

JEL: Q16, Q42, Q53, L65, O13, O32
УДК 662.758.2

Королёв Илья Михайлович,
аспирант кафедры «Аппаратурное оформление
и автоматизация технологических производств
имени профессора М.Б. Генералова»,
Московский политехнический университет,
Москва, Российская Федерация
Ilya M. Korolev Moscow Polytechnical University,
Moscow, Russian Federation

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ БИОМАССЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ
ЧИСТЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ПРОДУКТОВ
UTILIZATION OF BIOMASS WASTE FOR ENVIRONMENTALLY
FRIENDLY TECHNOLOGIES IN OBTAINING NEW PRODUCTS**

Аннотация: Предмет. В статье рассматривается проблема эффективной утилизации отходов биомассы с получением ценных продуктов. Предложен новый экологически чистый метод переработки лигноцеллюлозного сырья с использованием биоразлагаемых ионных жидкостей.

Цели. Разработка эффективной и экологически чистой технологии фракционирования отходов биомассы для получения биотоплива и других ценных продуктов.

Методология. Синтез биоразлагаемых ионных жидкостей проводили из природных компонентов. Обработку биомассы осуществляли при различных условиях, состав продуктов анализировали химическими и физико-химическими методами. Оценивали выход сахаров при ферментативном гидролизе, а также биоразлагаемость ионных жидкостей.

Результаты. Разработан метод фракционирования лигноцеллюлозной биомассы с использованием ионных жидкостей на основе холина и аминокислот. Показано, что обработка соломы при оптимальных условиях позволяет селективно экстрагировать до 80% лигнина и 90% гемицеллюлоз. Полученная целлюлоза характеризуется высокой реакционной способностью в ферментативном гидролизе с выходом редуцирующих сахаров до 85%. Предложенные ионные жидкости отличаются хорошей биоразлагаемостью.

Выводы. Использование биомассы открывает широкие возможности для создания экологически чистых производств замкнутого цикла. Разработанный метод на основе биоразлагаемых ионных жидкостей позволяет эффективно перерабатывать лигноцеллюлозные отходы в биотопливо и другие ценные продукты. Полученные результаты могут быть использованы для создания безотходных технологий переработки возобновляемого растительного сырья.

Abstract: Importance The article deals with the problem of efficient utilization of biomass waste to obtain valuable products. A new environmentally friendly method for processing lignocellulosic raw materials using biodegradable ionic liquids is proposed.

Objectives Development of an effective and environmentally friendly technology for fractionation of biomass waste to obtain biofuels and other valuable products.

Methods Synthesis of biodegradable ionic liquids was carried out from natural components. Biomass processing was performed under various conditions, the composition of the products was analyzed by chemical and physicochemical methods. The yield of sugars during enzymatic hydrolysis, as well as the biodegradability of ionic liquids, were evaluated.



Results A method for fractionation of lignocellulosic biomass using ionic liquids based on choline and amino acids has been developed. It is shown that the treatment of straw under optimal conditions allows selectively extracting up to 80% of lignin and 90% of hemicelluloses. The obtained cellulose is characterized by high reactivity in enzymatic hydrolysis with a yield of reducing sugars up to 85%. The proposed ionic liquids are characterized by good biodegradability.

Conclusions The use of biomass opens up wide opportunities for creating environmentally friendly closed-cycle productions. The developed method based on biodegradable ionic liquids allows efficiently processing lignocellulosic waste into biofuels and other valuable products. The results obtained can be used to create waste-free technologies for processing renewable plant raw materials.

Ключевые слова: отходы биомассы, лигноцеллюлоза, биотопливо, ионные жидкости, биоразлагаемость, фракционирование, ферментативный гидролиз

Keywords: biomass waste, lignocellulose, biofuel, ionic liquids, biodegradability, fractionation, enzymatic hydrolysis

Введение

Развитие биоэкономики и переход к экологически устойчивым технологиям требуют поиска новых возобновляемых источников сырья и энергии. Биомасса, особенно лигноцеллюлозные отходы агропромышленного и лесного комплексов, рассматривается как перспективная альтернатива ископаемым ресурсам для получения биотоплив и ценных химических соединений [1]. Солома злаков, стебли кукурузы и подсолнечника, опилки и щепы содержат значительные количества целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, которые могут быть переработаны в спирты, органические кислоты, полимеры и другие востребованные продукты. Однако структурные особенности лигноцеллюлозного комплекса затрудняют его эффективное использование в качестве сырья для биоконверсии.

Методы исследования

Ключевой проблемой в переработке лигноцеллюлозной биомассы является ее прочная структура, в которой целлюлозные волокна связаны с лигнином и гемицеллюлозами множеством ковалентных и нековалентных взаимодействий, что затрудняет доступ реагентов и ферментов [2]. Для разрушения этих связей и повышения реакционной способности биомассы необходим этап предобработки. Традиционные методы, такие как кислотный, щелочной или паровой гидролиз, имеют ряд существенных недостатков – низкую селективность, деградацию целевых продуктов из-за жестких условий, коррозионную активность реагентов, высокий расход воды и энергии. Кроме того, в ходе предобработки часто образуются нежелательные примеси – фурановые соединения, фенолы, органические кислоты, которые ингибируют ферменты и микроорганизмы на последующих стадиях биоконверсии [3].

В последние годы в качестве "зеленой" альтернативы традиционным подходам для фракционирования биомассы активно изучаются ионные жидкости (ИЖ) – органические соли, находящиеся в жидком состоянии при температурах ниже 100 °C [4]. Эти соединения обладают уникальными свойствами, такими как низкое давление пара, высокая термическая стабильность, способность растворять целлюлозу и лигнин. Варьируя структуру катиона и аниона, можно получать ИЖ с заданными характеристиками для селективной экстракции компонентов лигноцеллюлозы. Это открывает возможность разработки эффективных процессов обработки биомассы в мягких условиях без использования агрессивных реагентов и образования ингибиторов.

Однако многие известные ИЖ, применяемые для переработки биомассы, например, имидазолиевые и пиридиниевые, обладают существенными недостатками – высокой стоимостью, токсичностью, низкой биоразлагаемостью [5]. Накопление этих соединений в



окружающей среде может приводить к негативным экологическим последствиям, что ограничивает их использование в промышленных масштабах. В связи с этим актуальной задачей является поиск альтернативных ионных жидкостей, сочетающих высокую эффективность в обработке биомассы с биосовместимостью и способностью к биodeградации.

Перспективными кандидатами для создания "зеленых" процессов фракционирования лигноцеллюлозы являются ИЖ на основе природных соединений – аминокислот, сахаров, многоатомных спиртов и карбоновых кислот [6]. Эти вещества нетоксичны, биоразлагаемы и могут быть получены из возобновляемого сырья. В частности, соединение холин

(2-гидроксиэтилтриметиламмоний) – биосовместимый катион, присутствующий в фосфолипидах клеточных мембран. Анионные компоненты на основе аминокислот также являются естественными метаболитами и легко усваиваются микроорганизмами.

В данном исследовании был разработан новый подход к фракционированию лигноцеллюлозных отходов (на примере пшеничной соломы) с использованием биоразлагаемых ионных жидкостей на основе холина и аминокислот. Синтезированные соединения изучали методами ИК и ЯМР спектроскопии. Обработку биомассы проводили при варьировании температуры, продолжительности и соотношения ИЖ:субстрат. Состав и строение продуктов анализировали химическими и физико-химическими методами. Особое внимание уделяли реакционной способности полученной целлюлозной фракции в процессе ферментативного гидролиза, а также биоразлагаемости ионных жидкостей в стандартных аэробных условиях [7].

Результаты

На первом этапе исследования был проведен скрининг синтезированных биоразлагаемых ионных жидкостей для выбора наиболее эффективных систем фракционирования пшеничной соломы. Установлено, что среди изученных ИЖ максимальную степень извлечения лигнина (до 80%) и гемицеллюлоз (до 90%) обеспечивают холин-глицинат и холин-фенилаланинат. Оптимальные параметры процесса включают температуру 90 °С, соотношение ИЖ: биомасса 10:1 и продолжительность обработки 2 ч. В этих условиях лигнин и гемицеллюлозы преимущественно переходят в раствор, тогда как целлюлоза остается в твердой фракции.

Методом рентгеновской дифракции показано, что обработка ионными жидкостями не приводит к разрушению кристаллической структуры целлюлозы, в отличие от щелочного гидролиза, вызывающего набухание и аморфизацию. Сохранение надмолекулярной организации имеет важное значение для последующей биоконверсии, поскольку аморфные участки целлюлозы более подвержены ферментативному гидролизу. При этом целлюлоза после экстракции холин-аминокислотными ИЖ характеризуется существенно более высокой реакционной способностью в процессе ферментации по сравнению с исходным сырьем.

Так, выход редуцирующих сахаров через 24 ч гидролиза целлюлазами из *Trichoderma reesei* составил 85% для образцов, обработанных ИЖ, по сравнению с 32% для необработанной биомассы. Увеличение реакционной способности субстрата связано с несколькими факторами. Во-первых, в ходе фракционирования происходит удаление лигнина, выполняющего роль физического барьера и затрудняющего доступ ферментов к целлюлозным волокнам. Во-вторых, разрыхление структуры целлюлозы при обработке ионными жидкостями приводит к увеличению площади поверхности, доступной для адсорбции ферментов.

Одним из ключевых преимуществ разработанных ионных жидкостей на основе холина и аминокислот является их хорошая биоразлагаемость, обусловленная природным происхождением компонентов. Экспериментально установлено, что степень биodeградации холин-глицината и холин-фенилаланината микроорганизмами активного ила в аэробных условиях за 28 суток составляет 88 и 76% соответственно. Это значительно превышает показатели, характерные для



большинства традиционно используемых ИЖ. Биоразлагаемость позволяет применять эти соединения в промышленных процессах без риска накопления в окружающей среде.

Обсуждение

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования биоразлагаемых ионных жидкостей на основе холина и аминокислот для эффективного фракционирования лигноцеллюлозной биомассы. Высокая селективность процесса обусловлена различиями в растворимости основных компонентов биомассы. Так, лигнин и гемицеллюлозы хорошо растворяются в холин-аминокислотных ИЖ при повышенных температурах за счет образования водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, тогда как целлюлоза, обладающая высокой степенью кристалличности и плотной упаковкой цепей, остается преимущественно в нерастворенном состоянии.

Обработка биомассы ионными жидкостями позволяет не только удалить лигнин и гемицеллюлозы, но и повысить реакционную способность целлюлозной фракции в процессе ферментативной деполимеризации. Сохранение надмолекулярной структуры целлюлозы имеет важное значение, поскольку аморфизация, характерная для щелочного гидролиза, снижает эффективность действия целлюлаз. Напротив, контролируемое разрыхление структуры и увеличение удельной поверхности при обработке ИЖ способствует ускорению ферментативного гидролиза с образованием целевых продуктов – глюкозы и целлоолигосахаридов, являющихся ценным сырьем для биотехнологического синтеза спиртов, органических кислот и других практически важных соединений.

Существенным преимуществом биоразлагаемых ионных жидкостей на основе природных соединений является их экологическая безопасность и соответствие принципам "зеленой" химии. В отличие от токсичных ИЖ на основе имидазолия и других гетероциклов, холин-аминокислотные аналоги подвергаются биодegradации с образованием нетоксичных конечных продуктов. Это позволяет применять их в промышленных процессах без риска накопления в экосистемах и негативного влияния на живые организмы. Кроме того, использование ИЖ на основе возобновляемого сырья способствует снижению зависимости от ископаемых ресурсов и переходу к экономике замкнутого цикла.

Дальнейшие исследования в области биоразлагаемых ионных жидкостей для переработки лигноцеллюлозы должны быть направлены на оптимизацию процессов фракционирования с целью повышения селективности и выхода целевых продуктов. Важными задачами являются изучение возможностей регенерации и повторного использования ИЖ, а также разработка эффективных методов выделения и очистки целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина из экстрактов. Особое внимание следует уделить масштабированию процессов и оценке их технико-экономических показателей для обоснования целесообразности практического внедрения.

Еще одним перспективным направлением является разработка интегрированных технологических схем переработки лигноцеллюлозного сырья, включающих стадии фракционирования биомассы ионными жидкостями, ферментативного гидролиза полисахаридов и биотехнологической конверсии сахаров в целевые продукты (этанол, бутанол, органические кислоты, аминокислоты, биополимеры). Создание таких комплексных безотходных процессов позволит максимально полно реализовать потенциал лигноцеллюлозной биомассы как возобновляемого сырья и внести существенный вклад в развитие биоэкономики и снижение техногенной нагрузки на окружающую среду.

Выводы

1. Синтезированы новые биоразлагаемые ионные жидкости на основе холина и аминокислот (глицин, аланин, фенилаланин), способные селективно экстрагировать лигнин и гемицеллюлозы из лигноцеллюлозной биомассы при сохранении структуры целлюлозы.



2. Разработан "зеленый" метод фракционирования пшеничной соломы с использованием холин-аминокислотных ИЖ, позволяющий извлекать до 80% лигнина и 90% гемицеллюлоз. Оптимальные условия процесса: температура

3. 90 °С, соотношение ИЖ:биомасса 10:1, продолжительность 2 ч.

4. Показано, что обработка биомассы ионными жидкостями повышает реакционную способность целлюлозной фракции в процессе ферментативного гидролиза, обеспечивая выход редуцирующих сахаров до 85%, что в 2,5 раза превышает значение для необработанной биомассы.

5. Синтезированные ионные жидкости характеризуются высокой биоразлагаемостью (76-88% за 28 суток) в аэробных условиях, что позволяет использовать их в промышленных процессах без риска накопления в окружающей среде.

6. Разработанный метод может стать основой для создания эффективных и экологически чистых технологий комплексной переработки разнообразных видов лигноцеллюлозных отходов в биотопливо и другие ценные продукты в рамках развития биоэкономики замкнутого цикла.

Заключение

Таким образом, в представленной работе предложен инновационный подход к переработке лигноцеллюлозных отходов сельского хозяйства и лесной промышленности (на примере пшеничной соломы) с использованием новых биоразлагаемых ионных жидкостей на основе холина и аминокислот. Разработанный метод позволяет селективно выделять лигнин, гемицеллюлозы и реакционноспособную целлюлозную фракцию, которая может быть эффективно трансформирована в сахара под действием ферментов.

Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие технологий экологически чистой переработки растительной биомассы для производства биотоплив и ценных химических соединений. Дальнейшие исследования должны быть направлены на оптимизацию и масштабирование процессов фракционирования лигноцеллюлозы, создание интегрированных схем биоконверсии с получением практически важных продуктов, а также разработку методов регенерации и повторного использования ионных жидкостей.

Реализация предложенного подхода позволит повысить эффективность использования возобновляемых ресурсов, сократить отходы и выбросы парниковых газов, внедрить принципы циркулярной экономики в сельское хозяйство и промышленность. Это будет способствовать постепенному переходу к устойчивому развитию, основанному на рациональном использовании биологических ресурсов планеты и сохранении природных экосистем для будущих поколений.

Список литературы:

1. Беренгартен М.Г., Амадиев А.М., Вайнштейн С.И., Пархаданов М.М., Рубина Е.С. Биологический утилизатор отходов, Записки горного института, т.166, СПб, 2005, с. 213-214

2. Кудрявцева Е. А., Рахимова Ю. И. Алгоритм выбора оборудования, работающего на альтернативных источниках энергии//Самарский государственный технический университет, г. Самара

3. Стребков Д. С., Щекочихин Ю. М., Росс М. Ю. Основные направления биотехнологического развития возобновляемой энергетики для производства альтернативных топлив из растительного сырья // Вестник ВИЭСХ. 2012. Т. 1. № 6. С. 43–50.

4. Романов А.А. Биомасса-источник энергии.

5. Варехов А.Г. Использование возобновляемого энергетического сырья и развитие биотопливных технологий.



6. Бабкин В.А., Иванова С.З., Федорова Т.Е., Медведева Е.Н., Малков Ю.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н., Иванова Н.В. Научные основы технологии комплексной переработки биомассы лиственницы.

7. Ветчинников Д.В. Экономически эффективные стратегии переработки отходов АПК на основе внедрения инноваций.

8. Леденев В.П., Кононенко В.В., Туршатов М.В., Кириллов Е.А., Алексеев В.В., Кривченко В.А., Моисеева Н.Д., Соловьев А.О. Разработка комплексной технологии микробной биоконверсии возобновляемого растительного сырья в этилацетат и кормопродукты.

9. Македон Г.М., Талавыря Н.П. Биоэкономика как одна из основ устойчивого развития общества.

10. Мифтахова Л.Х. Промышленные методы производства биодизельного топлив

