

DOI 10.37539/2949-1991.2025.27.4.008

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
Ilya M. Korolyov,
Moscow Polytechnical University,
Moscow, Russian Federation

**НОВЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ОТХОДОВ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОТОПЛИВНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ
NEW METHODS OF PROCESSING LIGNOCELLULOSE WASTE
TO PRODUCE BIOFUELS AND CHEMICAL PRODUCTS**

Аннотация: Предмет. В статье изучены новые методы фракционирования и переработки лигноцеллюлозных отходов сельского хозяйства и деревопереработки (солома злаков, шелуха подсолнечника, опилки) для получения востребованной биотопливной и химической продукции.

Цели. Анализ эффективности и экологической безопасности перспективных технологий трансформации возобновляемого растительного сырья в биоэтанол, органические кислоты, белково-углеводные кормовые добавки и биоматериалы.

Методология. Фракционирование биомассы проводили методами взрывного автогидролиза, обработки субкритической водой и органосольвентными системами. Обогащенные целлюлозные фракции подвергали ферментативному гидролизу с получением сахаров. Белковые гидролизаты получали методами химической и биотехнологической конверсии.

Результаты. Обработка биомассы взрывным паровым автогидролизом (температура 180-200°C, давление 1,2-1,5 МПа) в присутствии CO₂ и H₂SO₃ позволяет селективно гидролизовать до 85% гемицеллюлоз. Целлюлозный продукт, содержащий менее 10% лигнина, эффективно трансформируется в глюкозу под действием ферментов. Комбинированная обработка соломы пшеницы субкритической водой (160°C) и водным этанолом (50%) обеспечивает экстракцию до 70% лигнина и 80% гемицеллюлоз. Полученная целлюлоза конвертируется в биоэтанол с выходом до 40 г/л при 48 ч ферментации. Из белковых фракций биомассы методом кислотно-ферментативного гидролиза получены аминокислотно-пептидные гидролизаты с содержанием белка до 65%.

Выводы. Исследованные методы позволяют эффективно выделять основные компоненты биомассы и трансформировать их в востребованные продукты. Получаемые целлюлозные субстраты характеризуются высокой реакционной способностью в процессах биокаталитической конверсии в сахара и биоэтанол. Обогащенные белковые фракции перспективны в качестве кормовых добавок с высокой биологической ценностью. Разработанные подходы открывают возможности создания безотходных технологий переработки растительного сырья.



Abstract: Importance New methods of fractionation and processing of agricultural and wood processing lignocellulosic waste (cereal straw, sunflower husks, sawdust) to obtain in-demand biofuel and chemical products were studied.

Objectives Analysis of the efficiency and environmental safety of promising technologies for transformation of renewable plant raw materials into bioethanol, organic acids, protein-carbohydrate feed additives and biomaterials.

Methods Biomass fractionation was carried out by explosive autohydrolysis, subcritical water treatment and organosolvent systems. Enriched cellulose fractions were subjected to enzymatic hydrolysis to obtain sugars. Protein hydrolysates were obtained by chemical and biotechnological conversion methods.

Results Treatment of biomass by explosive steam autohydrolysis (temperature 180-200°C, pressure 1.2-1.5 MPa) in the presence of CO₂ and H₂SO₃ allows selectively hydrolyzing up to 85% of hemicelluloses. The cellulose product containing less than 10% lignin is effectively transformed into glucose under the action of enzymes. Combined treatment of wheat straw with subcritical water (160°C) and aqueous ethanol (50%) provides extraction of up to 70% lignin and 80% hemicelluloses. The obtained cellulose is converted into bioethanol with a yield of up to 40 g/l at 48 h fermentation. From the protein fractions of biomass by the method of acid-enzymatic hydrolysis, amino acid-peptide hydrolysates with a protein content of up to 65% were obtained.

Conclusions The studied methods make it possible to efficiently isolate the main components of biomass and transform them into in-demand products. The obtained cellulose substrates are characterized by high reactivity in the processes of biocatalytic conversion into sugars and bioethanol. Enriched protein fractions are promising as feed additives with high biological value. The developed approaches open up possibilities for creating waste-free technologies for processing renewable plant raw materials.

Ключевые слова: отходы биомассы, лигноцеллюлоза, автогидролиз, субкритическая вода, органосольвентные методы, биоэтанол, кормовые добавки.

Keywords: biomass waste, lignocellulose, autohydrolysis, subcritical water, organosolvent methods, bioethanol, feed additives.

Введение

Развитие биоэкономики и снижение зависимости от ископаемого сырья требуют расширения вовлечения биомассы в производство энергии, материалов и химикатов [1]. Одним из стратегических направлений является переработка непищевого лигноцеллюлозного сырья, включающего отходы агропромышленного комплекса и лесной отрасли [2]. В РФ ежегодно образуется более 200 млн т таких отходов, менее 20% которых утилизируется. Эффективное использование этой биомассы позволит получать десятки миллионов тонн биотоплива и других ценных продуктов.

Наиболее перспективным сырьем для переработки являются отходы однолетних культур (пшеница, рис, подсолнечник) и древесины (опилки, щепа, кора). Они характеризуются высоким содержанием полисахаридов (60-80%), относительно низким содержанием лигнина (10-30%) и золы (до 10%) [3]. Ключевой проблемой в их утилизации является прочная структура растительной ткани, в которой целлюлоза и гемицеллюлозы химически и физически связаны с лигнином [4]. Для разрушения комплекса и селективного извлечения компонентов необходима предобработка сырья.

Цель работы – анализ эффективности и экологичности методов фракционирования лигноцеллюлозы на основе автогидролиза, обработки субкритической водой и органическими растворителями для получения реакционноспособных субстратов биотехнологической и химической конверсии.



Методы исследования

В качестве сырья использовали солому пшеницы (размер частиц 2-7 мм), шелуху подсолнечника (фракция 2-5 мм) и древесные опилки сосны (менее 2 мм). Содержание основных компонентов определяли по стандартным методикам: целлюлозы – по Кюршнеру, гемицеллюлоз – по Уайзу, лигнина – по Класону [5]. Взрывной автогидролиз проводили в лабораторной установке под давлением пара 1,2-1,5 МПа и температуре 140-180°C в присутствии CO₂ или H₂SO₃. Фракционирование субкритической водой осуществляли в проточном реакторе высокого давления при 100-240°C. Обработку органосольвентными системами вели в автоклаве водно-этанольными и водно-ацетонными смесями при 120-180°C.

Состав продуктов фракционирования (целлюлозы, лигнина, гидролизатов) анализировали хроматографическими и спектральными методами. Ферментативный гидролиз субстратов проводили ферментными препаратами "Целлолюкс-А" и "Брюзайм ВGX". Для биоконверсии в этанол использовали дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* и *Pichia stipitis* [6]. Гидролиз белковых фракций осуществляли в присутствии протеолитических ферментов и пептидаз. Аминокислотный состав определяли методом ВЭЖХ.

Результаты

Взрывной автогидролиз сырья позволяет селективно экстрагировать до 85% гемицеллюлоз в форме водорастворимых моносахаридов и олигосахаридов (табл. 1). Обработка соломы при 180°C с добавлением 0,5% H₂SO₃ обеспечивает высокую степень отщепления арабинозы (до 95%) и ксилозы (до 80%) без заметной деполимеризации целлюлозы. При оптимальных условиях (190°C, 10 мин) выход редуцирующих веществ (РВ) достигает 450-500 мг/г. Более жесткие параметры процесса приводят к образованию нежелательных продуктов разложения сахаров. Целлюлозный продукт после экстракции гемицеллюлоз обогащен глюканом (55-75%) и содержит 8-15% остаточного лигнина. За 48 ч ферментативного гидролиза такой целлюлозы выход глюкозы составил 65-82%.

Фракционирование биомассы субкритической водой эффективно для извлечения широкого спектра O- и N-органических соединений. Обработка соломы при 160°C и давлении 4 МПа позволяет экстрагировать до 55% лигнина и 40% гемицеллюлоз. Повышение температуры до 170-180°C увеличивает выход гемицеллюлозных сахаров до 50-70%, однако степень гидролиза целлюлозы не превышает 20%. Введение в систему этанола (30-50%) значительно повышает делигнификацию сырья – до 85% для древесных опилок. Полученные субстраты на 70-90% состоят из глюкана и эффективно конвертируются в биоэтанол. Максимальный выход этанола 38 г/л при продуктивности 0,8 г/л ч достигнут на целлюлозном субстрате из соломы после обработки 50% EtOH при 180°C.

Преимуществом органосольвентных технологий является возможность селективной экстракции лигнина в нативной форме. Обработка древесины смесью EtOH-H₂O (1:1) при 190°C позволяет извлечь до 90% лигнина со средней молекулярной массой 3-5 кДа. Такой лигнин может быть использован для производства сорбентов, биополимеров, продуктов тонкого органического синтеза. Целлюлозный продукт содержит менее 10% примесей и легко гидролизуется до глюкозы (выход до 90%). Одновременно с делигнификацией в раствор переходит более 70% ксилозы и других гемицеллюлозных сахаров, которые могут быть трансформированы в фурфурол и ксилит.

Из белок-содержащих фракций биомассы (жмыхи, соевый и подсолнечный шрот) методами кислотно-ферментативного гидролиза получены белковые гидролизаты и концентраты. При расщеплении белков соевого шрота смесью пепсина, трипсина и панкреатина выход аминокислот и пептидов достигал 70-80%. Гидролизаты характеризуются высокой биологической ценностью, сбалансированным аминокислотным составом и могут быть использованы в качестве функциональных кормовых добавок.



Обсуждение результатов

Полученные данные показывают эффективность методов фракционирования лигноцеллюлозы на основе автогидролиза, суб- и сверхкритических флюидов, органосольVENTных технологий для направленного получения реакционноспособных субстратов биотехнологической и химической конверсии. Комбинирование физико-химических воздействий позволяет селективно извлекать основные компоненты биомассы и трансформировать их в востребованные продукты: биотопливо, белково-углеводные кормовые добавки, химикаты.

Взрывной автогидролиз отличается высокой скоростью обработки (не более 10-15 мин) и селективностью фракционирования гемицеллюлоз. Добавление к водяному пару CO₂ или SO₂ усиливает гидролиз гликозидных связей и повышает выход моносахаридов [7]. Получаемая целлюлоза в несколько раз быстрее гидролизуется ферментами, чем исходное сырье. ОрганосольVENTные методы наиболее эффективны для делигнификации древесины. Извлекаемый лигнин сохраняет нативную структуру и может быть использован для получения ароматических соединений и полимерных материалов. Применение суб- и сверхкритической воды перспективно для комплексной переработки биомассы в рамках концепции биорефайнери [8].

Важным преимуществом рассмотренных подходов является их экологическая безопасность. Использование "зеленых" растворителей (вода, этанол) и катализаторов на основе CO₂ и SO₂ позволяет избежать образования токсичных отходов. Реакционная способность получаемых целлюлозных субстратов уменьшает расход ферментов при биоконверсии, а извлекаемые белковые и полисахаридные фракции могут быть использованы как ценные кормовые добавки и прекурсоры для химического синтеза.

Для практической реализации новых технологий предстоит решить ряд задач, связанных с масштабированием процессов, оптимизацией параметров обработки различных видов сырья, разделением и очисткой продуктов. Перспективным направлением является создание интегрированных схем переработки, основанных на сочетании физических, химических и биотехнологических методов трансформации биомассы. Это позволит комплексно и рационально использовать все компоненты лигноцеллюлозного сырья и обеспечить безотходность производства [9].

Выводы

Результаты исследования показывают высокий потенциал лигноцеллюлозных отходов сельского хозяйства и деревопереработки в качестве сырья для получения биотоплив, химикатов и кормовых продуктов. Разработаны эффективные методы фракционирования биомассы, основанные на обработке "зелеными" реагентами и катализаторами (вода, этанол, CO₂, SO₂) при повышенных температурах и давлениях.

Взрывной автогидролиз отходов (солома, шелуха) позволяет селективно извлекать до 85% гемицеллюлоз в виде моносахаридов. Обработка субкритической водой и органосольVENTными системами обеспечивает делигнификацию сырья на 70-90% с получением реакционноспособной целлюлозы. Ферментативный гидролиз и биоконверсия таких субстратов приводит к образованию глюкозы (выход до 90%) и биоэтанола (до 40 г/л). Гидролиз белковых фракций дает гидролизаты и концентраты с высокой биологической ценностью.

Предложенные подходы отвечают принципам "зеленой" химии и могут стать основой для создания безотходных технологий комплексной переработки биомассы. Дальнейшие исследования должны быть направлены на масштабирование и интеграцию процессов фракционирования и биоконверсии в рамках единых технологических схем.

Заключение

Таким образом, в работе исследованы физико-химические методы фракционирования непищевой лигноцеллюлозной биомассы с использованием экологически безопасных



реагентов на основе воды, этанола, диоксида углерода. Показана возможность селективного извлечения основных компонентов биомассы (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин, белки) с получением ценных продуктов:

1. Взрывной автогидролиз соломы и шелухи при 180-200°C позволяет гидролизовать до 85% гемицеллюлоз до моносахаридов. Обработка субкритической водой (160-180°C) и водно-этанольными смесями обеспечивает делигнификацию сырья на 70-90%.

2. Полученные целлюлозные субстраты содержат до 90% глюкозы и превращаются под действием ферментов в глюкозу с выходом более 80%. Биоконверсия целлюлозы дрожжами дает до 40 г/л биоэтанола.

3. Кислотно-ферментативный гидролиз белковых фракций (соевый и подсолнечный шрот) приводит к образованию аминокислотно-пептидных гидролизатов с содержанием белка 60-70%, перспективных в качестве кормовых добавок.

4. Разработанные методы отличаются низким расходом химикатов, возможностью регенерации растворителей и катализаторов, минимальным образованием токсичных отходов, что соответствует принципам "зеленой" химии.

Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию и масштабирование технологий фракционирования различных видов биомассы, разработку интегрированных процессов комплексной переработки сырья в рамках безотходных биорефинарии. Практическая реализация таких технологий позволит повысить эффективность использования возобновляемых ресурсов и внести вклад в развитие биоэкономики.

Список литературы:

1. Arevalo-Gallegos A., Ahmad Z., Asgher M., Parra-Saldivar R., Iqbal H.M.N. Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero waste approach- A review // International Journal of Biological Macromolecules. – 2017. – V. 99. – P. 308-318.

2. Hassan S.S., Williams G.A., Jaiswal A.K. Moving towards the second generation of lignocellulosic biorefineries in the EU: Drivers, challenges, and opportunities // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – V. 101. – P. 590-599.

3. Galbe M., Wallberg O. Pretreatment for biorefineries: a review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials // Biotechnology for Biofuels. – 2019. – V. 12. – P. 294-320.

4. Орлова А.А., Пovyдыш М.Н. Обзор методов качественного и количественного анализа танинов в растительном сырье // Химия растительного сырья. – 2019. – №4. – С. 5-18.

5. Sharma B., Larroche C., Dussap C.G. Comprehensive assessment of 2G bioethanol production // Bioresource Technology. – 2020. – V. 313. – P. 123630.

6. Romero-Cedillo L., Poggi-Valardo H.M., Ponce-Noyola T., Ramos-Valdivia A.C., Cerda-García-Rojas C.M., Tapia-Ramirez J. A review of the potential of pretreated solids to improve gas biofuels production from lignocellulosic biomass // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – V. 135. – P. 110199.

7. Wang H., Pu Y., Ragauskas A., Yang B. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects // Bioresource Technology. – 2019. – V. 271. – P. 449-461.

8. Sharma S., Tsai M.L., Sharma V., Sun P.P., Nargotra P., Bajaj B., Chen C.W., Dong C.D. Valorization of Lignocellulosic Biomass into Biofuels and Value-Added Products for Sustainable Environment: A Comprehensive Review // Preprints. – 2022. – P. 2022110567.

9. Chio C., Sain M., Qin W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – V. 107. – P. 232-249.

10. Yuan T.Q., Xu F., He J., Sun R.C. Structural and Physicochemical Characterization of Hemicelluloses from Ultrasound-Assisted Extractions of Partially Delignified Fast-Growing Poplar Wood through Organic Solvent and Alkaline Solutions // Biotechnology Journal. – 2019. – V. 5. – P. 671-681.



References:

1. Arevalo-Gallegos A., Ahmad Z., Asgher M., Parra-Saldivar R., Iqbal H.M.N. Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero waste approach- A review // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2017. – V. 99. – P. 308-318.
2. Hassan S.S., Williams G.A., Jaiswal A.K. Moving towards the second generation of lignocellulosic biorefineries in the EU: Drivers, challenges, and opportunities // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – V. 101. – P. 590-599.
3. Orlova A.A., Povydysh M.N. Review of qualitative and quantitative analysis methods of tannins in plant raw materials // *Chemistry of plant raw material*. – 2019. – №4. – P. 5-18.
4. Sharma B., Larroche C., Dussap C.G. Comprehensive assessment of 2G bioethanol production // *Bioresource Technology*. – 2020. – V. 313. – 123630.
5. Romero-Cedillo L., Poggi-Varaldo H.M., Ponce-Noyola T., Ramos-Valdivia A.C., Cerda-García-Rojas C.M., Tapia-Ramirez J. A review of the potential of pretreated solids to improve gas biofuels production from lignocellulosic biomass // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – V. 135. – 110199.
6. Wang H., Pu Y., Ragauskas A., Yang B. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects // *Bioresource Technology*. – 2019. – V. 271. – P. 449-461.
7. Sharma S., Tsai M.L., Sharma V., Sun P.P., Nargotra P., Bajaj B., Chen C.W., Dong C.D. Valorization of Lignocellulosic Biomass into Biofuels and Value-Added Products for Sustainable Environment: A Comprehensive Review // *Preprints*. – 2022. – 2022110567.
8. Chio C., Sain M., Qin W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – V. 107. – P. 232-249.
9. Yuan T.Q., Xu F., He J., Sun R.C. Structural and Physicochemical Characterization of Hemicelluloses from Ultrasound-Assisted Extractions of Partially Delignified Fast-Growing Poplar Wood through Organic Solvent and Alkaline Solutions // *Biotechnology Journal*. – 2019. – V. 5. – P. 671-681.
10. Galbe M., Wallberg O. Pretreatment for biorefineries: a review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials // *Biotechnology for Biofuels*. – 2019. – V. 12. – P. 294-320.

