

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

Научная статья

УДК 676.022, 662.7, 663.534

DOI: 10.26730/1999-4125-2022-2-19-30

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ МИСКАНТУСА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕДУЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЕГО ТОПЛИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Масютин Яков Андреевич¹,
Ван Елена Юрьевна¹,
Смага Мария Артуровна¹,
Басова Юлия Сергеевна¹,
Михайлов Владимир Геннадьевич²

¹Балтийский федеральный университет имени И. Канта

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

*для корреспонденции: uma1989@mail.ru



Информация о статье

Поступила:

17 февраля 2022 г.

Одобрена после

рецензирования:

30 марта 2022 г.

Принята к публикации:

29 апреля 2022 г.

Ключевые слова:

мискантус, целлюлоза, глюкоза, редуцирующие вещества, редуцирующие сахара, ферментативный гидролиз, состав ферментов, биоэтанол, химическая инженерия топлива, биотехнология

Аннотация.

Растительное сырье на сегодняшний день является одним из наиболее востребованных альтернативных источников энергии. Среди большого многообразия видов данного сырья мискантус выделяется рядом конкурентных преимуществ, таких как высокая урожайность с гектара и неприхотливость при культивировании. В связи с этим целью настоящей работы являлось сравнительное исследование ряда способов его делигнификации с целью получения целлюлозосодержащего продукта и его дальнейшего гидролиза смесью ферментных препаратов, а также проведение технико-экономической оценки данного многостадийного процесса. Методами исследования в работе являлись весовой анализ для оценки выхода целлюлозы и содержания лигнина; фотометрический метод определения α -целлюлозы; SEM для оценки результатов делигнификации мискантуса; фотометрический метод определения РВ.

В результате было исследовано влияние методов щелочной, кислотной и комплексной делигнификации мискантуса китайского Зебринус (*Miscanthus sinensis Zebrinus*) на выход редуцирующих веществ из образцов целлюлозы, полученных в результате данного процесса. В качестве объекта сравнения выступали образцы исходного необработанного мискантуса. Ферментативный гидролиз проводился смесью препаратов «Целлюлаза» и «Ксиланаза» в оптимальных условиях, экспериментально подобранных авторами в предыдущем исследовании.

Предварительное технико-экономическое обоснование получения топливного биоэтанола показывает конкурентоспособность технологии переработки мискантуса с предварительной обработкой азотной кислотой и предгидролизом перуксусной кислотой за счет снижения себестоимости товарной продукции с сохранением высоких показателей сквозного извлечения целевого продукта из исходного сырья.

Для цитирования: Масютин Я.А., Ван Е.Ю., Смага М.А., Басова Ю.С., Михайлов В.Г. Исследование способов делигнификации мискантуса для получения редуцирующих веществ и экономические аспекты его топливной переработки // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2022. № 2 (150). С. 19-30. doi: 10.26730/1999-4125-2022-2-19-30

В настоящее время в качестве сырья для получения целлюлозы активно исследуются растения рода Мискантус (*Miscanthus Anderss.*), чему есть целый ряд причин. Общее содержание целлюлозы в мискантусе колеблется в интервале от 40 до 50% в зависимости от возраста растения, ее преобладающее количество находится в стебле [1]. Представители данной культуры могут произрастать на одном участке в течение 15-20 лет и ежегодно приносить урожай сухой массы в размере 12-18 т/га, что связано с характерным для мискантуса особым С4-путем фотосинтеза. Выращивание мискантуса менее затратно по сравнению с другими сельскохозяйственными культурами [2, 3]. Простота возделывания и низкая стоимость, хорошая адаптационная способность и неприхотливость делают мискантус перспективным биоэнергетическим ресурсом [4]. Однако доказано, что культивирование мискантуса выгодно только в больших количествах (для снижения себестоимости) и при получении урожая не менее 15 т/га [2]. По этой причине целесообразно искать наиболее экономически рентабельные пути переработки мискантуса на начальных стадиях – из сухой биомассы в целлюлозу – для дальнейшего получения биоэнергетического продукта. Установлено, что процесс обработки исходной сухой биомассы влияет на последующие этапы получения биотоплива [5, 6, 7, 8]. Актуальной задачей биотехнологии является рассмотрение методик подготовки сырья и их влияние на количественные и качественные характеристики необходимого продукта, а также самих методов выделения целлюлозы из целлюлозосодержащего сырья.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния выбора ферментного препарата и методов обработки целлюлозосодержащего сырья на выделение редуцирующих веществ из целлюлозы.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- наработка образцов целлюлозы из мискантуса тремя методами: щелочной делигнификации, перуксусной делигнификации и перуксусной делигнификации с предгидролизом разбавленной азотной кислотой;
- исследование основных физико-химических свойств полученных образцов целлюлозы по ГОСТ 595-79;
- проведение ферментативного гидролиза полученных образцов целлюлозы в оптимальных условиях смесью ферментных препаратов «Целлюлаза» и «Ксиланаза» с получением кинетических зависимостей процесса синтеза ПВ;
- проведение технико-экономической оценки процесса переработки мискантуса.

Получение целлюлозы из мискантуса

Исследование процесса переработки мискантуса включало в себя несколько этапов:

- 1) механическая обработка мискантуса китайского Зебринус (*Miscanthus sinensis Zebrinus*) с целью увеличения активности основных компонентов биомассы, снижения выхода побочных продуктов и уменьшения расхода реактивов [3];
- 2) проведение делигнификации по методикам щелочной и окислительно-кислотной делигнификации, в т.ч. с предгидролизом образца перед последней;
- 3) проверка качества полученного материала в соответствии со стандартом;
- 4) изучение структуры полученных образцов методом SEM.

Целые растения и их части высушивали в суховоздушном термостате ТС-1/20 СПУ при температуре 80°C в течение суток. Высушенные растения измельчали на лабораторной аналитической мельнице ИКА А11 basic. Полученную сухую биомассу разделяли на три части для дальнейшей обработки.

Нарработка первого образца целлюлозы проводилась по методике перуксусной делигнификации согласно методике В [9]. Полученную целлюлозу (рис. 1а) сушили в термостате



Рис. 1. Целлюлоза, полученная методом перуксусной Ц1 (а) и щелочной Ц2 (б) делигнификации.
Fig. 1. Cellulose obtained by peracetic C1 (a) and alkaline C2 (b) delignification.



Рис. 2. Предгидролиз и перуксусная делигнификация целлюлозы Ц3.
Fig. 2. Prehydrolysis and peracetic delignification of cellulose C3.

(а- высушенная биомасса после предгидролиза, б- целлюлоза, полученная методом перуксусной делигнификации с предобработкой).

Таблица 1. Выход полученной целлюлозы относительно сухой биомассы.
Table 1. Yield of obtained pulp relative to dry biomass.

Целлюлоза	Выход, %
Ц1	54,20 ± 2,71
Ц2	64,30 ± 3,22
Ц3	76,90 ± 3,85

Таблица 2. Целевые показатели полученных образцов целлюлозы.
Table 2. Target values of the obtained pulp samples.

Образцы целлюлозы	Показатели		
	Массовая доля лигнина, %	Массовая доля α-целлюлозы, %	Влажность, %
Ц1	0,303 ± 0,015	80,2 ± 4,0	9,10 ± 0,46
Ц2	1,497 ± 0,074	84,8 ± 4,2	9,50 ± 0,48
Ц3	0,192 ± 0,004	87,2 ± 4,4	9,00 ± 0,45
Ц4	18,41*	50,97*	9,22 ± 0,41

и взвешивали. Вторая часть сухой биомассы мискантуса использовалась для щелочной делигнификации согласно методике А [9]. Полученную целлюлозу (рис. 1б) сушили в термостате и взвешивали.

Третий образец целлюлозы был получен методом перуксусной делигнификации с предобработкой. Сначала осуществлялся предгидролиз сырья: 20,00 граммов предварительно высушенного до постоянной массы сырья помещали в круглодонную двугорлую колбу объемом 250,0 см³ с термометром и обратным холодильником, затем добавляли 2%-ный раствор азотной кислоты при гидромодуле 1:15. Процесс продолжали 4 часа при температуре 90°C. Полученный полупродукт фильтровали на вакуумном фильтре и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученную полуцеллюлозу (рис.2а) сушили в

термостате и взвешивали. В дальнейшем полученный материал использовали для проведения делигнификации с перуксусной кислотой аналогично образцу Ц1 [9] (рис.2б).

Выход полученных образцов целлюлозы относительно сухой биомассы (% масс.) рассчитывали по формуле (1):

$$\% \text{ масс.} = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100, \quad (1)$$

где % масс. – выход полученной целлюлозы относительно сухой биомассы мискантуса, %;

m_1 – масса сухой биомассы мискантуса, г;

m_2 – масса целлюлозы, полученной в ходе процесса делигнификации, г.

Результаты определения выхода полученных целлюлоз относительно сухой биомассы представлены в таблице 1.

Полученные образцы целлюлоз проверяли на соответствие ГОСТ 595-79. Целевыми показателями качества полученных образцов были выбраны массовая доля остатка, нерастворимого в серной кислоте (лигнина), массовая доля α -целлюлозы и влажность. Методики определения целевых показателей проводили согласно ГОСТ 595-79. Результаты определений представлены в таблице 2.

Показатели образца Ц4 по литературным данным в расчете на абсолютно сухую массу [10].

После оценки основных показателей качества образцы подготавливались для проведения сканирующей электронной микроскопии (SEM) для оценки структуры до и после химической обработки. Для проведения SEM было необходимо обезвоживать образцы. Для этого полученные образцы целлюлоз выдерживали сначала в деионизированной воде в течение 2 суток, затем в формалине и растворах этанола (70, 80, 90, 96%-ные растворы), затем в ксилоле. Обезвоженные образцы передавали в лабораторию НТП «Фабрика» БФУ им. И. Канта для дальнейшего анализа. Исследования образцов методом электронной микроскопии были выполнены на двухлучевой станции Zeiss Crossbeam 540, входящей в состав уникальной научной установки «Научно-образовательный многофункциональный комплекс подготовки и проведения синхротронных исследований» (УНУ «Synchrotron-like»).

Поверхность необработанного образца целлюлозы мискантуса Ц4 (рис.к 3.1) волокнистая, наиболее гладкая, плотная, упорядоченная. Структура образца Ц1 (рис. 3.2) более раздробленная, мелкая, менее упорядоченная, волокна уложены менее плотно, заметны изгибы и шероховатости, края гладкие. Структура образца Ц2 (рис. 5.3) также мелкая, раздробленная, заметны неоднородные края. Структура образца Ц3 (рис. 3.4) также обладает более мелкой структурой, края наиболее раздроблены. В результате кислотной обработки (образец Ц1) произошел гидролиз гемицеллюлоз, структура целлюлозы не нарушена. При обработке щелочью (образец Ц2) и кислотной обработке с предгидролизом (образец Ц3) наблюдается частичная деструкция и самой целлюлозы.

По результатам SEM изменения структуры целлюлозы мискантуса от наименьших к наибольшему в ряду выглядят следующим образом:

$$\text{Ц4} < \text{Ц1} < \text{Ц2} < \text{Ц3}$$

Предполагается, что реакционная способность целлюлозы напрямую зависит от целостности ее структуры. Тогда предположительно наибольший выход редуцирующих веществ из целлюлозы мискантуса будет давать образец, полученный методом кислотной делигнификации с предобработкой (Ц3).

Для подтверждения гипотезы на второй стадии эксперимента проводили ферментативный гидролиз полученных образцов целлюлозы мискантуса.

Проведение ферментативного гидролиза полученных образцов мискантуса смесью ферментных препаратов «Целлюлаза» и «Ксиланаза»

С установленными в предыдущем исследовании оптимальными параметрами (рН 3,6; температура $T = 55$ °С; соотношение ферментов К:Ц = 2:3; концентрация смеси фермента $C_{\text{фп}} = 40$ мг/см³) был проведен итоговый ферментативный гидролиз на образцах целлюлозы (Ц1–Ц4), полученных в первом блоке работы. По результатам эксперимента построены графики, отражающие динамику протекания реакции ФГ (рис. 6). Детектирование РВ в гидролизатах проводилось с помощью медно-щелочного реактива фотометрическим методом [11].

Согласно рисунку 4, образцы целлюлозы в ряду от меньшей реакционной способности к большей по результатам мониторинга выделения из них РВ в ходе ферментативного гидролиза смесью препаратов «Ксиланаза» : «Целлюлаза» 2:3 выглядят следующим образом:

$$\text{Ц}_4 < \text{Ц}_1 < \text{Ц}_2 < \text{Ц}_3.$$

Согласно рисунку 4, ферментативный гидролиз образцов целлюлозы мискантуса протекает следующим образом. Наибольшая концентрация РВ в гидролизатах достигается при ФГ образца Ц₃ по причине его наибольшей реакционной способности ввиду аморфности его структуры после

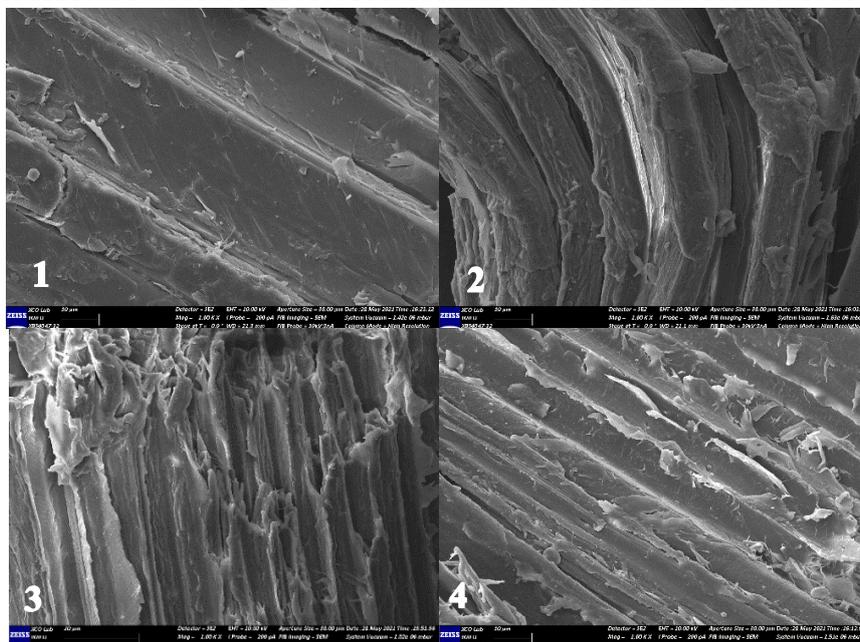


Рис. 3. Микрофотографии поверхностей образцов целлюлозы мискантуса:

Figure 3. Micrographs of the surfaces of Miscanthus cellulose samples:

1 – мискантус без обработки (Ц₄); 2 – целлюлоза кислотной делигнификации (Ц₁); 3 – целлюлоза щелочной делигнификации (Ц₂); 4 – целлюлоза кислотной делигнификации с предобработкой (Ц₃)

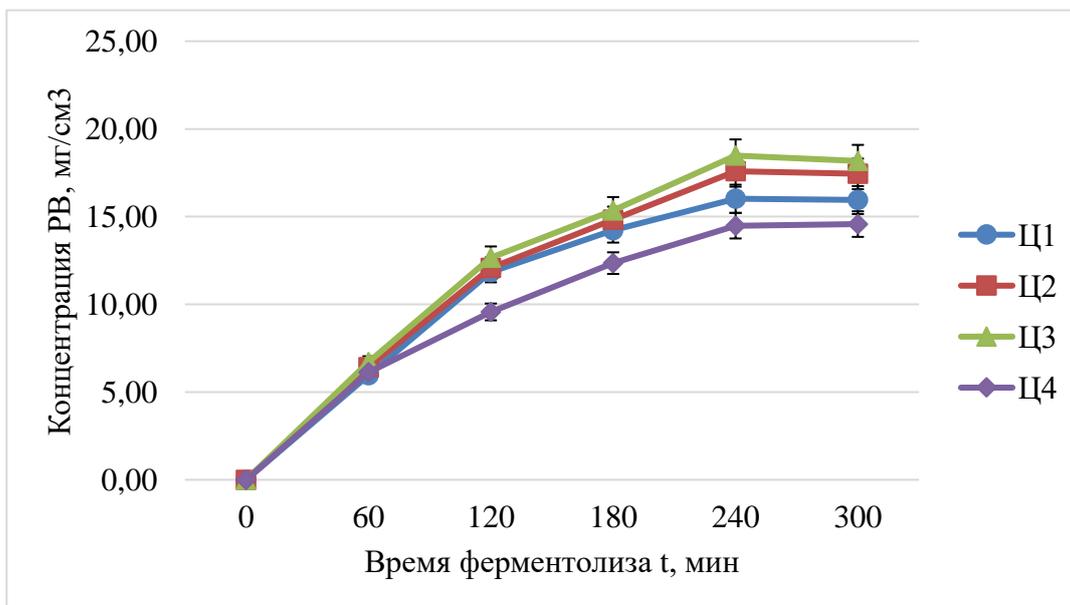


Рис. 4. Динамика ферментативного гидролиза образцов целлюлозы, полученных делигнификацией мискантуса и исходного образца мискантуса (Ц₁-Ц₄) со смесью препаратов «Ксиланаза» : «Целлюлаза» 2:3.

Fig. 4. Dynamics of enzymatic hydrolysis of cellulose samples obtained by delignification of Miscanthus and the initial sample of Miscanthus (C₁-C₄) with a mixture of preparations "Xylanase" : "Cellulase" 2:3.

Таблица 3. Основные затраты на производство.

Table 3. Main production costs.

Наименование затрат	Един.	Цена, \$	Объем	Итого, тыс. \$
Посевной комплекс	шт.	256 000,0	5,0	1280,00
Сеялка пропашная	шт.	15 000,0	5,0	75,00
Грузовой транспорт	шт.	50 000,0	25,0	1250,00
Спиртовозы	шт.	70 000,0	5,0	350,00
Проектно-строительные работы	тыс. \$		800,0	800,00
Непредвиденные и неучтенные затраты	тыс. \$		500,0	500,00
Всего затрат в основное производство	тыс. \$		4 255,0	4255,00

Таблица 4. Смета затрат на сырье и материалы.

Table 4. Estimate of the cost of raw materials and supplies.

Наименование	Един.	Расход сырья и реактивов на 1 ед. продукции	Цена, \$	Расход сырья и реактивов на годовой выпуск	Стоимость сырья и реактивов, на годовой выпуск, тыс. \$
Мискантус	т	4,42	10	44 247,8	442,48
Азотная кислота	т	0,4	2,2	15 486,73	33,72
Перуксусная кислота	т	0,4	1,9	15 486,73	29,80
Смесь ферментных препаратов «Целлюлаза» и «Ксиланаза»	кг	0,082	2,0	823,00	1,65
Прессованные дрожжи	кг	3,1	2,5	3 200,00	8,00
Итого					515,64

Таблица 5. Калькуляция себестоимости на единицу продукции и годовой выпуск.

Table 5. Calculation of unit cost and annual output.

Статьи расхода	Затраты на единицу продукции, \$	Стоимость годового выпуска, \$
Сырье и материалы	51,5639	515 639,00
Электроэнергия и водоснабжение	7,47	74778,7
Текущий ремонт	20,0	200 000,0
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	15,9	159 000,0
ГСМ	48,6	486 618,0
Общехозяйственные расходы	50,0	500 000,0
Затраты на оплату труда, в т.ч. отчисления на социальные нужды	76,48	764800,0
Транспортные расходы	3,4	34 691,1
Попутная продукция (диоксид углерода)	50,0	500 000,0
ИТОГО СЕБЕСТОИМОСТЬ:	223,41	2235526,8

проведения делигнификации в наиболее жестких условиях (предгидролиз разбавленной азотной кислотой + гидролиз в присутствии перуксусной кислоты). Щелочная делигнификация, несмотря на худшее удаление лигнина, эффективнее, чем делигнификация с перуксусной кислотой с точки зрения выхода РВ, в том числе потому, что при первом процессе остается больше целлюлозы в конечном полупродукте, в то время как деструкция перуксусной кислотой значительнее, и соответственно больше целевых компонентов переходят в раствор и теряются при обработке.

Как и следовало ожидать, ферментативный гидролиз образцов целлюлозы мискантуса идет лучше по сравнению с образцами МКЦ, исследованными авторами в предыдущей публикации [12]: выделение РВ увеличивается при использовании образцов Ц₁, Ц₂ и Ц₃ соответственно. Большее выделение РВ при использовании образцов целлюлозы мискантуса в сравнении с образцами МКЦ обусловлено различием их структур: целлюлоза мискантуса имеет волокнистую структуру, которая проще поддается химической обработке, в отличие от кристаллической структуры МКЦ.

Технико-экономическое обоснование получения РВ и топливного биоэтанола из мискантуса.

Для прогнозирования целесообразности вовлечения мискантуса в производственный цикл по схеме ЦЗ – предобработка растений азотной кислотой с последующей делигнификацией перуксусной кислотой и гидролизом было рассчитано предварительное технико-экономическое обоснование по производству топливного биоэтанола, которое проводилось согласно [13]. Данные по выходу биоэтанола из лигнинсодержащего сырья были взяты в соотношении 1 т мискантуса/22,6 дал биоэтанола согласно [14]. Расчет был проведен на получение 10000 т биоэтанола в год с попутной продукцией диоксида углерода в количестве 5600 т/год, который можно перерабатывать на жидкую углекислоту или сухой лед [15]. Капитальные затраты были взяты с учетом выращивания мискантуса непосредственно на землях АПК и строительства производства или реконструкции и переоснащения зданий и оборудования действующего предприятия (например, спиртового завода). В таблице 3 приведены основные затраты на производство. В таблице 4 приведена смета затрат, калькуляция себестоимости продукции представлена в таблице 5.

С учетом производительности завода 10000 т биоэтанола в год и продажи попутной продукции диоксида углерода себестоимость 1 т биоэтанола составит 223,41 USD или 0,29 \$/л, что ниже стоимости за биоэтанол по данным [16].

Выводы

В ходе работы в лабораторных условиях было получено три образца целлюлозы мискантуса китайского согласно трем различным методам делигнификации (кислотная, щелочная и кислотная делигнификация с предобработкой). Были исследованы основные характеристики полученных образцов, а также образца сравнения – исходного мискантуса (табл. 2). По результатам эксперимента лучшим по качеству является образец целлюлозы, полученный из мискантуса методом перуксусной делигнификации с предобработкой (ЦЗ). Данный образец имеет наименьшее в ряду содержание лигнина и наибольшее содержание α-целлюлозы.

При сравнении щелочного и кислотно-окислительного методов делигнификации целлюлозы мискантуса на основании основных характеристик полученных образцов целлюлозы выявлено, что при окислительной кислотной делигнификации удаление лигнина происходит полнее, но за счет большей деструкции, что подтверждается большей убылью массы полученного образца (на 10,1%), деструкции подвергается и сама целлюлоза, поэтому образец после щелочной делигнификации содержит больше α-целлюлозы в своем составе.

Полученные образцы целлюлозы были подвергнуты микрофотографированию методом SEM (рис. 5). По результатам анализа у всех исследуемых образцов выявлены структурные изменения по сравнению с необработанными образцами мискантуса (Ц4): у образцов целлюлозы мискантуса Ц₁, Ц₂, Ц₃ прошел гидролиз гемицеллюлоз, у образцов Ц₂ и Ц₃ имеются следы частичной деструкции целлюлозы. На основе SEM и выявленных структурных особенностей образцов предложен ряд, отражающий реакционную способность: Ц₄ < Ц₁ < Ц₂ < Ц₃.

В результате проведения ферментативного гидролиза в установленных ранее оптимальных условиях всех четырех исследуемых целлюлозосодержащих образцов смесью ферментных препаратов «Целлюлаза» и «Ксиланаза» в соотношении 2:3 было установлено максимальное выделение РВ для каждого образца (рис. 5). Образцы от наименьшего выделения РВ к наибольшему расположены в ряду: Ц₄ < Ц₁ < Ц₂ < Ц₃, что подтвердило выдвинутую ранее гипотезу о реакционной способности после анализа морфологии образцов по результатам SEM. Таким образом, образец целлюлозы, полученный путем перуксусной делигнификации с предгидролизом азотной кислотой, демонстрирует наибольший выход РВ после ФГ.

Предварительное технико-экономическое обоснование показывает целесообразность проведения укрупненных исследований по схеме переработки образца ЦЗ с получением топливного биоэтанола. При производительности завода 10000 т/год биоэтанола с дополнительной попутной продукцией диоксида углерода себестоимость 1 т топливного биоэтанола составит 223,41 USD или 0,22 \$/л, что ниже стоимости за биоэтанол на международном рынке [16].

Авторы выражают благодарность Ивану Игоревичу Лягуну, научному сотруднику МНИЦ «Когерентная рентгеновская оптика для установок «Мегасайенс» (МНИЦ «РО») БФУ им. И. Канта за проведение SEM образцов целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гисматулина Ю. А. Химический состав перспективного недревесного сырья – мискантуса и соломы льна-межеумка // *Фундаментальные исследования*. 2016. Т. 2. № 4. С. 249-252.
2. Володькин А. А. Мискантус гигантский – перспективный источник энергии // *Инновационные технологии в АПК: теория и практика: сборник статей VIII Международной научно-практической конференции*. 2020. С. 48-49.
3. Анисимов А. А., Хохлов Н. Ф., Тараканов И. Г. Мискантус (*Miscanthus spp.*) в России: возможности и перспективы // *Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования*. 2016. № 12. С. 3-5.
4. Берсенева С. А., Ивлева О. Е., Маслова А. О. Технические возможности видов рода мискантус (*Miscanthus Anderss*) и перспективы его возделывания на территории Приморского края // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2020. Т. 97. № 7 (часть 2). С. 6-10.
5. Kumar A. K., Sharma S. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review // *Bioresources and Bioprocessing*. 2017. Т. 4. № 1. P. 1-19.
6. Кан С. В., Пайзуллаева В. Ф., Пайзуллаева У. Ф. Перспективы использования некоторых видов пустынных растений для получения биоэтанола // *ECLSS International Online Conference on Economics and Social Sciences*. Kielce. 2020. С. 211-229.
7. Кузнецова В. В., Анисеева М. В., Врублевская В. И. Антифрикционный природный композит и его строение // *Труды БГТУ. Серия 1: Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов*. 2017. Т. 192. № 1. С. 125-134.
8. Макарова Е. И., Будаева В. В. Биоконверсия непищевого целлюлозосодержащего сырья. Часть 1 // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2016. Т. 18. № 3. С. 18.
9. Kriger O., Budenkova E., Babich O., Suhii S., Patyukov N., Masyutin Ya., Dolganuk V., Chupakhin E. The Process of Producing Bioethanol from Delignified Cellulose Isolated from Plants of the *Miscanthus* Genus // *Bioengineering*. 2020. Vol. 7. Iss. 2. P. 61.
10. Будаева В. В., Гисматулина Ю. А., Золотухин В. Н., Сакович Г. В., Вепрев С. Г., Шумный В. К. Показатели качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом в лабораторных и опытно-промышленных условиях из мискантуса // *Ползуновский Вестник*. 2013. № 3. С. 162-168.
11. Хабаров Ю. Г., Камакина Н. Д., Вешняков В. А. Фотометрический метод количественного определения редуцирующих сахаров в растворах // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. 2008. № 5. С. 129-134.
12. Масютин Я. А., Ван Е. Ю., Смага М. А., Басова Ю. С., Михайлов В. Г. Исследование влияния методов предобработки микрокристаллической целлюлозы и условий ее ферментативного гидролиза на выход редуцирующих веществ // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2022. № 1. С. 44-55. DOI 10.26730/1999-4125-2022-1-44-55.
13. Мельникова Т. Ф., Сагитов Р. Ф. Методика расчета экономических показателей при проектировании и модернизации машин и аппаратов химических и пищевых производств: методические указания. Оренбург: ГОУ ОГУ. 2005. 49 с.
14. Байбакова О. В. Биоконверсия лигноцеллюлозного субстрата мискантуса в этанол // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 2 (часть 13). С. 2783-2786.
15. Матковский П. Е., Яруллин Р. С., Старцева Г. П., Седов И. В. Биоэтанол: технологии получения из возобновляемого растительного сырья и области применения // *Альтернативная энергетика и экология*. 2010. Т. 86. № 6. С. 95-105.
16. Байбакова О. В. Разработка технологии получения биоэтанола из нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья: дис. ... канд. тех. наук. Щелково. 2017. 150 с.

© 2022 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Масютин Яков Андреевич, Балтийский федеральный университет имени И. Канта (236016, Россия, г. Калининград, ул. А. Невского, 14), кандидат химических наук, доцент, yma1989@mail.ru

Ван Елена Юрьевна, Балтийский федеральный университет имени И. Канта (236016, Россия, г. Калининград, ул. А. Невского, 14), кандидат технических наук, доцент, evan@kantiana.ru

Смага Мария Артуровна, магистрант, Балтийский федеральный университет имени И. Канта (236016, Россия, г. Калининград, ул. А. Невского, 14), specialforschool33@mail.ru

Басова Юлия Сергеевна, магистрант, Балтийский федеральный университет имени И. Канта (236016, Россия, г. Калининград, ул. А. Невского, 14), lastochka-99@bk.ru

Михайлов Владимир Геннадьевич, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), кандидат технических наук, доцент, mvg.eohp@kuzstu.ru

Заявленный вклад авторов:

Масютин Я.А. – постановка исследовательской задачи; научный менеджмент; обзор соответствующей литературы; концептуализация исследования; написание текста, сбор и анализ данных; обзор соответствующей литературы; выводы; написание текста.

Ван Е.Ю. – постановка исследовательской задачи; научный менеджмент; обзор соответствующей литературы; концептуализация исследования; написание текста, сбор и анализ данных; обзор соответствующей литературы; выводы; написание текста.

Смага М.А. – постановка исследовательской задачи; научный менеджмент; обзор соответствующей литературы; концептуализация исследования; написание текста, сбор и анализ данных; обзор соответствующей литературы; выводы; написание текста.

Басова Ю.С. – постановка исследовательской задачи; научный менеджмент; обзор соответствующей литературы; концептуализация исследования; написание текста, сбор и анализ данных; обзор соответствующей литературы; выводы; написание текста.

Михайлов В.Г. – постановка исследовательской задачи; научный менеджмент; обзор соответствующей литературы; концептуализация исследования; написание текста, сбор и анализ данных; обзор соответствующей литературы; выводы; написание текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

STUDY OF MISCANTHUS DELIGNIFICATION METHODS FOR REDUCING SUBSTANCES PRODUCTION AND ECONOMIC ASPECTS OF ITS FUEL-AIMED PROCESSING

Iakov A. Masiutin¹, Elena Iu. Van¹,
Maria A. Smaga¹, Julia S. Basova¹,
Vladimir G. Mikhailov²

¹Immanuel Kant Baltic Federal University, 14 A. Nevsky str., Kaliningrad, 236016, Russia

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

*for correspondence: yma1989@mail.ru



Article info

Submitted:

17 February 2022

Approved after reviewing:

30 March 2022

Accepted for publication:

29 April 2022

Keywords: miscanthus, cellulose, glucose, reducing substances, reducing sugars, enzymatic hydrolysis, enzyme composition, bioethanol, chemical engineering of fuels, biotechnology

Abstract.

Plant raw materials are, nowadays, one of the most popular alternative energy sources. Among the wide variety of types of this raw material, miscanthus stands out for a number of competitive advantages, such as high yield per hectare and unpretentiousness during cultivation. In this regard, the purpose of this work was a comparative study of a number of methods for its delignification in order to obtain a cellulose-containing product and its further hydrolysis with a mixture of enzyme preparations, as well as a feasibility study of this multi-stage process. The research methods in the work were weight analysis to assess the yield of cellulose and lignin content; photometric method for the determination of α -cellulose; SEM to assess miscanthus delignification results; photometric method for reducing substances quantification.

As a result, the influence of methods of alkaline, acid integrate delignification of *Miscanthus sinensis* Zebrinus on the yield of reducing substances from cellulose samples obtained as a result of this process was studied. The objects of comparison were samples of the original untreated miscanthus. Enzymatic hydrolysis was carried out with a mixture of preparations "Cellulase" and "Xylanase" under optimal conditions, experimentally selected by the authors in the previous study. As a result of the feasibility study, it was found that the most energy-consuming stages are the stage of mechanical grinding and enzymatic hydrolysis, the longest stage is the chemical delignification of miscanthus samples, including the stage of their preparation.

Preliminary feasibility study of fuel bioethanol production shows the competitiveness of miscanthus processing technology with pretreatment with nitric acid and prehydrolysis with peracetic acid due to the reduction of the cost of commercial products while maintaining high rates of through extraction of the target product from the feedstock

For citation: Masiutin I.A., Van E.Iu., Smaga M.A., Basova J.S., Mikhailov V.G. Study of miscanthus delignification methods for reducing substances production and economic aspects of its fuel-aimed processing. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2022; 2(150):19-30. (In Russ., abstract in Eng.). doi: 10.26730/1999-4125-2022-2-19-30

REFERENCES

1. Gismatulina Yu.A. Khimicheskiy sostav perspektivnogo nedrevesnogo syr'ya – miskantusa i solomy l'na-mezheumka [The chemical composition of promising non-timber raw materials - miscanthus and flax straw]. *Fundamental'nye issledovaniya [Fundamental Research]*. 2016; 2(40):249-252.
2. Volod'kin A.A. Miskantus gigantskiy – perspektivnyy istochnik energii [Miscanthus giant - a promising source of energy]. *Innovatsionnye tekhnologii v APK: teoriya i praktika: sbornik statey VIII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii [Innovative technologies in the agro-industrial complex: theory and practice: Collection of articles of the VIII International Scientific and Practical Conference]*. 2020; 48-49.

3. Anisimov A.A., Khokhlov N.F., Tarakanov I.G. Miskantus (*Miscanthus* spp.) v Rossii: vozmozhnosti i perspektivy [*Miscanthus (Miscanthus spp.) in Russia: opportunities and prospects*]. *Novye i netraditsionnye rasteniya i perspektivy ikh ispol'zovaniya* [New and unconventional plants and prospects for their use]. 2016; 12:3-5.
4. Berseneva S.A., Ivleva O.E., Maslova A.O. Tekhnicheskie vozmozhnosti vidov roda miskantus (*Miscanthus Anderss*) i perspektivy ego vozdel'yvaniya na territorii primorskogo kraya [Technical capabilities of species of the genus *Miscanthus (Miscanthus Anderss)* and prospects for its cultivation in Primorsky Krai]. *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International research journal]. 2020; 97(7):6-10.
5. Kumar A.K., S. Sharma S. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and Bioprocessing*. 2017; 4(1):1-19.
6. Kan S.V., Payzullaeva V.F., Payzullaeva U.F. Perspektivy ispol'zovaniya nekotorykh vidov pustynnykh rasteniy dlya polucheniya bioetanol [Prospects for the use of some types of desert plants for the production of bioethanol]. ECLSS International Online Conference on Economics and Social Sciences, Kielce. 2020; 211-229.
7. Kuznetsova V.V., Anikeeva M.V., Vrublevskaya V.I. Antifriktsionnyy prirodnyy kompozit i ego stroenie [Antifriction natural composite and its structure]. *Trudy BGTU. Seriya 1: Lesnoe khozyaystvo, prirodopol'zovanie i pererabotka vozobnovlyaemykh resursov* [Proceedings of BSTU. Series 1: Forestry, nature management and processing of renewable resources]. 2017; 192(1):125-134.
8. Makarova E.I., Budaeva V.V. Biokonversiya nepishchevogo tsellyulozosoderzhashchego syr'ya. Chast' 1 [Bioconversion of non-food cellulose-containing raw materials. Part 1]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Bulletin of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2016; 18(3):18.
9. Kriger O., Budenkova E., Babich O., Suhii S., Patyukov N., Masyutin Ya., Dolganuk V., Chupakhin E. The Process of Producing Bioethanol from Delignified Cellulose Isolated from Plants of the *Miscanthus* Genus. *Bioengineering*. 2020; 7(2):61.
10. Budaeva V.V., Gismatulina Yu.A., Zolotukhin V.N., Sakovich G.V., Veprev S.G., Shumnyy V.K. Pokazateli kachestva tsellyulozy, poluchennoy azotnokislym sposobom v laboratornykh i opytno-promyshlennykh usloviyakh iz miskantusa [Quality indicators of cellulose obtained by the nitrate method in laboratory and pilot conditions from *miscanthus*]. *Polzovniy Vestnik* [Polzovniy Bulletin]. 2013; 3:162-168.
11. Khabarov Yu.G., Kamakina N.D., Veshnyakov V.A. Fotometricheskii metod kolichestvennogo opredeleniya redutsiruyushchikh sakharov v rastvorakh [Photometric method for the quantitative determination of reducing sugars in solutions]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal* [Bulletin of higher educational institutions. Forest journal]. 2008; 5:129-134.
12. Masyutin Ya.A., Van E.Yu., Smaga M.A., Basova Yu.S., Mikhailov V.G. Issledovanie vliyaniya metodov predobrabotki mikrokri-stallicheskoj cellyulozy i usloviy ee fermentativnogo gidroliza na vy`ход reducirovannykh veshchestv [Study of the impact of pretreatment method of microcrystalline cellulose and its enzyme hydrolysis conditions on yield of reducing substances]. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kuzbass State Technical University]. 2022. 1(149):44-55. DOI 10.26730/1999-4125-2022-1-44-55.
13. Mel'nikova T. F., Sagitov R. F. Metodika rascheta ekonomicheskikh pokazateley pri proektirovani i modernizatsii mashin i apparatov khimicheskikh i pishchevykh proizvodstv: metodicheskie ukazaniya [Method for calculating economic indicators in the design and modernization of machines and apparatus for chemical and food industries: guidelines]. Sagitov. Orenburg: GOU OGU; 2005. 49 p.
14. Baybakova O.V. Biokonversiya lignotsellyuloznogo substrata miskantusa v etanol [Bioconversion of Lignocellulosic *Miscanthus* Substrate to Ethanol]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental Research]. 2015; 2(13): 2783-2786.
15. Matkovskiy P.E., Yarullin R.S., Startseva G.P., Sedov I.V. Bioetanol: tekhnologii polucheniya iz vozobnovlyaemogo rastitel'nogo syr'ya i oblasti primeneniya [Bioethanol: technologies for production from renewable plant materials and applications]. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya* [Alternative energy and ecology]. 2010; 86(6):95-105.
16. Baybakova O.V. Razrabotka tekhnologii polucheniya bioetanol iz netraditsionnogo tsellyulozosoderzhashchego syr'ya: dis. ... kand. tekhn. nauk [Development of technology for obtaining bioethanol from non-traditional cellulose-containing raw materials: PhD thesis of ... candidate of technical sciences]. Shchelkovo. 2017; 150 p.

© 2022 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Iakov A. Masiutin, Immanuel Kant Baltic Federal University (14 A. Nevsky str., Kaliningrad, 236016, Russia), C. Sc. in Chemistry, associate professor, yma1989@mail.ru

Elena Iu. Van, Immanuel Kant Baltic Federal University (14 A. Nevsky str., Kaliningrad, 236016, Russia), C. Sc. in Engineering, associate professor, evan@kantiana.ru

Maria A. Smaga, undergraduate, Immanuel Kant Baltic Federal University (14 A. Nevsky str., Kaliningrad, 236016, Russia), specialforschool33@mail.ru

Julia S. Basova, undergraduate, Immanuel Kant Baltic Federal University (14 A. Nevsky str., Kaliningrad, 236016, Russia), lastochka-99@bk.ru

Vladimir G. Mikhailov, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (28 street Vesennyya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), C. Sc. in Engineering, associate professor, mvg.eohp@kuzstu.ru

Contribution of the authors:

Iakov A. Masiutin – research problem statement; scientific management; reviewing the relevant literature; conceptualisation of research; writing the text, data collection; data analysis; reviewing the relevant literature; drawing the conclusions; writing the text.

Elena Iu. Van – research problem statement; scientific management; reviewing the relevant literature; conceptualisation of research; writing the text, data collection; data analysis; reviewing the relevant literature; drawing the conclusions; writing the text.

Maria A. Smaga – research problem statement; scientific management; reviewing the relevant literature; conceptualisation of research; writing the text, data collection; data analysis; reviewing the relevant literature; drawing the conclusions; writing the text.

Julia S. Basova – research problem statement; scientific management; reviewing the relevant literature; conceptualisation of research; writing the text, data collection; data analysis; reviewing the relevant literature; drawing the conclusions; writing the text.

Vladimir G. Mikhailov – research problem statement; scientific management; reviewing the relevant literature; conceptualisation of research; writing the text, data collection; data analysis; reviewing the relevant literature; drawing the conclusions; writing the text.

All authors have read and approved the final manuscript.

