

Введение Благодаря обилию, низкой стоимости и высокому содержанию углеводов (60-70% от абсолютно сухого вещества сырья), близкому к содержанию углеводов в зерновых культурах, лигноцеллюлозная биомасса является привлекательным сырьем для деполимеризации и биоконверсии с получением топлива и ценных химических продуктов. Основными ресурсными источниками растительной биомассы являются: древесина, отходы от ее заготовки и переработки, сельскохозяйственные, а также бытовые отходы. Многоотоннажной ресурсной базой лигноцеллюлозосодержащего сырья в России являются отходы лесозаготовок, которые составляют 40-60 % заготавливаемой древесины, используемые пока только на 20 % [1]. На 1 м³ вывезенной из леса древесины приходится до 500 кг отходов биомассы в виде пней, ветвей, древесной зелени, некондиционной древесины [2]. Далее древесное сырье теряется при лесопилении, деревообработке и химической переработке. По приближенным оценкам, суммарное годовое количество отходов лесопромышленного комплекса составляет свыше 200 млн м³. Образующиеся отходы лесозаготовок в России используются не в полной мере, лишь частично в основном в целлюлозно-бумажной и лесной промышленности. В России могут использоваться отходы переработки лиственных пород древесины, в первую очередь березовый опил, так как существует развитая инфраструктура сбора и переработки данного вида сырья на ЦБК и фанерных заводах, а также серьезная проблема утилизации отходов этих производств. Для биоконверсии лигноцеллюлозной биомассы целлюлозу и связующие гликаны необходимо гидролизовать в мономерные сахара. Одним из перспективных путей получения углеводов из растительной биомассы является гидролиз слабыми кислотами. Однако применяемая кислота должна быть регенерирована с целью минимизации воздействия на окружающую среду, а также по экономическим соображениям. Перспективность применения сернистой кислоты в качестве гидролизующего агента для переработки растительного сырья была ранее продемонстрирована на примере пшеничной соломы, отрубей и свекловичного жома [3-5]. Показана более высокая эффективность сернистой кислоты при гидролизе пшеничной соломы по сравнению с серной и возможность её регенерации за счет тепла, запасенного в гидролизате, то есть рециркуляции раствора сернистой кислоты после гидролиза путем поглощения потока отгоняемого сернистого газа. Целью работы являлось изучение влияния гидромодуля, температуры, концентрации сернистой кислоты и длительности обработки березового опила на выход редуцирующих веществ. Экспериментальная часть В работе использовали березовый опил, полученный на ОАО «Зеленодольский лесозавод». Березовый опил предварительно высушивали при 102^oC в течение 2 ч для доведения до равновесной влажности. Кислотный гидролиз растительного сырья осуществляли сернистой кислотой концентрацией 0,6-2,5 % масс. на лабораторной установке с тепловым

аккумулятором оригинальной конструкции с периодической загрузкой сырья [6]. Гидролизуемое сырье загружали в капсулы, выполненные из нержавеющей стали 12X18H10T объемом 30 мл, вставляемые в ячейки теплового аккумулятора. Давление в гидролизере измеряли манометром ДМ-90 (0-2,5 МПа). Поддержание температуры осуществляли путем нагрева теплового аккумулятора с помощью нагревательного элемента. Регулирование температуры осуществляли измерителем-регулятором ТРМ 210. Содержание редуцирующих сахаров определяли методом Макэна-Шоорля [7]. Погрешность определения содержания редуцирующих веществ в гидролизатах составила $\pm 0,53$ % масс. Обсуждение результатов Проведенные нами ранее исследования кинетических закономерностей гидролиза березового опила при гидромодуле 1:3,5 в диапазоне температур 180-250°C и концентрации сернистой кислоты 0,6, 1,18 и 2,5 % масс показали, что наибольшая концентрация редуцирующих веществ в гидролизатах березовых опилок при исследуемых параметрах процесса наблюдалась при температурах 240 и 250°C [8]. С целью определения оптимальной дозировки сернистой кислоты, обеспечивающей максимальную концентрацию редуцирующих веществ в гидролизате проведены исследования кинетики гидролиза березового опила сернистой кислотой в широком диапазоне концентраций при температурах 240°C и 250 °C (рис. 1, 2). Рис. 1 - Изменение концентрации редуцирующих веществ в процессе гидролиза березового опила при температуре 240°C и варьировании концентрации сернистой кислоты Из данных, представленных на рисунке 1, следует, что при температуре гидролиза 240°C увеличение концентрации сернистой кислоты до 2,5 % приводит к росту скорости распада сахаров. При этом наблюдается сокращение времени, необходимого для достижения максимальной концентрации редуцирующих веществ в гидролизатах до 3 мин. Повышение концентрации сернистой кислоты до 2,5 % ведет к снижению концентрации редуцирующих веществ в гидролизатах. Рис. 2 - Изменение концентрации редуцирующих веществ в процессе гидролиза березового опила при температуре 250°C и варьировании концентрации сернистой кислоты Исследование кинетики гидролиза березового опила при температуре 250 °C показало, что максимальная концентрация редуцирующих веществ в гидролизатах при применении сернистой кислоты 1,18-2,0 % масс. составляла 4 мин. Как следует из представленных графиков, что увеличение концентрации сернистой кислоты до 2,0 % масс. приводит к незначительному повышению концентрации редуцирующих веществ в гидролизате по сравнению с применением 1,77 % масс. сернистой кислоты. Поэтому наиболее целесообразным и достаточным является применение сернистой кислоты концентрацией 1,77 % масс. Важным при гидролизе является снижение гидромодуля с целью повышения концентрации редуцирующих веществ и уменьшения объема сточных вод. Имеющиеся в литературе сведения о влиянии гидромодуля на эффективность и скорость гидролиза неоднозначны.

Отмечается, что уменьшение величины гидромодуля приводит к снижению константы скорости гидролиза. Это связывают с влиянием зольных элементов и концентрации углеводов внутри частиц сырья на каталитическую активность кислот [9]. Однако исследование гидролиза целлолигнина 0.5% серной кислотой при 200 °С показало, что снижение гидромодуля до 2 не влияет на выход редуцирующих веществ и скорость гидролиза [10]. Приведенные данные подтверждают необходимость исследования влияния гидромодуля на скорость гидролиза и выход редуцирующих веществ при обработке березового опила сернистой кислотой. С целью определения оптимальных условий проведен гидролиз березового опила 1,77 % масс. сернистой кислотой при температуре 250°С при варьировании гидромодуля от 1:3 до 1:5 (рис. 3). Рис. 3 - Изменение концентрации редуцирующих веществ при гидролизе березового опила раствором сернистой кислоты концентрацией 1,77 % масс при температуре 250 °С и разным гидромодуле. Повышение гидромодуля до 1:5 и 1: 5,8 привело к снижению скорости гидролиза березового опила, по сравнению с гидромодулем 1:3 и 1:3,5. Оставшуюся после гидролиза твердую фракцию отделяли центрифугированием на лабораторной автоматической центрифуге с охлаждением Rotina 380R (Германия) при скорости вращения ротора 2000 об/мин в течение 15 минут. Полученный после центрифугирования осадок, содержащий лигноцеллюлозу, дополнительно промывали четырехкратным объемом дистиллированной воды, нагретой до 90°С в течение 10 мин с целью извлечения оставшихся в сырье сахаров. Данная обработка позволила дополнительно увеличить выход редуцирующих веществ. Выход редуцирующих веществ при гидролизе березового опила раствором сернистой кислоты концентрацией 1,77 % масс при температуре 250 °С и разным гидромодуле приведен на рис. 4. Рис. 4 - Выход редуцирующих веществ при гидролизе березового опила раствором сернистой кислоты концентрацией 1,77 % масс при температуре 250°С и разным гидромодуле. Наибольший выход редуцирующих веществ достигнут при гидромодуле 1:3,5, 1:5 и 1:5,8 и составил 26,8 %, 27,0 % и 29,2 % соответственно. Выводы Обработка березового опила 1,77 % масс. сернистой кислотой при температуре 250 °С, гидромодуле 1:3 в течение 4 мин позволяет получать гидролизаты с концентрацией редуцирующих веществ до 8,9 %, что будет способствовать снижению энергетических и приведенных затрат при их дальнейшем использовании в микробиологической промышленности. Оставшаяся после гидролиза твердая фракция, представляющая собой целлюлозу, может быть подвергнута дальнейшему ферментативному гидролизу.