

УДК 661.728.7

**РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА, ПРИГОДНОЙ
ДЛЯ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА**

**CALCULATION OF OPTIMUM CONDITIONS FOR PRODUCTION OF OAT HULL
PULP SUITABLE FOR ENZYMATIC HYDROLYSIS**

Кухленко Алексей Анатольевич,
кандидат техн. наук, доцент, e-mail: ak-79@rambler.ru

Kukhlenko Alexey A., C. Sc., Associate Professor

Орлов Сергей Евгеньевич,
кандидат техн. наук, e-mail: ceppp@mail.ru

Orlov Sergey E., C. Sc

Иванова Дарья Борисовна,
кандидат техн. наук, e-mail: ivanovadasha84@mail.ru

Ivanova Daria B., C. Sc

Василишин Михаил Степанович,
кандидат техн. наук, доцент, e-mail: ipcet@ipcet.ru

Vasilishin Mikhail S., C. Sc., Associate Professor

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН, 659322,
Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), ul. Socialistcheskaya, 1, Biysk, Altai Krai, 659322, Russian Federation

Аннотация. Получение целлюлозы из быстрорастущего недревесного сырья для ее последующей переработки в биоэтанол является одним из приоритетных направлений в химической технологии. Разработка данного направления подразумевает создание новых технологических образцов оборудования, как для реализации отдельных стадий, так и для всего процесса в целом. Вместе с тем, внедрение такого оборудования неразрывно связано с установлением оптимальных условий проведения процесса, в результате чего достигается максимальная эффективность его использования. Настоящая работа посвящена решению указанных вопросов.

Цель работы: установление условий проведения операций делигнификации и отмыки технической целлюлозы, получаемой из плодовых оболочек овса.

Методы исследования основаны на экспериментально-статистической обработке результатов экспериментов отдельных операций.

Результаты. По результатам обработки экспериментальных данных описывающих кинетику отдельных операций (делигнификации сырья, отмыки целлюлозы и ферментативному гидролизу субстратов из нее) решена задача по определению оптимальных условий проведения каждой из операций. Проведение операций при выполнении оптимальных условий обеспечивает максимальный выход готового продукта соответствующего качества.

Abstract. The urgency of the discussed issue: Pulping from fast-growing non-woody raw material for its further conversion into bioethanol is one of the priority areas in the chemical engineering. Development of this area implies designing of new process equipment models both for implementing unit operations and for the entire process as a whole. Along with that, adaptation of such equipment is inseparable from establishing optimum conditions for the process, whereby the maximum efficiency of equipment use is achieved.

The main aim of the study: Establishment of optimum conditions for the unit operations of delignification and washing-off of the pulp that is obtained from oat hulls.

The methods used in the study: The methods are based on experimental-statistical processing of experimental results of the unit operations.

The results: The problem of determining the optimum conditions for each of the unit operations was solved based on processing of the results of the experimental data describing the kinetics of the unit operations (feed-

stock delignification, pulp washing-off, and enzymatic hydrolysis of pulp substrates). If the optimum conditions are met, the unit operations provide the maximum yield of the finished product with the relevant quality.

Ключевые слова: делигнификация, плодовые оболочки овса, отмыка целлюлозы, ферментативный гидролиз, поиск оптимальных условий.

Keywords: delignification, oat hulls, pulp washing-off, enzymatic hydrolysis, search for optimum conditions

Получение биоэтанола для использования его в качестве топлива является одним из приоритетных направлений в химической технологии. В настоящее время существуют различные способы переработки в данный продукт как древесного так и недревесного сырья [1-15]. При этом в качестве перспективного источника растительного происхождения в Алтайском крае в полной мере могут рассматриваться различные отходы сельскохозяйственных культур [10-15], к числу которых в полной мере можно отнести плодовые оболочки овса (ПОО). Использование такого сырья является актуальным ввиду его наличия в достаточных количествах для организации производства. согласно данным [10, 13, 14] плодовые оболочки овса имеют массу порядка 28 % от массы зерна, при этом количество целлюлозы в них достигает 47 % масс.

Процесс переработки ПОО в биоэтанол – многостадийный независимо от способа переработки исходного сырья. Одним из перспективных способов переработки такого сырья в биоэтанол является способ сбраживания продуктов ферментативного гидролиза технической целлюлозы, полученной из ПОО. Для реализации указанного способа необходимо на первом этапе получить в достаточном количестве техническую целлюлозу, пригодную для проведения ферментативного гидролиза.

Получение технической целлюлозы сопряжено с решением проблемы удаления из оболочек овса нецеллюлозных примесей, оказывающих ингибирующее воздействие на реакцию ферментативного гидролиза. Основным компонентом ПОО замедляющим скорость гидролиза является лигнин, количество которого в сырье может достигать значений 17-20 % масс. В связи с этим первоочередной задачей при получении технической целлюлозы является операция удаления лигнина (делигнификация). Следующей операцией после делигнификации является операция отмыки полученного волокнистого продукта от экстракта и его отделение от отмычной воды.

Эффективность физического воздействия на процесс удаления лигнина из ПОО определяется конструктивными особенностями применяемой технологической аппаратуры, режимными параметрами операции и физико-химическими свойствами обрабатываемой среды. Аналогичные факторы оказывают прямое воздействие и на эффективность отмыки полученного волокнистого продукта. В результате варьирования указанными факторами при реализации операций делигнификации и отмыки возможно получение продукта с достаточно большим разбросом как по содержанию целевого компонента – целлюлозы, так и

нечеллюлозных примесей. В связи с этим представляется актуальным проведение исследований, направленных на оптимизацию операций делигнификации и отмыки при получении технической целлюлозы из ПОО, таким образом, чтобы максимально увеличить выход продукта, который по своим свойствам был бы пригоден для эффективного проведения ферментативного гидролиза.

Целью настоящего исследования являлся поиск оптимальных условий операций делигнификации и отмыки технической целлюлозы в контексте пригодности полученного продукта к реакции ферментативного гидролиза.

Для достижения заявленной цели необходимо выполнить работы по изучению кинетики делигнификации, отмыки и ферментативного гидролиза, на основе которых составить математическую модель сложенными на нее ограничениями для определения оптимальных условий процесса получения целлюлозы.

По нашим представлениям наиболее полное и быстрое удаление лигнина из ПОО осуществляется при одновременном наложении нескольких активных воздействий на обрабатываемое сырье: интенсивного перемешивания обрабатываемой среды и одновременного механического разрушения оболочек овса в результате их взаимодействия с рабочими органами аппарата. В качестве аппарата, сочетающего в себе такие принципы воздействия на обрабатываемую среду, нами рассматривался роторно-пульсационный аппарат (РПА). В результате обработки ПОО в водно-щелочном растворе в установке с роторно-пульсационным аппаратом была построена экспериментально-статистическая модель вида [15]:

$$C(\tau)=C_p-(C_0-C_p) \cdot \exp(-k\tau), \quad (1)$$

где $C(\tau)$ – мгновенное значение содержания лигнина в обрабатываемом материале, % масс.; $C_0=19\%$ – начальное содержание лигнина, % масс.; $C_p=C_p(t, n, C_{NaOH}, \delta)$ – конечное значение содержания лигнина, % масс.; $k=k(t, n, C_{NaOH}, \delta)$ – коэффициент, характеризующий скорость удаления лигнина, мин^{-1} ; τ – продолжительность обработки, мин; t – температура среды, $^{\circ}\text{C}$; n – скорость вращения ротора РПА, об/мин; C_{NaOH} – концентрация гидроокиси натрия в растворе, г/л; δ – величина радиального зазора между ротором и статором РПА, мм.

Математическая модель позволяет прогнозировать кинетику извлечения лигнина, то есть определять его массовое содержание в любой момент времени.

Согласно полученным результатам отмечено, что в зависимости от условий проведения экспе-

риментов массовое содержание лигнина в получаемой целлюлозе находится в диапазоне 2,8 % – 10,8 %.

При проведении операции делигнификации полученный продукт, как было отмечено выше, представляет собой волокнистую массу. Ее отделение и отмыка от водно-щелочного раствора с помощью друк-фильтра представляется сложной процедурой, осуществление которой требовало значительных затрат времени порядка 1,5–2 ч.

С целью сокращения времени для проведения операции отмыки и отделения полученной целлюлозы была разработана установка отмыки технической целлюлозы на базе емкостного аппарата, центробежного насоса и проточного фильтра.

где $C'(\tau')$ – мгновенное содержание гидроокиси натрия в растворе, г/л; C_0' – начальное массовое содержание гидроокиси натрия в растворе, г/л; $K_{NaOH} = K_{NaOH}(Q, Q_F)$ – коэффициент, характеризующий скорость удаления гидроокиси натрия из раствора, мин⁻¹; Q, Q_F – циркуляционный и фильтрационный расходы, л/мин; τ' – продолжительность отмыки, мин.

Разработанная математическая модель отмыки технической целлюлозы в аппарате с проточным фильтром позволяет определить концентрацию гидроокиси натрия в любой момент времени.

С целью совершенствования способа получения технической целлюлозы рассмотренным способом нами была разработана объединенная уста-

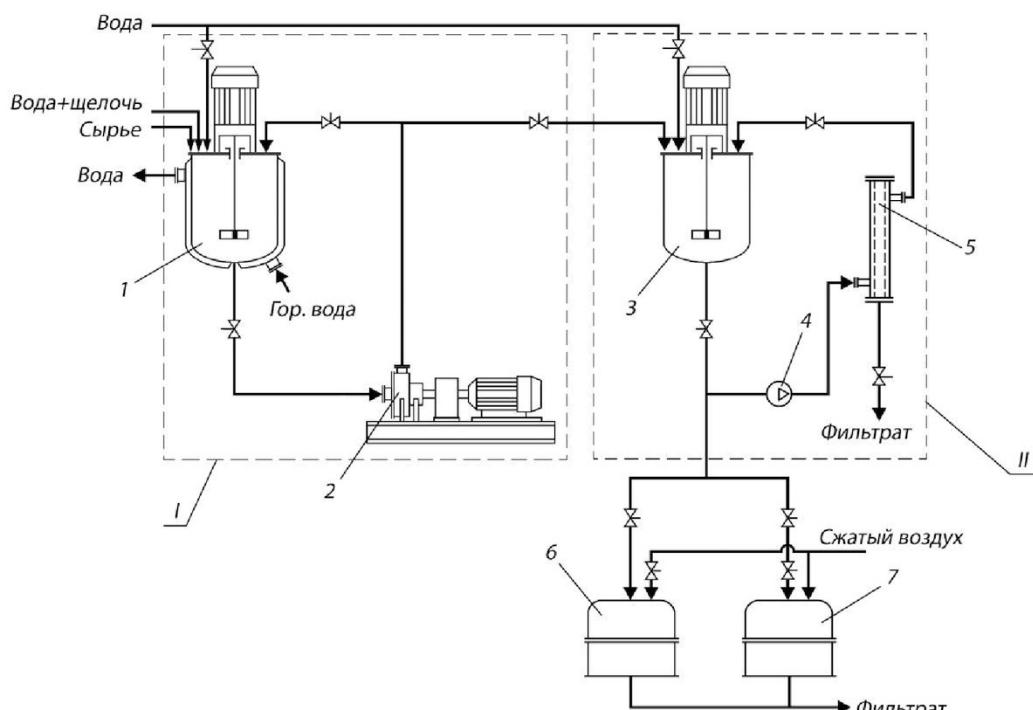


Рис. 1. Схема установки для получения целлюлозы: 1, 3 – емкостные аппараты; 2 – РПА; 4 – центробежный насос; 5 – проточный фильтр; 6, 7 – друк-фильтры

Fig. 1. A diagram of the setup for pulping: 1, 3 – vessel apparatuses, 2 – rotary pulsating apparatus, 4 – centrifugal pump, 5 – flow-through filter; 6, 7 – druk filters

Проведение предварительных расчетов показало целесообразность применения установки с проточным фильтром для сокращения продолжительности операции отмыки [16]. Обработка водно-щелочной суспензии полученной после делигнификации целлюлозы в установке с проточным фильтром позволила установить кинетику данной операции. В результате выполнения серии опытов установлено, что наиболее значимое воздействие на скорость отмыки оказывают начальное содержание щелочи, циркуляционный и фильтрационный расход. Обработка опытных данных позволила вычислить кинетику этой операции в виде зависимости:

$$C'(\tau') = C_0' \cdot \exp(-K_{NaOH} \cdot \tau'), \quad (2)$$

новка по получению технической целлюлозы, состоящей из двух последовательно соединенных установок делигнификации и отмыки (рис. 1).

Согласно полученным экспериментальным данным установлено, что выход готовой технической целлюлозы существенно зависит от режимных параметров операции делигнификации и слабо зависит от режимных параметров операции отмыки. В результате статистической Работа установки осуществляется следующим образом.

В емкостной аппарат 1 контура делигнификации I, загружаются исходные компоненты – водно-щелочной раствор и ПОО. В результате многократного прохождения обрабатываемой среды по контуру I из сырья частично удаляется лигнин.

При этом сами плодовые оболочки разрушаются, в результате чего на выходе из контура I образуется суспензия технической целлюлозы в водно-щелочном растворе. Операция проводится по методике, описанной в работе [15]. Длительность операции определяется достижением целлюлозой требуемого качества. По окончании операции делигнификации суспензия из контура I перекачивается с помощью РПА 2 в емкостной аппарат 3, входящего во II циркуляционный контур. Продолжительность операции разгрузки контура I равна продолжительности операции загрузки контура II. После разгрузки контура I в него загружается следующая партия сырья и водно-щелочного раствора. Одновременно с этим в циркуляционном контуре II с помощью циркуляционного насоса 4 и проточного фильтра 5 проводится операция отмыки, полученной после операции делигнификации технической целлюлозы. Продолжительность операции отмыки также определяется достижением мгновенной концентрацией щелочи в растворе и целлюлозе величины, равной 1% масс. Отмытая в контуре II целлюлоза в виде волокнистого продукта сбрасывается на один из фильтров 6 или 7, где осуществляется операция ее отделения от промывной воды. обработки опытов по получению целлюлозы в установке, представленной на рис. 1, определено, что вели

чину выхода готового продукта можно описать зависимостью вида:

$$Y=70,83-0,05 \cdot t + 4,167 \cdot 10^{-4} \cdot n - 0,288 \cdot C_{NaOH} + 2,75 \cdot \delta \quad (3)$$

где Y – выход технической целлюлозы, %.

С целью определения границы приемлемого качества полученной целлюлозы для организации процесса ферментативного гидролиза нами была проведена серия экспериментов по изучению его кинетики с полученным в установке (рис. 1) образцами целлюлоз. Результаты опытов по кинетике ферментативного гидролиза образцов представлены в работе [17]. Согласно этим данным можно заключить, что под приемлемым качеством технической целлюлозы следует понимать такую целлюлозу, содержание лигнина в которой не превышает 6,5 % масс и остаточным количеством гидроокиси натрия не более 1 % масс. При соблюдении указанных требований, предъявляемых к качеству полученной таким способом целлюлозы, согласно результатам выполненных экспериментов заметно, что количество редуцирующих веществ, полученных из субстратов целлюлоз, можно принять постоянным.

Таким образом, для построения математической модели для оптимизации процесса получения технической целлюлозы в установке, представленной на рис.1, в качестве параметра оптимизации следует рассматривать функцию Y . Максимум функции Y определяется из выражения (3), с учетом ввода следующих ограничений. Под ограничениями, накладываемыми на математическую

модель, следует принимать технические требования, предъявляемые к полученной целлюлозе:

- количество остаточного лигнина в целлюлозе, определяемого по уравнению (1) должно быть не более 6,5 % масс;

- остаточное количество гидроокиси натрия, вычисляемого по зависимости (2), не должно превышать 1 % масс.

Так как величина циркуляционного расхода Q в контуре II поддерживалась постоянной и составляла 5 л/мин, то в качестве варьируемых параметров при решении задачи оптимизации рассматривались t , n , C_{NaOH} , δ и Q_F . При этом все указанные параметры, кроме δ , рассматривались как непрерывные. Параметр δ при решении задачи вводился как дискретная величина, изменяемая с шагом 0,5 мм.

Решение задачи оптимизации процесса получения технической целлюлозы осуществлялось методом приведенного градиента. Согласно полученному решению в качестве оптимальных условий проведения операции делигнификации следует считать: температуру $t = 60$ °C; частоту вращения ротора РПА $n = 2400$ об/мин; начальную концентрацию гидроокиси натрия $C_{NaOH} = 18,71$ г/л; радиальный зазор между ротором и статором РПА $\delta = 2$ мм. При этом оптимальная продолжительность этой операции составит $t = 32$ мин.

Оптимальная продолжительность операции отмыки в значительной степени зависит от эффективности фильтра. Ее в общем случае можно найти как экспериментальным, так и теоретическим путем. Она во многом определяется отношением фильтрационного и циркуляционного расходов:

$$\Delta Q\% = \frac{Q_F}{Q} \cdot 100\%.$$

Если, как было отмечено ранее, величина циркуляционного расхода во всех экспериментах была постоянной, то величина фильтрационного расхода во многом определяется количеством открытых пор фильтра, через которые производится отделение водно-щелочного раствора от твердого осадка. При сокращении количества открытых пор вследствие их забивки волокнистым продуктом величина Q_F может меняться в большом диапазоне, что отражается и на оптимальной продолжительности операции отмыки.

Согласно теоретическим исследованиям по определению оптимальной продолжительности операции отмыки, представленным на рисунке 2, видно, что по мере забивки пор фильтровальной ткани, величина отношения расходов $\Delta Q\%$ существенно уменьшается с 15 % до 10%, что приводит к увеличению продолжительности операции с 6,25 до 9,70 мин.

Зависимость, представленная на рис. 2, получена при начальной концентрации щелочи в растворе $C_{NaOH} = 18,71$ г/л.

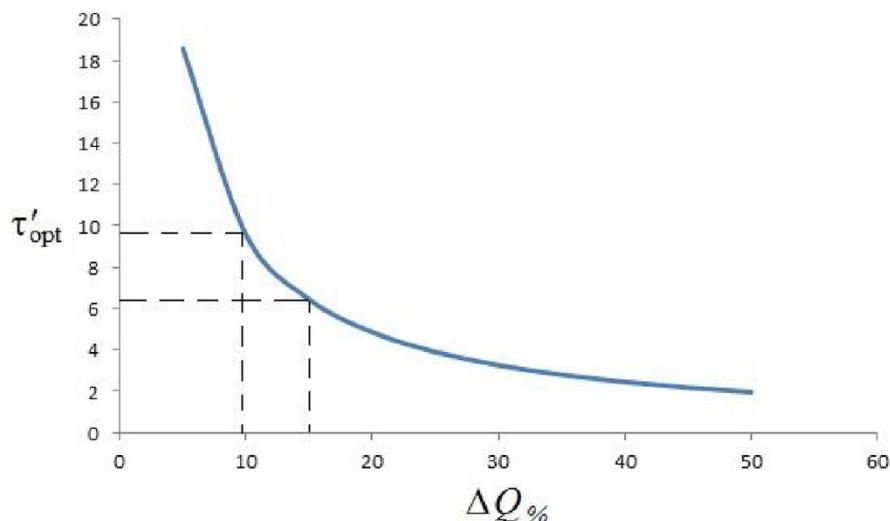


Рис. 2. Зависимость оптимального времени отмывки целлюлозы от отношения фильтрационного и циркуляционного расходов

Fig. 2. Optimum time of pulp washing-off plotted against the relation between seepage discharge and circulation flow rate

Результаты расчета, представленные на рис. 2, позволяют определить объем свежей воды, требуемой для выполнения операции отмывки. Согласно полученным результатам установлено, что оптимальная продолжительность операции отмывки намного меньше оптимальной продолжительности операции делигнификации. При этом, можно заметить, что при выполнении операции отмывки возможно повторное использование проточного фильтра без трудоемкой операции – замены фильтровальной ткани.

В результате выполненного исследования операций делигнификации и отмывки в установке, представленной на рис. 1, а также принимая во внимание результаты исследования ферментативного гидролиза полученной целлюлозы [17], определены оптимальные условия проведения этих операций. Установлено, что использование предложенного способа переработки ПОО в техническую целлюлозу позволяет значительно сократить общее время на выполнение процесса в 2-3 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Pilot scale pretreatment of wheat straw and comparative evaluation of commercial enzyme preparations for biomass saccharification and fermentation / R. Agrawal, A. Satilewal, R. Gaur, A. Mathur, R. Kumar, R.P. Gupta, D.K. Tuli // Biochemical Engineering Journal – 2015. – Vol. 102. – P. 54-61.
2. Pilot scale conversion of wheat straw to ethanol via simultaneous saccharification and fermentation / B.C. Saha, N.N. Nichols, N. Qureshi, G.J. Kennedy, L.B. Iten, M.A. Cotta // Bioresource Technology – 2015. – Vol. 175. – P. 17-22.
3. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production / S.I. Mussatto, G. Dragone, P.M.R. Guimaraes, J.P.A. Silva, L.M. Carneiro, I.C. Roberto, A. Vicente, L. Domingues, J.A. Teixeira // Biotechnology Advancer. – 2010. – Vol. 28. P. 817–830.
4. Castro, R.C.A. Effect of nutrient supplementation on ethanol production in different strategies of saccharification and fermentation from acid pretreated rice straw / R.C.A. Castro, I.C. Roberto // Biomass and Bioenerg. – 2015. – Vol. 78. – P. 156–163.
5. Integrated production of xylonic acid and bioethanol from acid-catalyzed steam-exploded corn stover / J. Zhu, Y. Rong, J. Yang, X. Zhou, Y. Xu, L. Zhang, J. Chen, Q. Yong, S. Yu // Appl. Biochem. Biotechnol. – 2015. – Vol. 176. – P. 1370-1381.
6. Enzymatic hydrolysis of celluloses obtained via the hydrothermal processing of miscanthus and oat hulls / E.I. Makarova, V.V. Budaeva, E.A. Skiba, G.V. Sakovich // Catalysis in Industry. – 2014. – Vol. 6. – No. 1. – P. 67-71.
7. Опыт масштабирования ферментативного гидролиза технических целлюлоз из мискантуса и плодовых оболочек овса / Г.В. Сакович, В.В. Будаева., Е.А. Скиба, Е.И. Макарова, И.Н. Павлов, А.Н. Кортусов, В.Н. Золотухин // Ползуновский вестник. – 2012. – № 4. – С. 173-176.
8. Скиба, Е.А. Методика определения биологической доброкачественности гидролизатов из целлюлозосодержащего сырья с помощью штамма *Saccharomyces cerevisiae* ВКПМ Y-1693 // Известия вузов.

- Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – № 1 (16). – С. 34-44.
9. Versatile thermobaric setup and production of hydrotropic cellulose therein / I.N. Pavlov, M.N. Denisova, E.I. Makarova, V.V. Budaeva, G.V. Sakovich // Cellulose Chemistry and Technology. – 2015. – Vol. 49. – No. 9-10. – P. 847-852.
 10. Макарова, Е.И. Биоконверсия непищевого целлюлозосодержащего сырья часть 1 / Е.И. Макарова, В.В. Будаева // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т.6. – № 2(17). – С. 43-50.
 11. Kinetics of the Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Materials at Different Concentrations of the Substrate / V.V. Budaeva, E.A. Skiba, O.V. Baibakova, E.I. Makarova, S.E. Orlov, A.A. Kukhlenko, E.V. Udaratina, T.P. Shcherbakova, A.V. Kuchin, G.V. Sakovich G.V. // Catalysis in Industry. – 2016. – Vol. 8. – No. 1. – P. 81-87.
 12. Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Materials in Aqueous Media and the Subsequent Microbiological Synthesis of Bioethanol / E.A. Skiba, V.V. Budaeva, O.V. Baibakova, E.V. Udaratina, E.G. Shakhmatov, T.P. Shcherbakova, A.V. Kuchin, G.V. Sakovich // Catalysis in Industry. – 2016. – Vol. 8. – No. 2. – P. 168–175.
 13. Биоэтанол из целлюлозы плодовых оболочек овса / Е.А. Скиба, В.В. Будаева, Е.И. Макарова, И.Н. Павлов, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 22. – С. 202-205.
 14. Pulps isolated from miscanthus, oat hulls, and intermediate flax straw with sodium benzoate / Denisova M.N., Budaeva V.V., Pavlov I.N. // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 32. – No. 2. – P. 202-205.
 15. Исследование процесса щелочной делигнификации плодовых оболочек овса в роторно-пульсационном аппарате методами математического планирования эксперимента / А.А. Кухленко, С.Е. Орлов, А.Г. Карпов, Д.Б. Иванова, О.С. Иванов, М.С. Василишин, М.Н. Берещинова // Химическая технология. – 2015. – Т.16. – № 7. – С. 443-447.
 16. К определению напорно-расходных характеристик проточного фильтра / М.С. Василишин, О.С. Иванов, А.Г. Карпов, А.А. Кухленко, А.Г. Овчаренко, Д.Б. Иванова // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4-1. – С.123-125.
 17. Кухленко, А.А. Разработка экспериментально-статистической модели процесса ферментативного гидролиза технической целлюлозы, полученной из плодовых оболочек овса / А.А. Кухленко, С.Е. Орлов, О.В. Байбакова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2014. – № 2(6). – С. 164-166.

REFERENCES

1. Pilot scale pretreatment of wheat straw and comparative evaluation of commercial enzyme preparations for biomass saccharification and fermentation / R. Agrawal, A. Satlewal, R. Gaur, A. Mathur, R. Kumar, R.P. Gupta, D.K. Tuli // Biochemical Engineering Journal – 2015. – Vol. 102. – R. 54-61.
2. Pilot scale conversion of wheat straw to ethanol via simultaneous saccharification and fermentation / B.C. Saha, N.N. Nichols, N. Qureshi, G.J. Kennedy, L.B. Iten, M.A. Cotta // Bioresource Technology – 2015. – Vol. 175. – R. 17-22.
3. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production / S.I. Mussatto, G. Dragone, P.M.R. Guimaraes, J.P.A. Silva, L.M. Carneiro, I.C. Roberto, A. Vicente, L. Domingues, J.A. Teixeira // Biotechnology Advancer. – 2010. – Vol. 28. P. 817–830.
4. Castro, R.C.A. Effect of nutrient supplementation on ethanol production in different strategies of saccharification and fermentation from acid pretreated rice straw / R.C.A. Castro, I.C. Roberto // Biomass and Bioenerg. – 2015. – Vol. 78. – R. 156–163.
5. Integrated production of xylonic acid and bioethanol from acid-catalyzed steam-exploded corn stover / J. Zhu, Y. Rong, J. Yang, X. Zhou, Y. Xu, L. Zhang, J. Chen, Q. Yong, S. Yu // Appl. Biochem. Biotechnol. – 2015. – Vol. 176. – R. 1370-1381.
6. Enzymatic hydrolysis of celluloses obtained via the hydrothermal processing of miscanthus and oat hulls / E.I. Makarova, V.V. Budaeva, E.A. Skiba, G.V. Sakovich // Catalysis in Industry. – 2014. – Vol. 6. – No. 1. – P. 67-71.
7. Опыт масштабирования ферментативного гидролиза технических целлюлоз из мискантуса и плодовых оболочек овса / Г.В. Сакович, В.В. Будаева, Е.А. Скиба, Е.И. Макарова, И.Н. Павлов, А.Н. Кортусов, В.Н. Золотухин // Ползуновский вестник. – 2012. – № 4. – С. 173-176.
8. Скиба, Е.А. Методика определения биологической доброкачественности гидролизатов из целлюлозосодержащего сырья с помошью штамма *Saccharomyces cerevisiae* VKPM Y-1693 // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – № 1 (16). – С. 34-44.
9. Versatile thermobaric setup and production of hydrotropic cellulose therein / I.N. Pavlov, M.N. Denisova,

- E.I. Makarova, V.V. Budaeva, G.V. Sakovich // Cellulose Chemistry and Technology. – 2015. – Vol. 49. – No. 9-10. – P. 847-852.
10. Makarova, E.I. Biokonversija nepishhevogo celljulozosoderzhashhego syr'ja chast' 1 / E.I. Makarova, V.V. Budaeva // Izvestija vuzov. Prikladnaja himija i biotekhnologija. – 2016. – T.6. – № 2(17). – S. 43-50.
11. Kinetics of the Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Materials at Different Concentrations of the Substrate / V.V. Budaeva, E.A. Skiba, O.V. Baibakova, E.I. Makarova, S.E. Orlov, A.A. Kukhlenko, E.V. Udaratina, T.P. Shcherbakova, A.V. Kuchin, G.V. Sakovich G.V. // Catalysis in Industry. – 2016. – Vol. 8. – No. 1. – P. 81-87.
12. Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Materials in Aqueous Media and the Subsequent Microbiological Synthesis of Bioethanol / E.A. Skiba, V.V. Budaeva, O.V. Baibakova, E.V. Udaratina, E.G. Shakhmatov, T.P. Shcherbakova, A.V. Kuchin, G.V. Sakovich // Catalysis in Industry. – 2016. – Vol. 8. – No. 2. – P. 168–175.
13. Biojetanol iz celljulozy plodovyh obolochek ovsy / E.A. Skiba, V.V. Budaeva, E.I. Makarova, I.N. Pavlov, V.N. Zolotuhin, G.V. Sakovich // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. – 2013. – T. 16. – № 22. – S. 202-205.
14. Pulps isolated from miscanthus, oat hulls, and intermediate flax straw with sodium benzoate / Denisova M.N., Budaeva V.V., Pavlov I.N. // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 32. – No. 2. – P. 202-205.
15. Issledovanie processa shhelochnoj delignifikacii plodovyh obolochek ovsy v rotorno-pul'sacionnom apparete metodami matematicheskogo planirovaniya jeksperimenta / A.A. Kuhlenko, S.E. Orlov, A.G. Karpov, D.B. Ivanova, O.S. Ivanov, M.S. Vasilishin, M.N. Bereshhinova // Himicheskaja tehnologija. – 2015. – T.16. – № 7. – S. 443-447.
16. K opredeleniju naporno-rashodnyh harakteristik protochnogo fil'tra / M.S. Vasilishin, O.S. Ivanov, A.G. Karpov, A.A. Kuhlenko, A.G. Ovcharenko, D.B. Ivanova // Polzunovskij vestnik. – 2015. – № 4-1. – S.123-125.
17. Kuhlenko, A.A. Razrabotka jeksperimental'no-statisticheskoy modeli processa fermentativnogo gidroliza tehnicheskoy celljulozy, poluchennoj iz plodovyh obolochek ovsy / A.A. Kuhlenko, S.E. Orlov, O.V. Bajbakova // Juzhno-Sibirskij nauchnyj vestnik. – 2014. – № 2(6). – S. 164-166.

Поступило в редакцию 27.12.2016
Received 27.12.2016