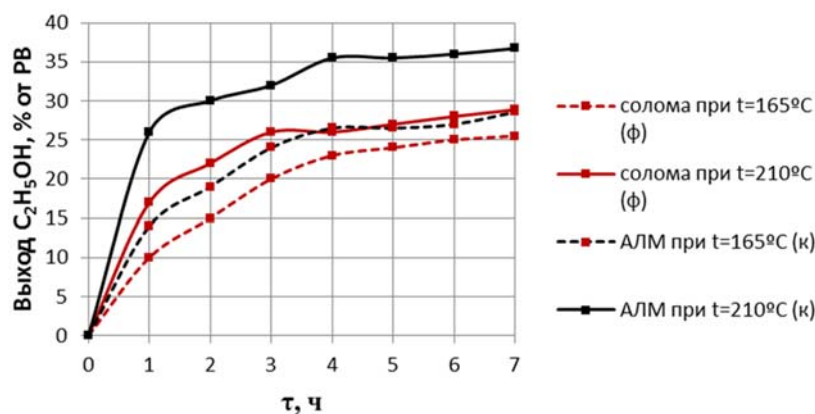


Рис. 9 – Кинетика выхода биоэтанола в массовых % от концентрации редуцирующих веществ в гидролизатах

ной, и составляет в максимальной точке 11,6%. Максимальные выход этанола при переработке соломы можно получить, предварительно осуществив ее активацию паровзрывной обработкой при температуре 210 °С. Поскольку конверсия в биоэтанол заключается в гекзозных моносахаридах, наиболее эффективными себя показали гидролизаты, полученные при гидролизе активированного паровзрывной обработкой растительного сырья.

Выводы. Из вышепредставленного можно сделать вывод, что активированный паровзрывным методом лигноцеллюлозный материал демонстрирует свою эффективность в процессах ферментативного гидролиза и биохимической переработки получаемых гидролизатов в биоэтанол. Так, активированная древесина, подвергаемая гидролизу, максимально конвертируется в РВ уже через 1-1,5 часа после начала гидролиза, что в 1,7-2,5 раза быстрее по сравнению с необработанной древесиной.

Паровзрывная активация древесины сосны при температуре 210 °С позволяет получить путем кислотного гидролиза и анаэробного сбраживания РВ до 0,26 кг (0,33 л) этанола (36,7% от РВ) с 1 кг АЛМ. Паровзрывная активация соломы пшеницы при температуре

210 °С позволяет получить путем ферментативного гидролиза и анаэробного сбраживания РВ до 0,172 кг (0,218 л) этанола (28,6% от РВ) с 1 кг АЛМ соломы. При этом побочными продуктами процесса получения биоэтанола из активированного растительного сырья являются диоксид углерода и пентозные сахара (продукт распада гемицеллюлозы), которые могут быть использованы в получении высших многоатомных спиртов, водорода и других полезных продуктов, не оставляя углеродного следа.

Проведенные исследования выполнены, исходя из мировых трендов конверсии растительного сырья в энергоресурсы. Учитывая обстановку в нашей стране относительно неэффективной переработки растительных и сельскохозяйственных отходов, а также высокую потребность в доступных альтернативных энергоресурсах с высокой добавленной стоимостью на местах переработки некондиционного растительного сырья, направление исследований является актуальным.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента Российской Федерации СП-332.2021.1.

Литература

1. Бурдуков А. П. и др. Эффективное использование соломы зерновых культур в качестве сырья для комплексной переработки в биотопливо //Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2018. – Т. 11. – №. 2.
2. Сеницын А. П., Сеницына О. А. Биоконверсия возобновляемой растительной биомассы на примере биотоплива второго поколения: сырьё, предобработка, ферменты, процессы, экономика //Успехи биологической химии. – 2021. – Т. 61. – С. 347.
3. Келдиёрова Ш., Тошмуродов Д., Аликулов Б. Обзор современных исследований по ферментативному гидролизу лигноцеллюлозосодержащего сырья //Вестник науки. – 2020. – Т. 1. – №. 3. – С. 96-102.
4. Лакина Н. В. и др. Изучение способов переработки биомассы с целью получения биоэтанола //Бюллетень науки и практики. – 2018. – Т. 4. – №. 12.
5. Tsegaye B., Balomajumder C., Roy P. Alkali pretreatment of wheat straw followed by microbial hydrolysis for bioethanol production //Environmental technology. – 2019. – Т. 40. – №. 9. – С. 1203-1211.
6. Зиновьева М. Е., Волкова Т. С., Шафигуллина Н. Ф. Особенности ферментативного гидролиза целлюлозосодержащего сырья ферментным препаратом "Целлюлюкс-А" //Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21. – №. 3. – С. 56-58.
7. Demiray E. et al. Usage of soluble soy protein on enzymatically hydrolysis of apple pomace for cost-efficient bioethanol production //Fuel. – 2021. – Т. 289. – С. 119785.
8. Hou J. et al. Enhancement of bioethanol production by a waste biomass-based adsorbent from enzymatic hydrolysis //Journal of Cleaner Production. – 2021. – Т. 291. – С. 125933.
9. Danso B. et al. Valorisation of wheat straw and bioethanol production by a novel xylanase-and cellulase-producing *Streptomyces* strain isolated from the wood-feeding termite, *Microcerotermes* species //Fuel. – 2022. – Т. 310. – С. 122333.
10. 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.
11. Prosvirnikov D. B., Timerbaev N. F., Sattarova Z. G. Strength properties of composite board materials based on ligno-cellulose fiber, modified by steam explosion treatment //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2020. – Т. 299. – С. 986-992.
12. 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.
13. Matsakas L. et al. A novel hybrid organosolv: steam explosion method for the efficient fractionation and pretreatment of birch biomass //Biotechnology for biofuels. – 2018. – Т. 11. – №. 1. – С. 1-14.
14. Tohamy E. Y., El-Gamal A. D., Abouelwafa A. M. Bioconversion of Rice Straw into Bioethanol by enzymatic hydrolysis of *Bacillus subtilis* //IOSR J Pharm Biol Sci. – 2019. – Т. 14. – С. 09-29.
15. Харина М. В., Григорьева О. Н. Особенности конструкции реакторов для кислотного гидролиза лигноцеллюлозосодержащего сырья //Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №. 13.
16. Акбарова Н. А., Агзамова Н. А., Джахангирова Г. З. Исследование способа получения биоэтанола из нетрадиционного сырья //Universum: технические науки. – 2017. – №. 8 (41).
17. Болтовский В. С. Ферментативный гидролиз растительного сырья: состояние и перспективы //Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2021. – Т. 57. – №. 4. – С. 502-512.

Сведения об авторах

Просвирников Дмитрий Богданович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры переработки

древесных материалов, prosvirnikov_dmi@mail.ru

Тунцев Денис Владимирович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры переработки древесных материалов, tuncsev_d@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Зиганшин Булат Гусманович – доктор технических наук, профессор кафедры машин и оборудования в агробизнесе; e-mail: zigan66@mail.ru

Казанский государственный аграрный университет, Казань, Россия

TECHNOLOGY AND EQUIPMENT FOR PROCESSING ACTIVATED AGRICULTURAL PLANT WASTE INTO BIOETHANOL

D.B. Prosvirnikov, D.V. Tuntsev, B.G. Ziganshin

Abstract. The article is devoted to the development of technology and equipment for the production of bioethanol from agricultural plant waste, activated by the steam explosion method. The value and novelty of research lies in obtaining new data on the effective acidic and enzymatic hydrolysis of activated raw materials, and developing a technology for the conversion of plant raw materials into bioethanol. The studies were carried out on the basis of the Department of Wood Materials Processing of Kazan National Research Technological University (Republic of Tatarstan, Kazan). A pilot plant for the production of bioethanol and the principle of its operation are presented. Pine wood waste and wheat straw (collected in Kukmor region of the Republic of Tatarstan in the period August-September 2021) were used as raw materials. Steam-explosive activation of raw materials was carried out at temperatures of 165 °C and 210 °C for 5 minutes. Acid hydrolysis parameters: H₂SO₄ concentration - 0.5% and 1.5%, hydromodule 1:15, hydrolysis temperature - 187°C, hydrolysis duration - 5 hours. Enzymatic hydrolysis parameters: preparation - Cellulox-A (ООО ПО Sibbiopharm, Russia) - 6 and 12 g/kg of raw material, hydrolysis temperature - 45 °C, substrate pH 4.7 (acetate buffer), raw material concentration in the substrate 33 g/l, the duration of hydrolysis is 72 h. Alcoholic fermentation of hydrolysates was carried out at 32-34°C using *Saccharomyces cerevisiae* yeast, fermentation duration 7 h, yeast concentration 25 g/l. The bioethanol yield in % of reducing substances was recalculated after determining the mass yield. It is concluded that the vapor-explosive activation of pine wood at a temperature of 210 °C makes it possible to obtain by acid hydrolysis and anaerobic fermentation of reducing substances up to 0.26 kg (0.33 l) of ethanol from 1 kg of activated raw materials, and activation of wheat straw at the same temperature allows obtaining up to 0.172 kg (0.218 l) ethanol with 1 kg of activated straw.

Key words: bioethanol, installation, steam explosion activation, hydrolysis, fermentolysis, straw, wood waste, agricultural waste

References

- Burdukov AP. [Effective use of grain straw as a raw material for integrated processing into biofuel]. Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Tekhnika i tekhnologii. 2018; 11 (2).
- Sinitsyn AP, Sinitsyna OA. [Bioconversion of renewable plant biomass by the example of second-generation biofuel: raw materials, preprocessing, enzymes, processes, economics]. Uspekhi biologicheskoi khimii. 2021; 61. 347 p.
- Keldierova Sh, Toshmurodov D, Alikulov B. [Review of modern research on enzymatic hydrolysis of lignocellulose-containing raw materials]. Vestnik nauki. 2020; 1 (3). 96-102 p.
- Lakina NV. [Study of methods of processing biomass for the purpose of obtaining bioethanol]. Byulleten' nauki i praktiki. 2018; 4 (12).
- Tsegaye B, Balomajumder C, Roy P. Alkali pretreatment of wheat straw followed by microbial hydrolysis for bioethanol production. Environmental technology. 2019; 40 (9). 1203-1211 p.
- Zinov'eva ME, Volkova TS, Shafigullina NF. [Features of enzymatic hydrolysis of cellulose-containing raw materials by the enzyme preparation "Cellulox-A"]. Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. 2018; 21 (3). 56-58 p.
- Demiray E. Usage of soluble soy protein on enzymatically hydrolysis of apple pomace for cost-efficient bioethanol production. Fuel. 2021; 289. 119785 p.
- Hou J. Enhancement of bioethanol production by a waste biomass-based adsorbent from enzymatic hydrolysis. Journal of cleaner production. 2021; 291. 125933 p.
- Danso B. Valorisation of wheat straw and bioethanol production by a novel xylanase-and cellulase-producing *Streptomyces* strain isolated from the wood-feeding termite, *Microcerotermes* species. Fuel. 2022; 310. 122333 p.
- Sarker TR. Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis //Chemosphere. – 2021. – Т. 284. – S. 131372.
- Prosvirnikov DB, Timerbaev NF, Sattarova ZG. Strength properties of composite board materials based on lignocellulose fiber, modified by steam explosion treatment. Solid State Phenomena. Trans Tech Publications Ltd. 2020; 299. 986-992 p.
- 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; 887. 129-137 p.
- Matsakas L. A novel hybrid organosolv: steam explosion method for the efficient fractionation and pretreatment of birch biomass. Biotechnology for biofuels. 2018. 11 (1). 1-14 p.
- Tohamy EY, El-Gamal AD, Abouelwafa AM. Bioconversion of Rice Straw into Bioethanol by enzymatic hydrolysis of *Bacillus subtilis*. IOSR J Pharm Biol Sci. 2019; 14. 09-29 p.
- Kharina MV, Grigor'eva ON. [Design features of reactors for acid hydrolysis of lignocellulose-containing raw materials]. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2017; 20 (13).
- Akbarova NA, Agzamova NA, Dzhakhangirova GZ. [Investigation of a method for producing bioethanol from non-traditional raw materials]. Universum: tekhnicheskie nauki. 2017; 8 (41).
- Boltovskii VS. [Enzymatic hydrolysis of plant raw materials: state and prospects]. Izvestiya Natsional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk. 2021; 57 (4). 502-512 p.

Authors:

Prosvirnikov Dmitry Bogdanovich - Doctor of Technical sciences, associate professor, professor of Wood materials processing Department, prosvirnikov_dmi@mail.ru

Tuntsev Denis Vladimirovich - Doctor of Technical sciences, associate professor, professor of the of Wood materials processing Department, tuncsev_d@mail.ru

Kazan National Research Technological University

Ziganshin Bulat Gusmanovich - Doctor of Technical Sciences, Professor of Machinery and equipment in agribusiness Department; e-mail: zigan66@mail.ru

Kazan State Agrarian University, Kazan, Russia