

Міністерство освіти і науки України

Одеський національний технологічний університет

ННІ холоду, кріотехнології та екоенергетики ім. В.С. Мартиновського

Кафедра екології, води та природоохоронних технологій

Ступінь вищої освіти Магістр

Спеціальність 101 «Екологія»

Освітня програма Екологічний контроль і аудит



КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему « Дослідження процесу біоконверсії рослинних відходів у паливо»

Здобувачки Ірини ДЕМЕШКАН

СВО «Магістр» 2 курсу

Керівник : доцент Бондар С.М.

Консультанти: доцент Бондар С.М.

Кваліфікаційна робота допускається до захисту

Рішення кафедри від _____ 20____ р., протокол №

Завідувач кафедри Е,ВтаПТ

Олексій ГАРКОВИЧ

Одеса - 2024 рік

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИ	
Кафедра	<u>Екології, води та природоохоронних технологій</u>
Ступінь вищої освіти	<u>Магістр</u>
Спеціальність	<u>101 «Екологія»</u>
Освітня програма	<u>Екологічний контроль і аудит</u>

ЗАТВЕРДЖУЮ

Зав. кафедри Олексій ГАРКОВИЧ

«__»_____р.

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Демешкан Ірини Олександрівни

1. Тема роботи «Дослідження процесу біоконверсії рослинних відходів у паливо»

Затверджена наказом ОНТУ від 13.06.24р наказ 249-03

2. Термін здачі здобувачем закінченої роботи 29 листопада 2024р

3. Вихідні дані роботи

Об'єкт роботи-відходи переробки кукурудзи, бродильні процеси рослинних відходів, лабораторні екстрактори , дистилятори та інші установки, методики проведення експериментів.

4. Перелік питань, які потрібно розробити

Огляд літератури за темою досліджень, вибір методів аналізу та методик проведення експериментів,

Визначення основних параметрів гідролітичних та бродильних процесів та вибір найкращого, визначення характеристик якості відходів та процесів, побудова графіків, розробка та опис технологічної схеми, розробка питань з охорони праці.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначення обов'язкових креслень) графіки залежностей вмісту спирту від часу бродіння та зміни характеристик субстрату(густини, рН)

6. Консультанти по роботі, із зазначенням розділів роботи, що стосуються їх

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
1.Літературний огляд	Бондар С.М	10.09.	29.11
2. матеріали та методи досліджень	Бондар С.М	10.09.	29.11
3.Результати та обговорення	Бондар С.М	10.09.	29.11
4. Охорона праці	Бондар С.М	10.09.	29.11

7. Дата видачі завдання _____

Керівник _____ Бондар С.М.

Завдання прийняв до виконання _____ Демешкан І.О..

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз літературних джерел з проблематики досліджень	01.09.	
2.	Проведення аналізів сировини	1.09-20.09	
3.	Проведення дослідів з гідролізу та бродіння відходів	20.09-25.10.	
4.	Обробка експериментальних даних, проведення необхідних розрахунків	26.10-05.11	
5.	Аналіз показників якості бродильних сумішей.	26.10-5.11	
6.	Оформлення роботи та презентації	26.10-12.11	
7.	Представлення роботи на кафедру	29.11.	
8.			
9.			

Здобувач-дипломник _____ Ірина ДЕМЕШКАН

Керівник роботи _____ Сергій БОНДАР

Несу відповідальність за ідентичність електронного та друкованого варіантів кваліфікаційної роботи, даю згоду на обробку персональних даних та не заперечую проти розміщення кваліфікаційної роботи на офіційних web-ресурсах ОНТУ.

Підтверджую, що в кваліфікаційній роботі відсутні порушення норм академічної доброчесності.

Здобувач-дипломник Демешкан І.О.

ПІБ

Підпис

АНОТАЦІЯ

Робота складається із 4 розділів, розрахунково-пояснювальної записки обсягом сторінок 69 машинописного тексту, 10 рисунків, 6 таблиць, 24 посилань на літературні джерела. Тема роботи пов'язана із актуальною проблемою утилізації рослинних відходів і вторинних матеріальних ресурсів агросфери, а саме дослідженням процесу біоконверсії відходів кукурудзи у біопаливо.

Проведено аналіз літературних джерел, у яких висвітлено проблеми: цінності рослинних відходів, методів їх переробки, відомості про бродильні процеси та обладнання, сучасні технології біоконверсії рослинних відходів.

Наводиться характеристика об'єкта досліджень.

Наведено методики проведення досліджень, вказані стандартні і розроблені методики контролю показників, що характеризують якість відходів та готового продукту. Наводиться характеристика об'єкта досліджень. Наводяться основні результати експериментів і їх обговорення. Пропонується технологічна схема утилізації рослинних відходів шляхом біоконверсії у паливо.

Зроблено висновки і надано рекомендації, щодо використання біоконверсії в технологіях утилізації рослинних відходів. Розглянуті питання охорони праці, щодо проведення робіт у науковій лабораторії при виконанні експериментальної частини кваліфікаційної роботи магістра.

Ключові слова: відходи переробки кукурудзи, спиртове бродіння, інтенсифіковані бродильні процеси, технології утилізації відходів, біопаливо, біоетанол.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1 Загальні енергетичні проблеми та виробництво біопалива (біоетанолу)..	8
1.2 Види відновлюваної рослинної сировини.....	14
1.3 Хімічний склад відновлюваної рослинної сировини.....	16
1.4 Біоконверсія рослинних полімерів -важливий напрямок вирішення енергетичних проблем.....	23
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	28
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	36
3.1 Результати експериментальних досліджень.....	36
3.2 Обговорення.....	46
4 ОХОРОНА ПРАЦІ.....	49
ВИСНОВКИ.....	66
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	69

ВСТУП

Біоконверсія проводиться з метою мінералізації, зменшення маси або виборчого розкладання з отриманням певних компонентів відходів, наприклад біоетанолу. Велику частку в складі твердих відходів складають полімери природного походження, багато з яких досить стійкі до біологічного впливу. Біоконверсія природного полімеру лігніну і лігнінвмісних матеріалів - важлива проблема для целюлозно-паперової, деревообробної промисловості та сільського господарства. Мінералізація целюлозовмісних матеріалів має значення при вирішенні завдань утилізації відходів, наприклад радіоактивних, при біологічному очищенні стічних вод. Гідроліз целюлозовмісних матеріалів важливий для створення сировинної бази для отримання біопалива

У розкладанні, мінералізації природних рослинних полімерів беруть участь аеробні та анаеробні мікроорганізми-гідролітики, які синтезують ферменти, що розщеплюють біополімери до простих цукрів або жирних кислот. Продукти гідролізу можуть надходити в клітини гідролітиків і супутніх мікроорганізмів і метаболізуватись до CO_2 і H_2O .

Мікроорганізми - деструктори природних високомолекулярних сполук здатні розкласти не тільки природні полімери та пов'язані з ними забруднення, наприклад у складі твердих відходів, а й синтетичні полімерні матеріали, які потрапляють в навколишнє середовище у великій кількості.

Етанол (біоетанол) виробляють в найбільшій кількості порівняно з іншими видами рідкого біопалива. Біоетанол як паливо для двигунів внутрішнього згоряння використовують в чистому вигляді або в суміші з бензином (використовується зневоднений етанол щоб уникнути проблем з водяним конденсатом і розшаруванням суміші). Суміш 10-20% етанолу і 80-90% бензину відома як газохол. Добавки спирту в бензин збільшують октанове число палива, забезпечують більш повне згоряння його, знижують сумарну кількість шкідливих викидів в навколишнє середовище. Недоліки етанолу як

палива - менша енергоємність і більша витрата в порівнянні з бензином, висока гігроскопічність, що загрожує розшаруванням палива, корозією і утворенням льоду, підвищений викид альдегідів в навколишнє середовище при згорянні в двигуні. У різних країнах в якості сировини для виробництва біоетанолу використовуються кукурудза, пшениця, тропічні культури (цукрова тростина, маніок тощо). Сприятливі кліматичні умови допомагають отриманню високих врожаїв, а дефіцит нафти формує ринковий попит на біоетанол.

Першою країною, яка почала великомасштабне виробництво етанолу як автомобільного пального, стала Бразилія. Етанол виробляється з цукрової тростини. Відносно невисока ринкова вартість цукрової тростини, використання тростинного жому в якості палива на самих підприємствах з отримання етанолу і висока вартість нафти дозволяють конкурувати біоетанолу з бензином. В даний час значна частина оброблюваних земель в цій країні зайнята цукровою тростиною, вирощуваною з метою отримання спирту.

Біоетанол з кукурудзи в великих кількостях виробляється в США, де періодично утворюються величезні надлишки кукурудзи, і отримання з неї етанолу допомагає вирішити проблему реалізації врожаю і знизити залежність від імпорту нафти. Для стимулювання використання етанолу в якості моторного палива введені податкові пільги, які компенсують продавцям збиток у випадку, якщо вони продають етанол за ціною бензину. «Енергетичний Білль», прийнятий в США, законодавчо вимагає використання 23 млн т біопалива (в основному біоетанолу і біодизеля) в 2012 р і 108 млн т біопалива до 2025 р

У деяких країнах технічний етанол виробляють з гідролізату деревини. Гідролізати деревини отримують в результаті перколяційного гідролізу рослинної сировини (тирси, тріски, відходів сільського господарства: рисового лушпиння, соняшникового лушпиння, обмолочених стрижнів

качанів кукурудзи) в умовах високої температури (160-200 ° С) при тиску 2-4 атм у присутності розведеної сірчаної кислоти. У цих умовах рослинні полімери целюлоза і геміцелюлоза розщеплюються з утворенням моносахаридів (гексоз і пентоз), які переходять в гідролізати. Лігнін - інший полімерний компонент, що входить до складу рослинної маси. У колишньому СРСР, в основному з середини 1930-х до середини 1970-х рр., Було побудовано кілька десятків гідролізних і гідролізно-дріжджових заводів (профіль заводів визначається складом сировини), на яких отримували технічний етанол, кормові дріжджі, рідкий і твердий діоксид вуглецю (сухий лід), фурфурол, ксиліт і деякі інші продукти. Перевага цього способу отримання етанолу в тому, що не використовується харчова сировина (зерно).

З 1 т деревини хвойних порід можна отримати до 170-180 л етанолу при виході спирту 48% від зароджуваних цукрів, що містяться в гідролізатах. З 1 т деревини листвяних порід - менше, оскільки зміст зброджуваного цукрів у ній нижче.

Гідролізат деревини, що отримується високотемпературним перколяційним гідролізом - є субстрат недоброякісний. Він містить багато речовин, що утворюються при високій температурі і пригнічують розвиток мікроорганізмів, тому в промислових масштабах його використовують лише для отримання продуктів бродіння (перш за все етанолу) і кормових дріжджів. У технологічному процесі не вдається переробляти гідролізати з високим вмістом цукрів. Сусло повинно містити не більше 3-4% цукрів, тому після бродіння воно містить не більше 1,5-2% етанолу, і витрати на відгонку і ректифікацію спирту великі. При відгонці 10% -го розчину етанолу витрата пари становить 2,25 кг на 1 л одержуваного 96% -го спирту, а при відгонці 2% -го - збільшується вже до 10 кг.

Іншим недоліком гідролізних заводів є висока капіталомісткість - для проведення гідролізу рослинної сировини потрібні дорогі гідролізно-

перколяційні апарати, системи очищення гідролізатів, підготовки їх для ферментації. Крім того, це виробництво екологічно збиткове, оскільки при отриманні гідролізатів в якості твердого відходу утворюється велика кількість гідролізного лігніну, проблема утилізації якого до цих пір не вирішена, витрачаються великі обсяги технологічної води. До останнього часу отримання етанолу з гідролізатів деревини залишалося в цілому економічно і екологічно неефективним, низькорентабельним, а іноді і збитковим. Гідролізні заводи були побудовані лише в СРСР і кілька заводів - в КНДР і КНР (за допомогою Радянського Союзу).

Сьогодні під час енергетичної кризи все більше дослідників звертають свою увагу на отримання альтернативного палива за допомогою сучасних біотехнологічних прийомів. Вони мають багато переваг перед традиційними технологіями, тому що потребують менше енергетичних та матеріальних витрат, дозволяють водночас вирішувати екологічні проблеми, що пов'язані з переробкою відходів та зменшенням антропогенного тиску на довкілля.

Презентована магістерська робота є фрагментом багатьох досліджень у цьому напрямку.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальні енергетичні проблеми та виробництво біопалива (біоетанолу).

Основними споживачами нафти є автомобілі, авіація і інші види транспорту (60-65 %); електростанції (25–30 %) та заводи нафтохімії (10–15 %). Більше 85–90 % of the нафти спалюється. Це створює серйозні життєві проблеми. Найголовнішим продуктом згоряння нафти є карбону діоксид. На початку двадцятого століття вміст його у атмосфері становив 280 0/00, тепер він має збільшитись до 368 0/00, і у 2500 році вміст CO₂ в атмосфері буде досягати 550 0/00. Зростання CO₂ вмісту в атмосфері призводить до глобального потепління. Поряд з CO₂ атмосферу викидається величезна кількість отруйних речовин, які завдають шкоди всьому біорізноманіттю навколишнього середовища. Внесок автотранспорту у сумарний викид забруднюючих речовин в атмосферу великих міст світу перевищує 80% загальної кількості шкідливих викидів. Сумарне споживання моторного палива вже зараз становить близько 1,8 млрд тон на рік, у тому числі автомобільних бензинів – понад 800 млн тон на рік. При спалюванні такої кількості моторних палив в атмосферу міст викидаються мільйони тон оксидів вуглецю, метанолу, не згорілих і поліциклічних канцерогенних вуглеводнів, що утворилися, різних видів вуглецю. Проблема потребує негайного вирішення. Вирішення цієї проблеми науковці бачать у заміні нафтових моторних палив на альтернативні. До таких належать біоетанол, біодизель і ряд інших на сучасному етапі розвитку цивілізації менш перспективних речовин (діметиловий ефір, метан, водень тощо). Різне зростання числа автомобілів за останні 10 років у світі (до 1,0 млрд у 2020 році) ставить завдання посилення вимог до вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння. Ця проблема у поєднанні з паливними кризами виявила гостру необхідність у пошуках нових, більш екологічно чистих

відновлюваних видів моторних палив. І тому є багато причин – несприятлива динаміка цін; політизація та нестабільність нафтового ринку; зростання темпів споживання нафти; обмеженість ресурсів нафти; концентрація їх у політично нестабільному Близькосхідному регіоні; екологічні проблеми і т. д. Через це останнім часом все гучнішає теза про необхідність забезпечити енергетичну безпеку розвинутих країн.

В останні роки етанол у всьому світі виробляють або із зерна (39%), або з цукру, цукрової тростини та цукрових буряків(61%). Слідом за Бразилією та США, де не менше 10% бензину вже замінено на біоетанол, до виробництва паливного біоетанолу приєднуються практично всі країни світу – Німеччина, Японія, Україна, Казахстан, Латвія і навіть країни, що розвиваються (за підтримки ООН). Однак на дорогах вже зараз перебуває велика кількість зарубіжних автомобілів, двигуни яких допускають застосування палива, що містить 10% етанолу. Це дозволяє сподіватися, що випуск автомобільного палива, що містить етанол, і його застосування в Україні масово почнеться найближчим часом. З'явилися ознаки активізації бізнесу у цій сфері. Біоетанол використовуватиметься як високооктанове паливо або як добавка до звичайного бензину. Зараз максимально можлива частка змішування біоетанолу з бензином, що не вимагає модифікації транспортної одиниці, становить до 10% (бензин E10). Більшість автомобілів, випущених після 2000 років, створені на базі E10. У Європі більша частина бензину на ринку відноситься до категорії E5 (до 5% біоетанолу), а E10 (до 10% біоетанолу) являє собою активний сегмент ринку. Сьогодні E10 доступний у 15 країнах ЄС та Великобританії. У 12 країнах ЄС бензин E10 займає від 45% (Естонія) до 100% (Болгарія, Румунія) ринку. Замінюються бензини E5 і E10 з невеликою кількістю біоетанолу на E85 з 50-85% біоетанолу. Такі автомобілі можуть працювати не тільки на E85, але і на традиційному бензині або суміші бензину з біоетанолом в межах 85%, не витрачаючи при

цьому додаткові баки. Це пов'язано з тим, що температура нагріву і горіння регулюється автоматично за фактичним значенням.

Викопні ресурси все ще є основними джерелами енергії та хімічних речовин; близько 75% використовується для виробництва тепла та енергії, близько 20% як паливо і лише кілька відсотків для виробництва хімікатів і матеріалів. Природне відновлення викопних ресурсів через кругообіг вуглецю відбувається значно повільніше, ніж поточні темпи їх експлуатації. Незначна кількість країн володіє великими запасами викопного палива, що додатково посилює нестабільність їх видобутку. Крім того, збільшення викидів парникових газів виникає внаслідок спалювання викопного палива та зміни землекористування в результаті діяльності людини, що, як наслідок, призводить до прискорення кризи глобального потепління. У більшості розвинутих країн уряди стимулюють використання відновлюваних джерел енергії та ресурсів з такими основними цілями: забезпечити доступ до енергії, пом'якшити зміни клімату, розвивати/підтримувати сільськогосподарську діяльність та забезпечити безпечність харчових продуктів. Доступна енергія, зміна клімату та соціальна стабільність, як три стовпи сталого розвитку, безпосередньо пов'язані з вищезгаданими основними цілями. Нинішню ситуацію глобального потепління та всі проблеми, пов'язані з викопним паливом, можна успішно змінити шляхом заміни викопного палива відновлюваними ресурсами, які більш рівномірно розподілені та викликають менше екологічних та соціальних проблем. Протягом останніх десятиліть спостерігається величезний інтерес до виробництва та використання рідкого біопалива (біодизеля або біоетанолу) як перспективних замінників викопного палива. Біопаливо, вироблене з рослинної біомаси, є джерелом відновлюваної енергії. Використання цієї сировини зменшило б споживання викопного палива та, як наслідок, негативний вплив на навколишнє середовище. Розвиток біопереробних заводів має на меті відповідати критеріям стійкості для виробництва

біопалива. Біопереробка є інтегративною та багатофункціональною концепцією, яка використовує біомасу для сталого виробництва різних проміжних продуктів, а також повного можливого використання всіх компонентів вихідної сировини. Такий підхід включає вибіркове перетворення різних молекул, наявних у біомасі, у біопаливо, а також у фармацевтичні препарати, целюлозу, папір, полімери та інші хімічні речовини, а також продукти харчування чи корм для худоби. Широкий спектр технологій здатний розділити ресурси біомаси на їхні будівельні блоки, такі як вуглеводи, білки, жири тощо. Завод, який виробляє сировину, що містить лігноцелюлозу, може бути хорошим прикладом концепції біопереробки, де целюлоза та геміцелюлоза виробляють прості (ферментовані) цукри, а лігнін виробляє цільові сполуки (наприклад, полімери, смоли, пестициди, левулінову кислоту та інші матеріали). Останнім часом були докладені значні зусилля для покращення селективності та ефективності процесів деполімеризації лігніну та покращення для виробництва цільової сполуки. Каталітичний процес гідродезоксигенації є найбільш способом отримання цільової сполуки з лігніну.

Процес біоконверсії зазвичай включає наступні етапи: попередня обробка та підготовка біомаси, розділення компонентів біомаси та наступні етапи перетворення та очищення продукту. Існує два основних підходи до реалізації концепції біопереробки: «знизу вгору» і «зверху вниз». Підхід до біопереробного заводу «знизу вгору» характеризується розповсюдженням існуючих потужностей з переробки біомаси (виробництво лише одного або кількох продуктів) на біопереробний завод з метою отримання розширеного асортименту продуктів та/або збільшення придатних для використання фракцій біомаси через підключення до додаткових технологій. Прикладом біопереробки знизу вгору є біопереробка пшеничного та кукурудзяного крохмалю (Лестрем, Франція), яка починається як проста крохмальна

фабрика. Він поступово розширив кількість продуктів, таких як похідні крохмалю та його модифікації, хімічні речовини та продукти бродіння. Біопереробка кукурудзяного крохмалю в США (Декатур, штат Іллінойс) і лігноцелюлозні біопереробки деревини в Австрії (Лензінг) і Норвегії (Сарпсборг) також використовують висхідний підхід.

Загальна частка енергії, виробленої з відновлюваних джерел в Україні, в валовому кінцевому споживанні енергії в 2020 році склала 9,2%, зокрема:

- в електроенергетиці — 13,9%;
- у системах опалення — 9,3%;
- у транспортному секторі — 2,5%.

У 2020 році валовий кінцевий об'єм споживання енергії з відновлюваних джерел в транспортному секторі склав 95 тис. тон нафтового еквіваленту (н.е.), в тому числі біоетанола — 51,1 тис. тон. Середній вік легкових автомобілів в Україні складає 22,7 року (самий старий автопарк в Європі). Тем не менше, незважаючи на «старість» вітчизняного автопарку, більшість легкових автомобілів, експлуатованих в Україні, сумісні з бензиновими сумішами Е5 і Е10. Проект Національного плану дій з розвитку відновлюваної енергетики до 2030 року встановлює ціль споживання енергії з відновлюваних джерел у 2030 році на рівні 27%, у тому числі в наступних напрямках: електроенергетика — 25%; опалення та охолодження — 35%; транспорт — 14%. Вказана транспортна ціль відповідає використанню 651 тис. тон. З них 325 тис. тон — споживання рідкого біопалива (біодизель, біоетанол), 6 тис. тон — біометану. В Україні діють 22 невеликих заводи з виробництва біоетанолу, які в загальній складності можуть виробляти близько 500 млн л/рік. Сім з них — нові приватні заводи, інші — реконструйовані старі державні заводи. Зараз менше половини всіх підприємств стабільно працюють на повну потужність. Блокада українських портів і проблеми з експортом сільгосппродукції змінили ситуацію в сторону розгляду переробки цієї продукції всередині країни. Один з напрямків—

виробництво біоетанола з зерна. Так, наприклад, у грудні 2022 року компанія «Газтрансїт» підписала угоду на розробку проекту будівництва заводу з переробки пшениці на паливний етанол. У першому кварталі 2023 року також планується розпочати проектування ще трьох заводів глибокої переробки сільськогосподарської сировини з виробництвом біопалива в різних регіонах України. Україна має значний потенціал біомаси для виробництва рідкого і газоподібного моторного біопалива. У 2021 році цей потенціал виробництва біоетанолу склав 0,86 млн тон. на рік, а до 2050 року він може збільшитися до 1,29 млн тон. Враховуючи тенденції, існуючі в світі і ЄС, а також особливості умов України, запропонований сценарій розвитку виробництва рідкого моторного біопалива, відповідно до якого річний обсяг до 2050 року може досягти 2530 тисяч. тон. З обсягу загального виробництва біопалива на частку біоетанолу припадає 1 200 000 тон.. Пропонований сценарій є базовим. Закладений у ньому обсяг виробництва рідкого біопалива в 2050 році практично відповідає прогнозованому потенціалу отримання біоетанолу та біодизелю в Україні на цей період. У разі швидкого подолання існуючих бар'єрів і достатнього фінансування динаміка досягнення показників до 2050 року може бути більш позитивною. Це означає, що обсяги виробництва моторного біопалива в 2030 р. і далі будуть вище, ніж у базовому сценарії. Сьогодні виробництво біоетанолу із зерна кукурудзи економічно вигідно. Для досягнення рентабельного виробництва сучасного біоетанолу необхідно знайти шляхи зниження вартості капітальних і експлуатаційних витрат на таке виробництво. Використання біоетанолу в якості моторного палива є одним із перспективних шляхів декарбонізації транспортного сектора, ефективність якого значно вища при використанні сумішевого бензину з високою часткою цього біотоплива (Е85). Виробництво біоетанолу також має ряд макроекономічних переваг:

- звільнення від надлишку зерна кукурудзи на ринку та стабілізація цін на ньому;

- розширення прибуткового експортно-орієнтованого сектора економіки;
- підвищення енергетичної незалежності країни;
- створення нових робочих місць і розвиток місцевої економіки;
- виробництво високопротеїнових кормів або біометану з відходів виробництва біоетанолу;
- декарбонізація транспортного сектора.

Сучасна економіка світу дуже залежить від різноманітних викопних джерел енергії, таких як нафта, вугілля, природний газ тощо. Вони використовуються для виробництва палива, електроенергії та інших товарів [4]. Надмірне споживання викопного палива, особливо у великих містах, призвело до високого рівня забруднення протягом останніх кількох десятиліть. Рівень парникових газів в земній атмосфері різко зростає [4]. Зі збільшенням людської популяції та зростанням промислового процвітання глобальне споживання енергії також поступово зростає. На імпорту транспортного палива впливають обмежені запаси викопного палива. Річний світовий видобуток нафти почне скорочуватися найближчим часом [6]. У цьому сценарії альтернативою можуть бути відновлювані джерела. Вітер, вода, сонце, біомаса, геотермальне тепло можуть бути відновлюваними джерелами для енергетичної промисловості, тоді як виробництво палива та хімічна промисловість можуть залежати від біомаси як альтернативного джерела в найближчому майбутньому [6]. Усі палива на основі нафти можна замінити відновлюваними видами палива з біомаси, такими як біоетанол, біодизельне паливо, біоводень тощо, які отримують із цукрової тростини, кукурудзи, проса, водоростей тощо. Потреби в електроенергії можуть забезпечуватися сонячною та вітровою енергією. Норма споживання енергії включає частку електроенергії та палива кожної людини, які використовуються для виробництва харчових продуктів і товарів, а також для їх транспортування. Біогаз також визначено як можливе моторне паливо на органічних фермах у коротко- та середньостроковій перспективі. Біогаз

виробляється шляхом анаеробного зброджування органічного матеріалу. При використанні в якості біопалива CO_2 видаляється з газу, щоб збільшити вміст енергії, і газоподібне паливо може зберігатися під високим тиском. Біогаз можна замінити природним газом або пропаном для котлів і для виробництва електроенергії в сільській місцевості. Приблизно 1281 мегават біогазу потенційно виробляється з сільськогосподарських відходів в Індії [7]. Щорічне виробництво метану в Швеції з органічних відходів становить близько 38 ПДж, що задовольняє 11% внутрішньої потреби в енергії для транспортування в 2007 році і, за прогнозами, буде достатнім для виконання цілі ЄС до 2020 року [8].

Країни в усьому світі розглянули та спрямували державну політику на збільшення економічного використання біомаси для задоволення своїх майбутніх потреб в енергії, щоб досягти цільових показників скорочення викидів вуглекислого газу, як зазначено в Кіотському протоколі, а також зменшити залежність від викопного палива. Хоча біомаса може бути суттєвим джерелом транспортного палива, такого як біоетанол, біомаса зазвичай використовується для виробництва електроенергії та тепла, як правило, шляхом спалювання. Етанол на даний момент є найпоширенішим рідким біопаливом для автотранспорту [10], [11]. Важливість етанолу зростає через низку причин, таких як глобальне потепління та зміна клімату. Біоетанол викликає широкий інтерес на міжнародному, національному та регіональному рівнях. Світовий ринок біоетанолу увійшов у фазу швидкого перехідного зростання. Через виснаження запасів сирої нафти багато країн світу зміщують свою увагу на відновлювані джерела енергії для виробництва електроенергії. Тенденція поширюється і на транспортне паливо. Етанол має потенціал як цінна заміна бензину на ринку транспортного палива. Однак вартість виробництва біоетанолу вища в порівнянні з викопним паливом. Світове виробництво біоетанолу в 2001 р. становило 31 млрд. літрів [12]. У 2006 році він зріс до 39 мільярдів літрів і, як очікується, досягне 100

мільярдів літрів у 2015 році [9]. Бразилія та США є двома основними виробниками етанолу, на які припадає 62% світового виробництва [11]. Масштабне виробництво паливного етанолу в основному базується на сахарозі з цукрової тростини в Бразилії або крохмалю, в основному з кукурудзи, в США. Сучасне виробництво етанолу на основі кукурудзи, крохмалю та цукрових речовин може бути небажаним через їх харчову та кормову цінність. Економічність процесу виробництва етанолу із зерна залежить від ринку його побічного продукту – дистиляторного висушеного зерна з розчиненими речовинами– як корм для тварин. Ринок може не розширюватися, як ринок етанолу в майбутньому [12]. Вартість є важливим фактором для широкомасштабного розширення виробництва біоетанолу. Паливо із зеленого золота з лігноцелюлозних відходів дозволяє уникнути існуючої конкуренції продуктів харчування та палива, спричиненої виробництвом біоетанолу на основі зерна [13]. Було підраховано, що можна виробити 442 мільярди літрів біоетанолу з лігноцелюлозної біомаси, а загальна кількість корисних залишків аграрних культур може дати 491 мільярдів літрів біоетанолу на рік, що приблизно в 16 разів перевищує фактичне світове виробництво біоетанолу [14]. Лігноцелюлозні матеріали є поновлюваними, мають низьку вартість і доступні у великій кількості. До них входять залишки їжі, трави, тирса, деревна тріска тощо. За останні два десятиліття було проведено широкі дослідження виробництва етанолу з лігноцелюлози [12], [13], [15]. Виробництво біоетанолу може бути шляхом до ефективної утилізації сільськогосподарських відходів. Рисова солома, пшенична солома, кукурудзяні відходи та жом цукрових буряків і тростини є основними сільськогосподарськими відходами як складові біомаси.

Методи отримання етанолу:

– гідратація етилену (синтетичний етанол) -застаріла технологія;

- бродіння харчової сировини (цукру, зерна, картоплі, буряків) (харчовий етанол);
- гідроліз відновлюваної рослинної сировини (відходи сільськогосподарського виробництва, відходи переробки деревини)-біоетанол.

1.2 Види відновлюваної рослинної сировини

В останні десятиліття широкого розвитку набула промисловість, заснована на використанні різних мікроорганізмів та біологічних каталізаторів для отримання різноманітних речовин та продуктів, що мають важливе значення для народного господарства. До них належать етанол, кормові дріжджі, кормові антибіотики, ферменти, амінокислоти, премікси, препарати для захисту рослин від хвороб, харчові продукти для людини та корми для тварин та ін. Як вихідна сировина для отримання цих речовин та продуктів використовуються вуглеводи, що накопичуються в рослинах.

Вихідна база для отримання біоетанолу значна і включає як харчову, так і нехарчову сировину. До рослинних нехарчових матеріалів, які можуть бути використані як гідролізна сировина, відносяться різні відходи лісопилки та деревообробки (вершини, гілки, пні, кора, горбилі, рейки, обрізки, стружка, тріска, одубина, шпон, дрова, тирса), відходи виробництва та переробки сільськогосподарських культур (бавовняне лушпиння та стебла бавовнику, кукурудзяний качан, соняшникове лушпиння, рисове і просяне лушпиння; та дикі рослини. Для підвищення економічної ефективності гідролізно-спиртових заводів було розроблено та реалізовано у промисловості комплексне використання вихідної сировини. Відходи виробництва етилового спирту з харчової сировини використовують у як кормові добавки для тварин. Вуглекислоту, що раніше була відходом спиртового виробництва, почали переробляти в рідку вуглекислоту та сухий лід. Пентозні цукри, що залишилися невикористаними після спиртового бродіння гексоз, є сировиною для отримання кормових дріжджів. З

технологічних конденсатів почали отримувати фурфурол та скипидар. Гідролізний лігнін, що не знаходив раніше застосування, стали використовувати в якості палива або сировини для одержання вугілля. Більшість діючих нині гідролізно-спиртових заводів працюють за цією комплексною схемою.

1.3 Хімічний склад відновлюваної рослинної сировини

Хімічний склад рослинної сировини змінюється у певних межах. Головною складовою цієї сировини є полісахариди.

Полісахариди

У різних видах рослинної сировини міститься від 30 до 75 мас. % полісахаридів. До них відносяться відносно легко гідролізовані полісахариди геміцелюлози (15-40 мас. %), целюлоза (25-50 мас. %) та крохмаль (у картоплі та у злаках не менше 60 мас. %).

Целюлоза.

Целюлози відносяться до найбільш широко поширених біополімерів. Целюлоза є білим волокнистим матеріалом з довжиною волокон до 40-50 мм. Вона не розчиняється у воді та органічних розчинниках. Молекули целюлози мають лінійну будову та складаються з ланок D-глюкози, які з'єднані між собою 1,4-β-глікозидними зв'язками. Ступінь полімеризації (n) целюлози $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ змінюється від кількох десятків ланок (у разі мікрокристалічної целюлози) до 10–14 тисяч ланок (у разі целюлози бавовняного волокна). Ступінь кристалічності бавовняної целюлози сягає 90%. Глікозидні зв'язки целюлози під дією кислот гідролізуються. Кінцевим продуктом хімічного каталітичного гідролізу целюлози є D-глюкоза. Ферментативний гідроліз целюлози призводить до одержання целобіози (4-O-βD-глюкопіранозіл-D-глюкози) – відновного дисахариду. Целюлоза легко етерифікується з утворенням складних та простих ефірів, багато з яких – важливі технічні продукти (наприклад,

цетати, ацетопропіонати, карбоксиметилцелюлози); етилцелюлози; анетилцелюлози; нітроцелюлози тощо. З целюлози виготовляють папір, картон; віскозне, ацетатне, мідноаміачне волокно; целофанові плівки. Світове виробництво деревної целюлози ще 1975 року досягло 82млн тонн на рік [18].

Крохмаль.

Іншим поширеним практично важливим вуглеводом є крохмаль – основний резервний вуглевод рослини. Він складається з лінійної суміші (амілози) та розгалуженого (амілопектину) полісахаридів. Амілоза складається з ланок α -D-глюкопіранози з 1,4 зв'язками. Молекула амілопектину складається з фрагментів амілози (близько 20 моносахаридних ланок), пов'язаних між собою α -1,6-зв'язками:

Амілоза

Молекулярна маса амілози досягає 200000, амілопектину – 1000000 г/моль. Крохмаль – білий нерозчинний у холодній воді продукт, але розчинний у гарячій воді. $[\alpha]_D = 180-210$ °C. У промисловості його виділяють з картоплі (містить близько 25 мас. %), пшениці, кукурудзи, рису (містять 75-80 мас. %). Крохмаль використовують для отримання глюкози та етанолу, при виготовленні паперу, текстильних виробів, клеїв, лікарських засобів тощо а також в аналітиці як індикатор йоду [12].

Лігнін

Другим за кількістю компонентом рослинної сировини є лігнін, вміст якого в рослинах змінюється не більше від 15 до 60 мас. %. Вміст лігніну, що є не гідролізованим залишком деревини, у разі хвойних порід дерев дорівнює 25-35 мас. %, а для листвяних порід він становить 20-25 мас. %. Через накопичення у клітинних стінках лігніну відбувається здеревнення рослин. Лігнін є типовою скелетною речовиною рослини. Він разом із геміцелюлозами заповнює порожнечі між фібрилами целюлози та забезпечує клітинам рослини високу механічну міцність. Лігнін є нерегулярним полімером жовто-коричневого

кольору з молекулярною масою, що змінюється в межах від кількох сотень до 1000000 г/моль. Макромолекули лігніну є розгалуженими та побудовані з фрагментів заміщених спиртів та інших сполук. Лігнін не розчиняється в жодному з відомих розчинників. Його одержують з деревини в результаті видалення з неї вуглеводів шляхом розчинення, екстракції та гідролізу їх висококонцентрованою соляною кислотою. Лігнін належить до високоактивних хімічних з'єднань. Він вступає в багато реакцій і є цінною хімічною сировиною, яка може використовуватися отримання багатьох важкодоступних хімічних продуктів [2]. Потенційні можливості лігніну як хімічної сировини поки що не реалізовані. Зараз він використовується як сировина у виробництві активного вугілля, пористої цегли та як паливо. Щільність лігніну 1,25-1,45г/см³. Щільність клітинних стінок абсолютно сухої деревини вище та змінюється в межах від 1,49 до 1,57 г/см³. Теплоємність сухої деревини дорівнює 0,32 кал/(г·°C) [4]. Елементний хімічний склад органічної частини деревини всіх порід практично однаковий. Абсолютно суха деревина містить у середньому 49-50 мас. % вуглецю, 43-44 мас. % кисню, близько 6 мас. % водню та 0,1–0,3 мас. % азоту. Разом із згаданими основними компонентами різні види деревини містять від 3 до 10 мас. % інших речовин (4-8 мас. % уронових кислот, що відщеплюють при гідролізі ацетильні (1–5 мас. %) та метоксильні групи, розчинні при гідролізі смоли, скипидар, C₁₀ циклічні мономери, дубильні та барвники, азотисті речовини, камеді, живицю, отруйні алкалоїди, воски, золу) [17]. Уронові (глюкуронова, 4-О-метилглюкуронова і галактуоронова) кислоти при гідролізному варінні деревини можуть давати фурфурол, ацетильні групи перетворюються на оцтову кислоту, а метоксильні групи утворюють метанол. Кількість золи залежить від породи та віку дерева, положення аналізованого зразка в стовбурі, умов зростання. Молода деревина, кора і листя дають більше золи. З деревини вершинної частини стовбура утворюється у 2-4 рази більше золи, ніж із комлевої. З усієї маси золи, отриманої при спалюванні

деревини, лише 10-25 мас. % розчиняється у воді. Зола деревини містить близько 18 елементів, головними з яких є кальцій, калій, магній, натрій та фосфор. 10-25 мас. % золи складаються з поташу та соди, а решта складається з нерозчинних солей кальцію та магнію вугільної та фосфорної кислот [17].

Полісахариди рослинної сировини поділяються на легко- і важко-гідролізовані. Легко гідролізована частина полісахаридів складається з геміцелюлоз і пектинових речовин. Кількість їх у різних видах рослинної сировини змінюється в межах від 15 до 27 мас. % [17] або від 16 до 40 мас. % [19]. Найбільш низький вміст легко гідролізованих полісахаридів у ялиці і підвищений - у осики, берези та модрини. Важко гідролізовані полісахариди, кількість яких у деревині змінюється в межах від 25 до 50 мас. %, складаються переважно з целюлози з домішкою геміцелюлоз.

При кількісному гідролізі легко- та важко гідролізованих полісахаридів утворюється складна суміш моносахаридів, що включає пентози (ксилозу, арабінозу) та гексози (глюкозу, маннозу, галактозу), а також рамнозу та згадані уронові кислоти [17]. Співвідношення цих компонентів у рослинних тканинах змінюється. У гідролізаті геміцелюлоз деревини модрини у великих кількостях міститься галактоза, в гідролізатах геміцелюлоз сосни, ялини, ялиці та кедрів переважають маноза та глюкоза, а в гідролізатах геміцелюлоз деревини листяних порід. У однорічних рослинах головним моносахаридом є ксилоза [13]. Хвойні породи деревини в порівнянні з листяними відрізняються зниженим вмістом пентозанів (5-8 мас. % проти 16-23 мас. % відповідно) [14]. Найбільша потенційна кількість моносахаридів (відновних речовин – РВ) зосереджена у кукурудзяному качані і в деревині хвойних і листяних порід. При виробництві етилового спирту найкращою сировиною є хвойна деревина, що утворює при гідролізі найбільшу кількість гексоз, які зброджуються спиртоутворюючими дріжджами, перетворюються на етиловий спирт та вуглекислоту. При вирощуванні кормових дріжджів

співвідношення між гексозами та пентозами не має істотного значення, оскільки обидві ці групи моносахаридів засвоюються мікроорганізмами. Вихід дріжджів з гідролізатів листвяної деревини, у перерахунку на цукри, завжди більше, ніж із хвойної. Це зумовлено присутністю в гідролізатах листвяної деревини великої кількості оцтової кислоти та амінокислот, які засвоюються мікроорганізмами нарівні з моносахаридами. На противагу цьому при виробництві фурфуролу, ксилози та ксиліту велике значення має зміст пентоз. Чим їх більше в гідролізаті, тим краще сировина для цих виробництв [17]. Моносахариди (наприклад, пентози та гексози) можуть існувати у відкритій (ациклічній) та циклічній формі. При цьому в розчині вони можуть взаємно перетворюватися. Явище встановлення таутомерної рівноваги між ациклічною альдозою або кетозою та їх ізомерами, що знаходяться у фуранозній та піранозній формах, називають мутаротацією. Мутаротація виявляється у зміні оптичного обертання свіжоприготовлених розчинів моносахаридів до досягнення постійного (рівноважного) значення. Оптична активність розчинів моносахаридів обумовлена тим, що утворюються у процесі мутаротації піранози і фуранози відрізняються зміною виникає при циклізації асиметричного атома вуглецю (на наведеній вище схемі він позначений зірочкою). Рівноважне значення кута оптичного обертання розчином моносахариду визначається балансом вкладів в оптичне обертання циклічних ізомерів моносахарида, що знаходяться в розчині. Число атомів вуглецю та будова молекули сахариду повністю визначають його біохімічні властивості [12]. Це твердження впливає з даних про будову та властивості таких широко поширених сахаридів, як глюкоза, фруктоза та сахароза.

Глюкоза (декстроза, виноградний цукор) $C_6H_{12}O_6$, моносахарид солодкого смаку. У природі поширена D-глюкоза. Для її α - та β -аномерів $t_{пл}$ 146 та 148-150 °C, $[\alpha]_D$ +112 і +18,7° відповідно, рівноважне $[\alpha]_D$ +52,7°, розчинна у воді (100 мл 82 г при 25 °C та 154 г при 15 °C). Міститься у соку рослинах та

в крові; структурний фрагмент багатьох оліго- та полісахаридів; Головне джерело енергії більшість організмів. Виходить кислотним або ферментативним гідролізом крохмалю чи целюлози. Використовується як сировина у виробництві харчової етанолу, вітаміну С, глюконату кальцію, кровозамінників, напоїв та кондитерських виробів.

Фруктоза

Фруктоза – плодовий чи фруктовий цукор, левулоза, моносахарид солодкого смаку. У природі поширена D-фруктоза. Для її α -аномера $t_{пл}$ 102–104 °С, $[\alpha]_D$ - 132 °, рівноважний $[\alpha]_D$ - 93 °. Фруктоза міститься у стиглих фруктах та в меді. Молекули фруктози є фрагментами олігосахаридів (наприклад, сахарози та рафінози) та деяких полісахаридів (наприклад, інуліну). Фосфати фруктози є проміжними сполуками в енергетичному обміні вуглеводів. Фруктозу одержують м'яким кислотним або ферментативним гідролізом сахарози.

Сахароза

Сахароза – буряковий або тростинний цукор, α -D-глюкопіранозіл- β -D-фруктофуранозід, невідновний дисахарид солодкого смаку. Сахароза має $t_{пл}$ 184–185 °С (після кристалізації з більшості розчинників), 169–170 °С (після кристалізації з метанолу); $[\alpha]_D$ + 66,5 °. Сахароза добре розчиняється у воді (179 г при 0 °С і 487 г при 100 °С (100 мл води), в аніліні, піридині, етилацетаті, рідкому аміаку, погано розчинна у спиртах. При 190–200 сахароза карамелізується, з деякими гідроксидами шовкових та лужно-земельних металів утворює сахарати, з галогенідами лужних металів утворює комплекси. Мінеральні кислоти та фермент інвертаза гідролізують сахарозу з утворенням рівних кількостей D-глюкози та D-фруктози (інвертний цукор). Сахароза – найпоширеніший із усіх цукрів, міститься у всіх частинах зелених рослин. Найбільше сахарози міститься в цукровій тростині (до 20 мас. % у соку) і цукрових буряках (10–20 мас. %). Саме цукрова тростина та

цукрова буряк використовуються для отримання сахарози у промисловому масштабі.

Ресурси лігноцелюлози

Лігноцелюлозна біомаса (або лігноцелюлоза) відноситься до всієї сухої рослинної речовини (біомаси) на Землі, яка є найпоширенішою відновлюваною сировиною. Завдяки наявності зброджуваних компонентів (вуглеводів, целюлози, геміцелюлози) лігноцелюлоза є однією з альтернативних видів сировини для виробництва біоетанолу [5].

Ресурси лігноцелюлози можна розділити на три основні групи: первинна біомаса, енергетичні культури та біомаса відходів .

Первинна біомаса включає всі наземні рослини, що ростуть у природі, включаючи трав'янисті рослини (однорічні, дворічні та багаторічні рослини) і деревні рослини (дерева, кущі та карликові чагарники), а також водні рослини (наприклад, водяний гіацинт, водяна папороть, водяний салат). , і ряска).

Енергетичні культури включають багаторічні трави та інші спеціальні енергетичні культури, які дають високий урожай лігноцелюлозної біомаси (наприклад, світчграс, гігантський очерет, слонова трава та міскантус). Відходи біомаси є малоцінним побічним продуктом різних галузей промисловості, таких як сільське господарство (жом, зернова солома, лушпиння та лушпиння), лісове господарство (гілки мертвих дерев, залишки обрізки та проріджування), а також виробництво деревини та паперу (кора , тирса та тріски). Вони також включає органічну частину твердих побутових відходів [2,12,13].

Кожна група джерел лігноцелюлози має певний потенціал, щоб служити сировиною для виробництва біоетанолу. Однак їх придатність залежить від вмісту полісахаридів, який різниться залежно від типу біомаси, виду рослини та окремих частин рослини. Загалом лігноцелюлозна біомаса є найпоширенішою у світі сировиною для виробництва етанолу та має

численні переваги: вона економічно ефективна, легкодоступна, не заважає виробництву харчових продуктів і кормів, не вимагає додаткової землі та забезпечує безперервне та надійне постачання. Крім того, його використання для виробництва біоетанолу зменшує проблему управління відходами біомаси та вписується в стійку, екологічно чисту, безвідходну циклічну економіку.

Загальні відомості про етанол

Етанол – безбарвна рухлива рідина з пекучим смаком та характерним запахом.

Етанол відомий людині з давнини. Перші згадки про нього в літературі відносяться до VIII ст. У XI-XII ст. етанол навчилися отримувати ректифікацію вина (винний спирт). З XII ст. етанол почали застосовувати в медицині, а з 1600 року - як екстрагент. В 1682 І. Бехер вперше описує отримання водного етанолу з картоплі. У 1748 цей метод почали використовувати в промисловості. Відтоді інтерес до виробництва етанолу різко зростає, починається вивчення його будови та властивостей. У цих дослідженнях у 60-х роках XIX століття взяв участь і Д.І. Менделєєв, який з прикладу системи «етанол – вода» розробив гідратну теорію розчинів. До промислових методів отримання етанолу відносяться:

- гідратація етилену;
- бродіння харчової сировини;
- гідроліз та бродіння відновлюваної рослинної сировини.

1.4 Біоконверсія рослинних полімерів -важливий напрямок вирішення енергетичних проблем

. Біодеструкція природних полімерів, зокрема клітковини, крохмалю лігніну - серйозна проблема для переробної промисловості та аграрної сфери. Біоконверсія клітковинних матеріалів має особливе значення

при впровадженні утилізації відходів. Гідроліз таких матеріалів важливий крок у створенні значної кількості сировини для отримання біопалива .

У розкладанні природних рослинних полімерів беруть участь аеробні та анаеробні мікроорганізми, які синтезують ферменти, що розщеплюють біополімери до простих сахаридів або жирних кислот. Продукти гідролізу можуть надходити в клітини мікроорганізмів і перетворюватись на воду та диоксид карбону[17].

Мікроорганізми здатні розкласти природні полімери та забруднення, синтетичні полімерні матеріали, що потрапляють в навколишнє середовище. Досвід, отриманий у виробництві біоетанолу першого покоління, проклав шлях для нових технологій, які дозволяють використовувати більш стійку сировину без негативного впливу на кількість продуктів харчування та навколишнє середовище. Біопереробні заводи другого покоління базуються на доступній лігноцелюлозній біомасі, отриманій з різних джерел , яка безпосередньо не використовується як їжа. Постійно розробляються нові технології для перетворення біомаси в етанол та інші цінні побічні продукти.

Такий підхід має потенціал для подальшого задоволення потреб в енергії економічно виправданим і екологічно безпечним способом [12,13]. Існують або проектується біопереробні заводи другого покоління в. Загальне виробництво целюлозного етанолу в 2022 році в Бразилії оцінюється в 55 мільйонів літрів, що на 15 мільйонів літрів більше, ніж у 2021 році [15]. У Європейському Союзі є лише кілька передових біопаливних заводів, які виробляють біоетанол другого покоління в промислових масштабах . Декілька виробництв , на основі тирси, лісових відходів, соломи зернових та побічних продуктів виробництва целюлози, планується незабаром відкрити у Фінляндії, Норвегії, Словаччині, Румунії та Австрії [12]. Проте промислове виробництво біоетанолу другого покоління

все ще становить лише незначну частку загального виробництва етанолу в усьому світі.

Біоетанол другого покоління викликає підвищений інтерес з боку урядів, великих компаній і наукових установ, оскільки він представляє привабливу відновлювану альтернативу викопному паливу, що постійно скорочується за видобутком. Виробництво біоетанолу широко сприймається широким загалом, оскільки воно є неконкурентоспроможним на ринку продуктів харчування та кормів і може допомогти пом'якшити кліматичні зміни. Проте комерційне виробництво целюлозного етанолу все ще перебуває в зародковому стані, оскільки йому заважає висока вартість досліджень і виробництва, і потрібні значні внески зусиль, щоб зробити його більш поширеним і прибутковим [15,17].

Попередня обробка лігноцелюлозного комплексу є першим і необхідним кроком у його біоконверсії в етанол. Під час цього процесу структура лігноцелюлози руйнується шляхом розривання поперечних зв'язків між її структурними полімерами, що допомагає відокремити вуглеводи від лігніну, а водневі зв'язки між целюлозними ланцюгами розриваються, таким чином зменшуючи кристалічність целюлози та ступінь її полімеризації.

Технології попередньої обробки призначені для покращення доступності ферментів для вуглеводів шляхом зменшення розміру частинок біомаси та збільшення їх площі поверхні та пористості, таким чином сприяючи їх гідролізу та ферментації; вони також збільшують вихід ферментованих сахаридів[14,15].

Процес попередньої обробки має бути простим у виконанні, економічно ефективним та екологічно чистим, утворюючи мінімальну кількість інгібіторних сполук і дозволяючи повністю використовувати лігноцелюлозну біомасу, що призводить до високої ефективності виробництва біоетанолу та належного управління відходами лігніну. Загалом, існуючі методи

попередньої обробки можна згрупувати в чотири категорії, такі як фізичні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні. На жаль, не існує універсальної попередньої обробки для всіх типів біомаси, і, як правило, для отримання найбільш задовільних результатів застосовується комбінація двох або більше методів, що доповнюють один одного. Розробка кращих методів попереднього очищення сировини все ще є предметом сучасних досліджень.

Фізичні методи попередньої обробки використовують механічні сили, опромінення, електричне або електромагнітне поле, температуру або тиск для зменшення розміру частинок лігноцелюлозної біомаси та збільшення їх площі поверхні та об'єму пор. Зазвичай вони також знижують ступінь полімеризації всіх компонентів і кристалічність целюлози, що полегшує подальшу переробку біомаси. Фізичні методи включають шліфування, фрезерування, дроблення, екструзію, заморожування, обробку ультразвуком, мікрохвильову піч та обробку імпульсним електричним полем.

Подрібнення є основним методом попередньої обробки для подрібнення лігноцелюлозної біомаси. Залежно від методу кінцевий розмір частинок може бути зменшений до 10–30 мм або навіть 0,2–2 мм. Серед механічних методів у виробництві біоетанолу зазвичай використовуються кульове подрібнення, колоїдне подрібнення, молоткове подрібнення, двовалкове подрібнення та мокрий дисковий помел. Однак подрібнення є відносно дорогим через високі потреби в енергії.

Екструзія — це теплофізичний метод, який включає швидке змішування, помірно нагрівання лігноцелюлозної біомаси, що призводить до фізичного та хімічного руйнування її складної структури. Процес є дуже універсальним та ефективним, не виробляє фурфуролу і його можна проводити безперервно, навіть при високому вмісті твердих речовин. Однак, через високі потреби в енергії, це може бути економічно не найкращою альтернативою традиційній попередній обробці.

Попередня обробка заморожуванням є відносно новою та перспективною технікою. Вона значно збільшує ферментативне перетворення, що призводить до збільшення виходу глюкози та біоетанолу. Крім того, цей метод має низький вплив на навколишнє середовище та є відносно економічно ефективним завдяки низьким витратам енергії та відсутності токсичних хімікатів, які беруть участь у реакціях.

Ультразвукова обробка використовує ультразвукові хвилі, щоб порушити лігноцелюлозний комплекс і зробити целюлозу та геміцелюлозу доступними для ферментативного гідролізу. В результаті метод посилює перетворення целюлози в зброджуваний цукор, підвищує вихід цукру, скорочує час гідролізу та покращує подальше бродіння. Застосування підвищених температур і заміна води на лужне середовище може додатково полегшити процес попередньої обробки.

Мікрохвильове випромінювання, що проникає через лігноцелюлозну сировину, ефективно руйнує її стійку структуру. Це може покращити розчинення лігноцелюлозної біомаси, ефективно розщеплювати лігнін і змінювати структуру полісахаридів, таким чином підвищуючи їх сприйнятливості до гідролізу. Використання більшої потужності та температури підвищує ефективність процесу. Попередня обробка за допомогою мікрохвиль може бути цікавою альтернативою традиційному нагріванню завдяки її рівномірності та селективності, меншій витраті енергії та меншому часу обробки. Обробка імпульсним електричним полем— це новий метод, який збільшує пористість і проникність біомаси шляхом піддавання її серії високовольтних (5,0 і 20,0 кВ/см) короткочасних (від нано до мілісекунд) імпульсів. Ця техніка здається економічно ефективною через низькі потреби в енергії та простоту необхідного обладнання, яке можна легко сконструювати для умов біопереробки, а також покращує гідроліз целюлози, що призводить до її ефективного перетворення на біоетанол [12,13].

Хімічна попередня обробка використовує різні хімічні речовини, включаючи луги, кислоти, гази, солі, іонні рідини, окислювачі або органічні розчинники, щоб вивільнити полісахариди з лігноцелюлозного комплексу та зробити їх більш чутливими до ферментативного гідролізу.

Кислотна попередня обробка є одним із найбільш часто використовуваних методів подолання інертності лігноцелюлози у виробництві біоетанолу. Біомасу зазвичай обробляють розчинами мінеральних кислот (HCl і H_2SO_4) під тиском 1,5 бар і підвищеною температурою в діапазоні від 100 °C до 290 °C протягом різного часу перебування (до кількох годин). Вирішальні ефективні параметри методу включають концентрацію кислоти, вміст твердих речовин, температуру та час перебування. Коли в процесі використовуються розбавлені кислоти, їх ефективність підвищується за рахунок підвищення температури процесу. Попередня обробка кислотою має лише обмежений вплив на лігнін, в основному впливаючи на полісахариди. Геміцелюлози розчиняються, а полісахарид-лігнінові зв'язки розриваються, що робить целюлозу більш доступною для ферментів. Основними недоліками процесу є висока вартість відновлення кислоти та утворення інгібіторних побічних продуктів. Однак останнім часом екологічні та економічні аспекти методу були значно вдосконалені.

При лужній обробці розведені розчини гідроксидів або аміаку використовують для розкладання та видалення лігніну та частини геміцелюлоз, щоб зробити целюлозу більш доступною для ферментативного гідролізу. Розриваючи поперечні зв'язки між геміцелюлозою та іншими полімерами, ця обробка спричиняє набухання волокнистої целюлози, збільшуючи пористість біомаси.

Процес можна проводити при підвищених температурах протягом короткого часу або при низьких температурах протягом відносно тривалого періоду. Перевагами методу є селективне видалення лігніну без втрати

вуглеводів і підвищена пористість вихідної сировини, що покращує подальший ферментативний гідроліз, а також знезараження біомаси. Основним недоліком є більший час реакції (від кількох годин до одного дня), ніж інші методи попередньої обробки.

Методи попередньої обробки розчинником включають застосування органічних розчинників, іонних рідин і глибоких евтектичних розчинників. Кілька хімічних речовин було протестовано в цій техніці, наприклад ацетон, етанол, етиленгліколь, гліцерин, метанол, н-бутанол, фенол, тетрагідрофурфуриловий спирт і триетиленгліколь.

Більш екологічний підхід у виробництві біоетанолу передбачає попередню обробку біомаси глибокими евтектичними розчинниками. Вони являють собою суміші донорів водневих зв'язків (наприклад, амідів, спиртів або карбонових кислот) і акцепторів (четвертинних амонієвих солей) при помірних температурах 60–80 °C, які покращують солюбілізацію лігноцелюлозних полімерів з більшою селективністю до лігніну та без впливу на целюлозу.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єкт досліджень

За об'єкт слугували качани, лущиння та стебла кукурудзи, що були відходами переробки кукурудзи сільськогосподарським підприємством «Трофімова» (с.Молодіжне, Великодолинської громади, Одеський район). Попередню обробку сировини проводили в дослідницькій лабораторії кафедри ТММЖ ОНТУ. Ферментативну обробку, бродіння та вилучення спирту проводили в умовах лабораторії кафедри ЕВПТ ОНТУ.

Підготовка рослинних відходів

Кожен зразок відходів сушили в шафі при 30 °С протягом 60 годин і подрібнювали до порошкового стану за допомогою лабораторної дробарки а потім зберігали в прозорому поліетиленовому пакеті в кімнатних умовах. Попередню обробку кислотою проводили шляхом розчинення 50 г кожного зразка в 0,5 л 5% сірчаної кислоти за допомогою конічної колби об'ємом 0,5л. Суміші гідролізували при 121°С протягом 15 хвилин. Попередньо оброблені зразки потім фільтрували за допомогою складчастого фільтрувального паперу діаметро 25см у конічну колбу на 500 мл. Фільтрати витримували на водяній бані при 50 °С протягом 30 хв. Залишок промивали 1% гідроксидом натрію для нейтралізації кислоти, а потім дистильованою водою та сушили в шафі при 70°С протягом 24 годин .

Кислотний гідроліз проводили для досягнення делігніфікації .Видалення лігніну було необхідним для того, щоб целюлоза стала легкодоступною для ферментів, які виробляють дріжджі для перетворення глюкози в етанол. Фільтрат, отриманий у результаті кислотного гідролізу та від попередньої термічної обробки, використовувався для визначення вмісту відновного цукру в кожному зразку.

Ферментні препарати

В роботі застосовувались ферментні препарати Альфа –амілаза БС (бактеріальна середньотемпературна) та Альфа-амілаза грибна виробництва Ладижинського заводу «ЕНЗІМ» (м.Ладижин, Україна).

Характеристики препаратів:

Альфа-амілаза бактеріальна середньотемпературна (Ферментний препарат отримують в результаті спрямованої глибинної ферментації штамма *Bacillus licrmniformis..*)

Препаративна форма:

Рідина.

Ферментна активність:

2000 од/мл.

Температурний діапазон роботи препарату:

30-80 °С.

Оптимальний діапазон дії:

pH 6,0-6,5.

Альфа-амілаза грибна

Ферментний препарат отримують в результаті спрямованої глибинної ферментації *Aspergillus oryzae*.

Препаративна форма:

Порошок.

Ферментна активність:

5000, 10000 од/г.

Температурний діапазон роботи препарату:

30-80 °С.

Оптимальний діапазон дії:

pH 6,0-6,5.

Умови зберігання:

Зберігати за температури від + 2 °C до + 15 °C в сухому, захищеному від прямих сонячних променів місці.

Проведення обробки гідролізатів ферментами

Для обробки застосовували лабораторний пристрій, що відображено на рис 2.1. Зразки субстратів попередньо обробляли у автоклаві електричного типу протягом 20 хвилин для стерилізації, потім проводили попередній гідроліз комерційним ферментом Альфа –амілаза БС та Альфа-амілаза грибна при 50°C. Двісті п'ятдесят мілілітрів (250 мл) кожного з попередньо оброблених субстратів виливали в попередньо зважену чашку для затирання і десять мілілітрів розчину хлориду кальцію (CaCl_2) додавали в чашку для затирання. Аліквоту (0,2 мл) ферменту також додавали в чашки для затирання, що містять кожен із зразків. Цей фермент допомагає розщеплювати полісахариди та олігосахариди на простий цукор (глюкозу), що споживають дріжджі. Суміші, що містилися в чашці для затирання поміщали в термостатичну ванну для затирання при 45°C і реакційні суміші безперервно перемішували. Суміші обробляли протягом 30 хвилин.

Підготовка бродильного сусла

Об'єм зразків у кожній склянці доводили до двохсот п'ятидесяти мілілітрів шляхом додавання дистильованої води. Потім зразки нагрівали до кипіння при 98°C протягом однієї години, щоб зупинити ферментативну активність. Отриманий зразок, який називають затором, охолоджували до 45°C, а об'єм кожного затору доповнювали додаванням дистильованої води. Затор фільтрували в мірний циліндр за допомогою складчастого фільтрувального паперу, поміщеного у лійку. Двісті п'ятдесят мілілітрів

отриманої рідини, яка називається сусло, потім переливали у стерильну конічну колбу на 0,5л .

Мікробні препарати

Дріжджі ***Saccharomyces cerevisiae*** були отримані від приватної броварні Богемія Кінгз Бір(м. Одеса, Україна). Цей штам *Saccharomyces cerevisiae* виробляє етанол із крохмальних матеріалів . Штам дріжджів був охарактеризований з метою визначення якості, життєздатності, чистоти та ферментативної здатності. Для підтвердження ідентичності дріжджів (*Saccharomyces cerevisiae*) зі сферичними та короткими овальними клітинами, що брунькуються, було проведено мікроскопічну характеристику, а також декілька біохімічних тестів за допомогою фахівців з кафедри мікробіології ОНТУ.

Підготовка посівного матеріалу.

Інокулят дріжджів готували на ступним чином. Два грами сухих пивних дріжджів, отриманих з пивоварень, вирощували на пластині з дріжджовим пептон-декстрозним агаром при 32°C протягом двох діб, щоб активувати дріжджі та перевірити наявність забруднень. Дріжджову колонію переносили з чашки з агаром у 100 мл 5% бульйону та інкубували при кімнатній температурі на шейкері зі швидкістю 120 об/хв протягом двох діб. 7мл бульйону центрифугували при 4000 об/хв протягом 5 хв. Супернатант декантували, а осад двічі ресуспендували в 10 мл стерильної дистильованої води, центрифугували. супернатант декантували. Осад ресуспендували в 1/10 50 мл цитратного буфера робочого розчину для кожної колби і використовували як інокулят. Цей процес проводили в центрифужній пробірці для отримання чистих дріжджів.

Проведення бродіння

2 грами центрифугованих дріжджів розчиняли в кожному зразку сусла, що містився в конічній колбі на 0,5мл з лунками. Його аерували струшуванням перед закриттям ватною пробкою. Ферментацію проводили в шейкері зі швидкістю 250 об/хв протягом 5 днів при 30 °С . Через 24 години асептично відбирали зразки з ферментаційного середовища за допомогою шприца об'ємом 5 мл, мікроцентрифугували при 10 000 об/хв протягом 6 хвилин для визначення вмісту відновлюючого цукру, рН, густини та об'ємного відсотка алкоголю .Під час спиртового бродіння проводили аналіз зразків.

Визначення етанолу

Контроль вмісту етанолу проводили ареометром -спиртометром, який було градуйовано при кімнатній температурі 20 °С. Кожен фільтрат вносили в циліндр. Потім туди занурювали ареометр. Після спливання у фільтраті зчитували показники вмісту етанолу за шкалою ареометра. В роботі користувались набором професійних спиртометрів Шакриз (Україна).

Визначення загального відновного цукру та питомої ваги

Для аналізу використовують: поляриметр – сахариметр та мірну колбу місткістю 50 см³.Проведення аналізу полягає у тому, що 5 см³ відфільтрованого сусла піпеткою переносять у мірну колбу місткістю 50 см³, доливають її до мітки 96% етиловим спиртом, перемішують і щільний осад, декстринів відфільтровують.

Прозорий фільтрат поляриметрують у трубці завдовжки 200 мм. При роботі з сахариметром формула розрахунку набуває вигляду.

$$a \cdot 0,34615 \cdot 100 \cdot 10 / (2 \cdot 128) = 1,3557 \cdot a, \quad (2.1)$$

де a - Показ лінійної шкали сахариметра, град; 0,34615 - 1 град лінійної шкали сахариметра дорівнює 0,34615 град дугової шкали.

Концентрацію відновного цукру, питому вагу, початкову вагу зразків також визначали за допомогою лабораторного сахариметра. Сахариметр працює шляхом визначення густини рідини. Сахариметр занурюють в десять мілілітрів відміряного розчину в циліндричну колбу. Після того, як пристрій стабілізувався і припинив коливатися, з пристрою зчитують показники. Позначки відповідають процентному вмісту цукру в розчині.

Визначення кольору

Колір і гіркоту зразків визначали перед бродінням за допомогою спектрофотометра Модель 722 (аналог КФК-3-01) (Китай) Спектрофотометр вимірює пропускання або поглинання світла в рідинах або твердих тілах як функцію довжини хвилі. Поглинання є оптичною густиною розчину. 10 мл кожного зразка наливали в кювету і поміщали у спектрофотометр при довжині хвилі 430 нм. Результат, отриманий за допомогою спектрофотометра, помножили на константу 25, виражену в EBU (Європейська пивоварна одиниця)

Визначення гіркоти

10 мл кожного зразка перенесли піпеткою в 50 мл колбу. У колбу на 50 мл також додають один мілілітр соляної кислоти та двадцять мілілітрів ізооктану. Потім суміші поміщають у шейкер на 5 хвилин, центрифугують при 1250 об/хв, супернатант відокремлюють декантуванням. Отриманий розчин поміщають в темну шафу на 20 хвилин, виймають і переливають в кювету. Потім кювету помістили в спектрофотометр для вимірів при довжині хвилі 275 нм. Отриманий результат помножили на константу 50 і

виразили в EBU (Європейська пивоварна одиниця) (Європейська конвенція щодо пивоваріння).

Визначення активної кислотності

Рівень рН кожного зразка визначали за допомогою Іономіра I-160MI. . Десять мілілітрів кожного розчину піпеткою вносять у колбу на 50 мл і занурюють у неї електроди. Потім перемикач функцій переводять з режиму очікування на рН. Показник рН розчину визначали та записували для кожного із зразків .

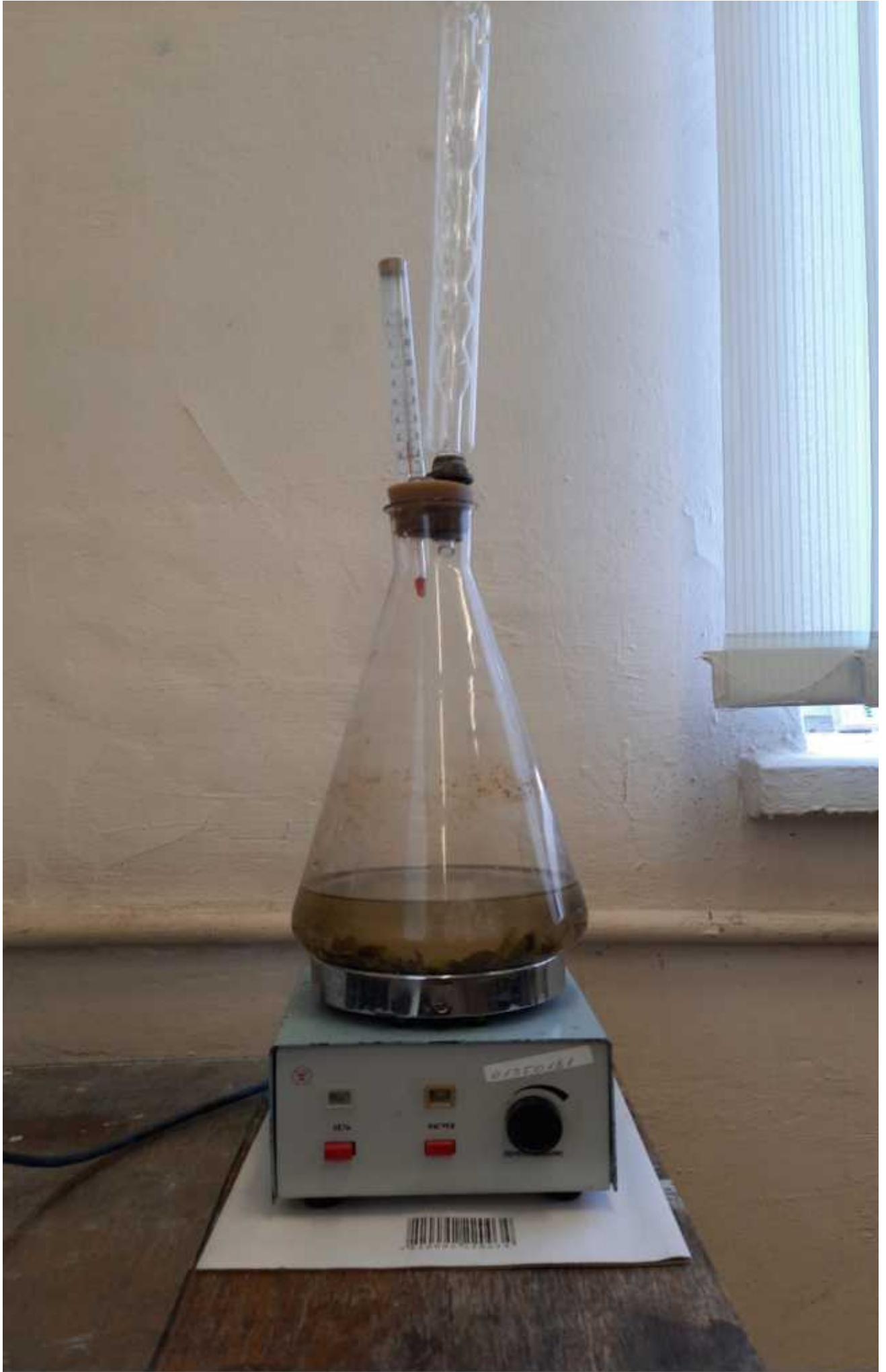


Рис.2.1 Лабораторний пристрій для гідролізу лігніну та ферментної обробки відходів кукурудзи.

Лабораторний гідролізатор-екстрактор має магнітний пристрій для перемішування середовища, який обертається від магнітної мішалки з підігріванням. Цей пристрій використовувався для обробки досліджуваних зразків відходів від переробки кукурудзи. Він оснащений зворотнім холодильником та термометром для контролю умов обробки сировини.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Результати експериментальних досліджень

На рисунку 3.1 відображено блок-схему обробки, яку було прийнято в роботі для рослинних відходів. Послідовність операцій і параметри обробки є типовими для рослинної сировини, що використовується в бродильному виробництві.

Фізичні параметри вихідної сировини перед обробкою показані в таблиці 3.1. Контролювали такі показники як рН, вагу, вміст цукру та вихід етанолу. Як показано на рисунках 3.2, 3.3 і в таблиці 3.2 відповідно показник рН, питома вага та загальний відновний цукор зменшуються протягом часу виробництва для кожного виду відходів. На рисунку 3.4 показано вихід етанолу із зразків, виражений у відсотках (%), який збільшується для кожного із сировинних матеріалів, досягаючи свого максимуму через 72 години бродіння, а потім знижується. Таблиця 3.3 також показує порівняльну ефективність використання сировини для виробництва на основі виходу етанолу та загального відновного цукру, отриманого із для кожного виду відходів.

Таблиця 3.1-Характеристика зразків вихідних та оброблених відходів .

Зразок	Вага,г	Вологість, %	Колір, EBU	Гіркота, EBU	pH
Стебло кукурудзи	11,22	3,60	3,80	0,13	5,30
Кукурудзяний качан	9,50	5,7	2,53	1,20	4,2
Кукурудзяне лушпиння	9,37	6,87	1,92	1,70	4,5

Вихідна сировина(рослинні відходи кукурудзи)

Очищення від домішок шляхом просіювання та мийки

Сушіння при 30 °C протягом 60 годин

Зважування (дозування)

Кислотний гідроліз в середовищі 5% сірчаної кислоти при 121°C протягом 15 хвилин та нейтралізація

Стерилізація в автоклаві 20 хвилин

Проведення ферментації за допомогою альфа амілаз

Нагрівання до 98°C 1 год для інактивації ферментів, охолодження до 45°C

Бродіння протягом 5 діб при 30

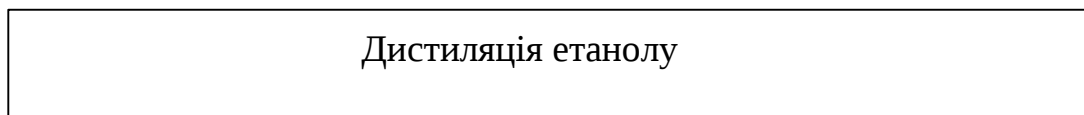


Рис.3.1 Загальна схема проведення біоконверсії рослинних відходів

Результати зміни кислотності бродильного середовища відображено у таблиці 3.2. та рис.3.1.

Таблиця 3.2 Тенденція змін активної кислотності бродильних сумішей під час досліджень.

Зразок/час бродіння, год	стебло	качан	лушпиння
0	5,46	4.5	5.00
20	5,10	4.4	4.99
40	5.00	4.2	4.70
60	4.55	4.0	4.40
80	4.20	3.6	3.60
100	4,10	3.4	3.30
120	3,80	3.3	3.10

Динаміка вмісту відновних сахаридів бродильних сумішей відображена у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3-Зміни вмісту(%) відновних сахаридів при бродінні.

Час бродіння , дб	Стебло	Качан	Лушпиння
1	9.4	7.6	7.5
2	8.9	7.4	7.1
3	4.6	6.0	5.8

4	3.6	4.0	3.6
5	2.1	1.7	2.1

Зміни густини бродильних сумішей проходили за тенденціями, що представлено у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 Зміни густини сумішей протягом процесу бродіння.

Час бродіння , дб	Стебло	Качан	Лушпиння
1	1,15	1.00	1.00
2	0.99	0.99	0.99
3	0.99	0.98	0.98
4	0.98	0.92	0.98
5	0.85	0.82	0.9

Експериментальні дані щодо виходу етанолу під час бродіння представлено у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5- Вихід етанолу в процесі бродіння сумішей

Час бродіння , дб	Стебло	Качан	Лушпиння
1	3.1	2.4	1.8
2	4.8	3.6	2.4
3	6.4	4.2	3.4
4	5.4	3.8	2.9
5	5.4	3.6	2.9

В таблиці 3.6 наведено порівняльні показники, що характеризують ефективність використання різних відходів для отримання біоетанолу.

Таблиця 3.6-Порівняльна якісна характеристика процесів отримання біоетанолу з відходів кукурудзи.

Час бродіння, год	Вихід біоетанолу, %			Концентрація відновних сахаридів, %		
	Стебло	Качан	Лушпиння	Стебло	Качан	Лушпиння
24	3.1	2.42	1.8	9.4	7.6	7.5
48	4.8	3.6	2.4	8.9	7.4	7.1
76	6.4	4.2	3.4	4.6	6.0	5.8
92	5.4	3.8	2.9	3.6	4.0	3.6
120	5.4	3.6	2.9	2.1	1.7	2.1
Всього	25.1	17.62	13.4	28.6	26.7	26.1
Середнє значення	5.02	3.52	2.68	5.72	5.34	5.22

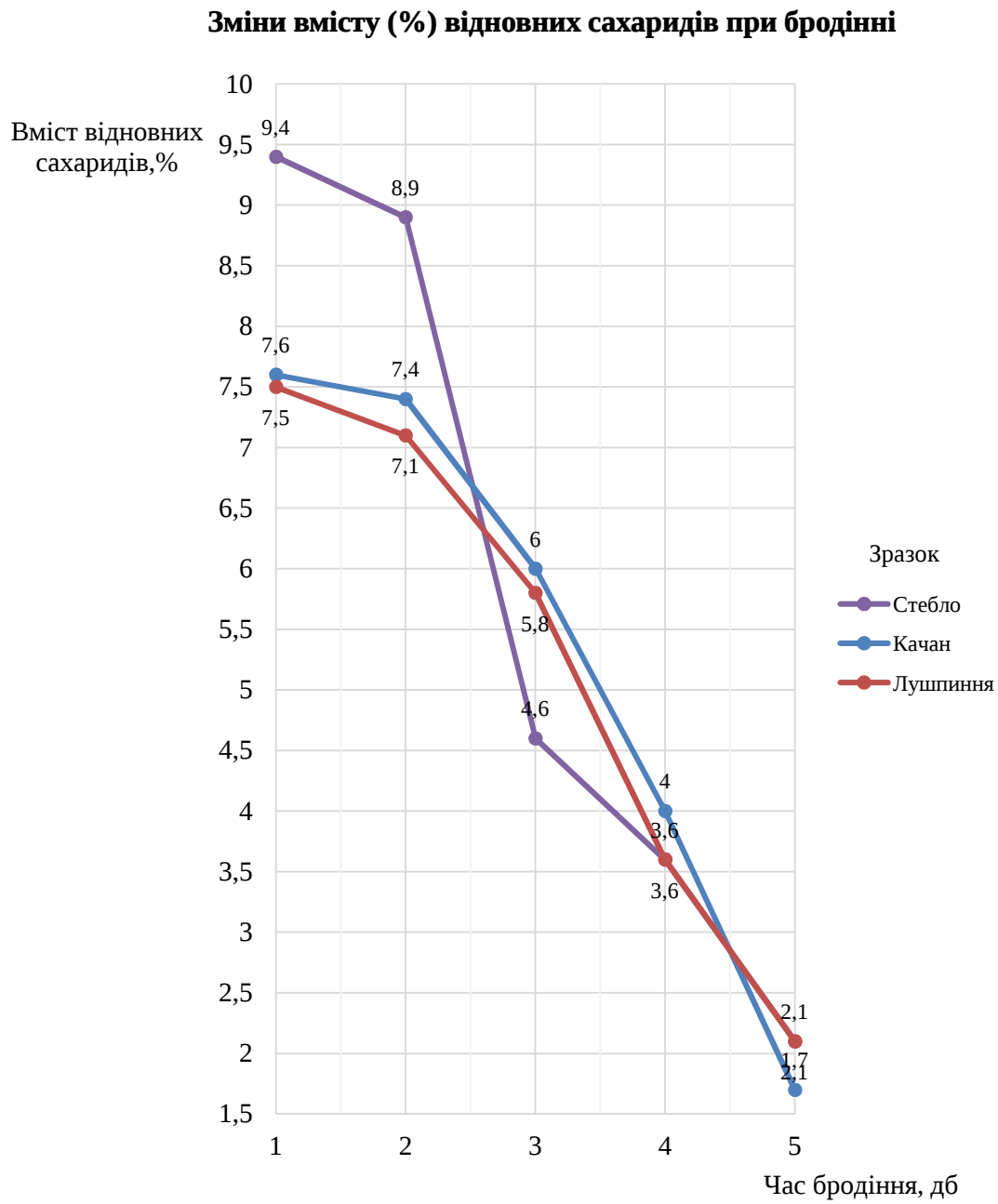


Рис 3.2 Зміни вмісту (%) відновних сахаридів при бродінні

Тенденція змін активної кислотності бродильних сумішей під час досліджень

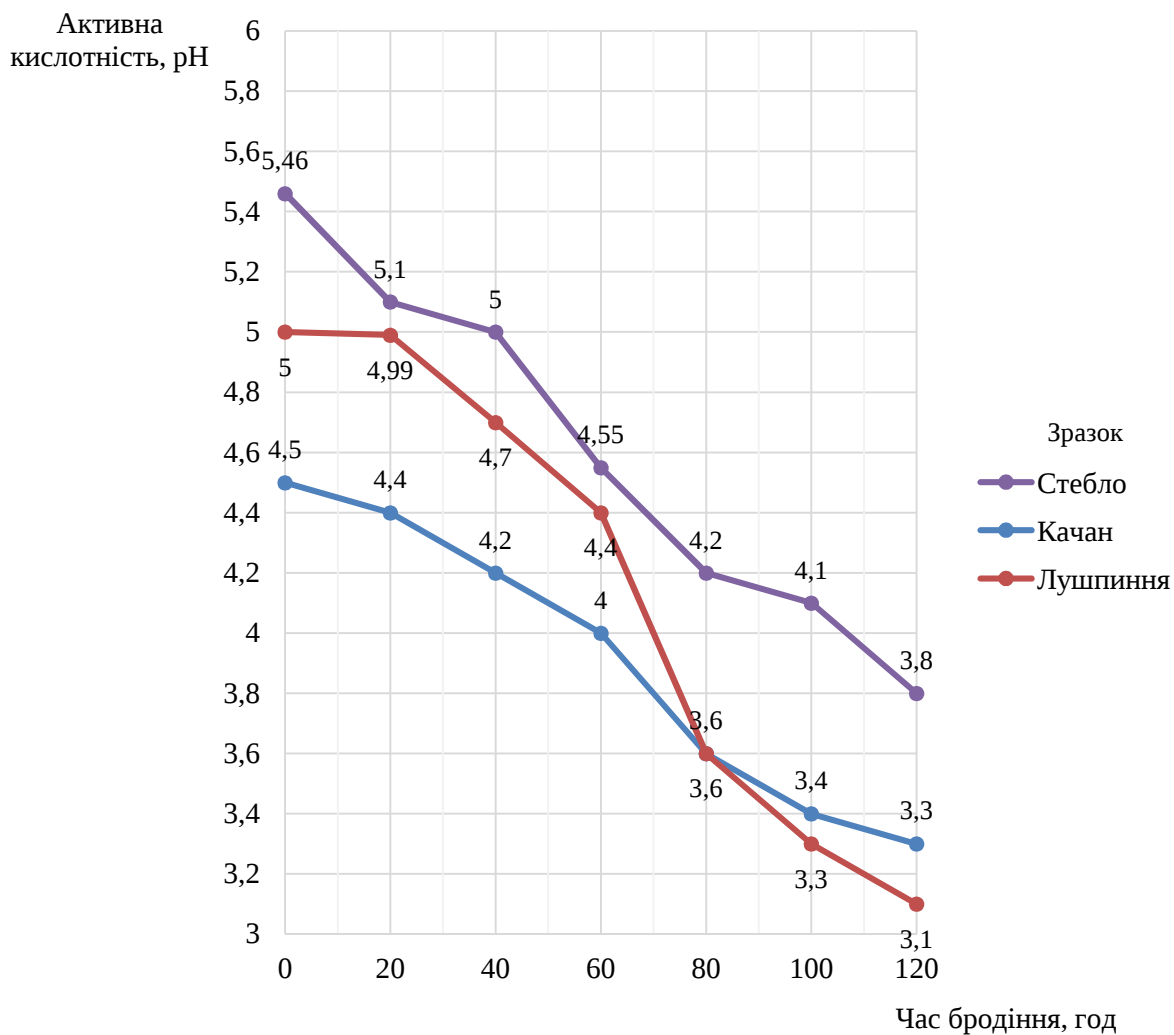


Рис.3.1 Тенденція змін активної кислотності бродильних сумішей під час досліджень

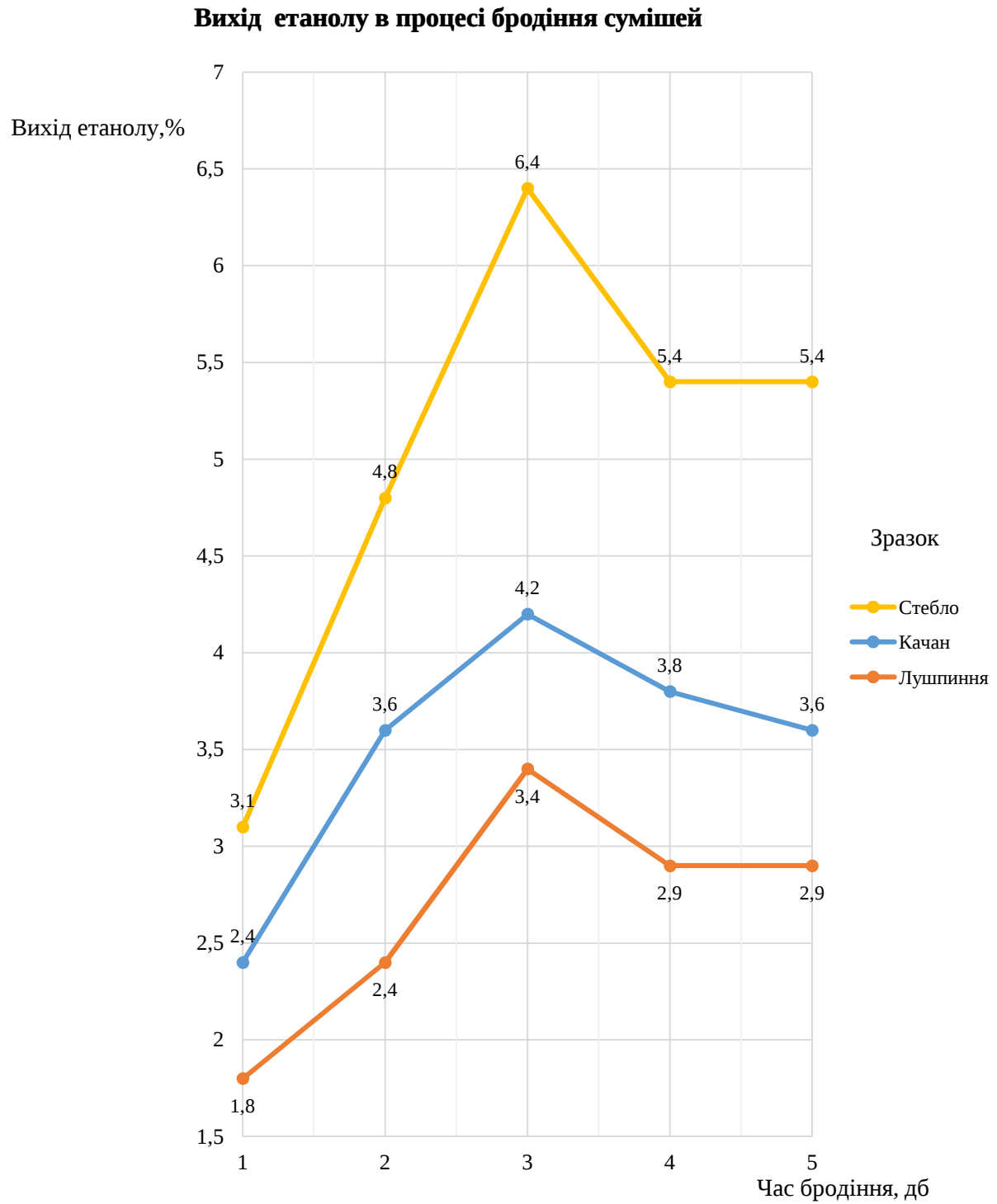


Рис.3.3 Зміни густини сумішей протягом процесу бродіння

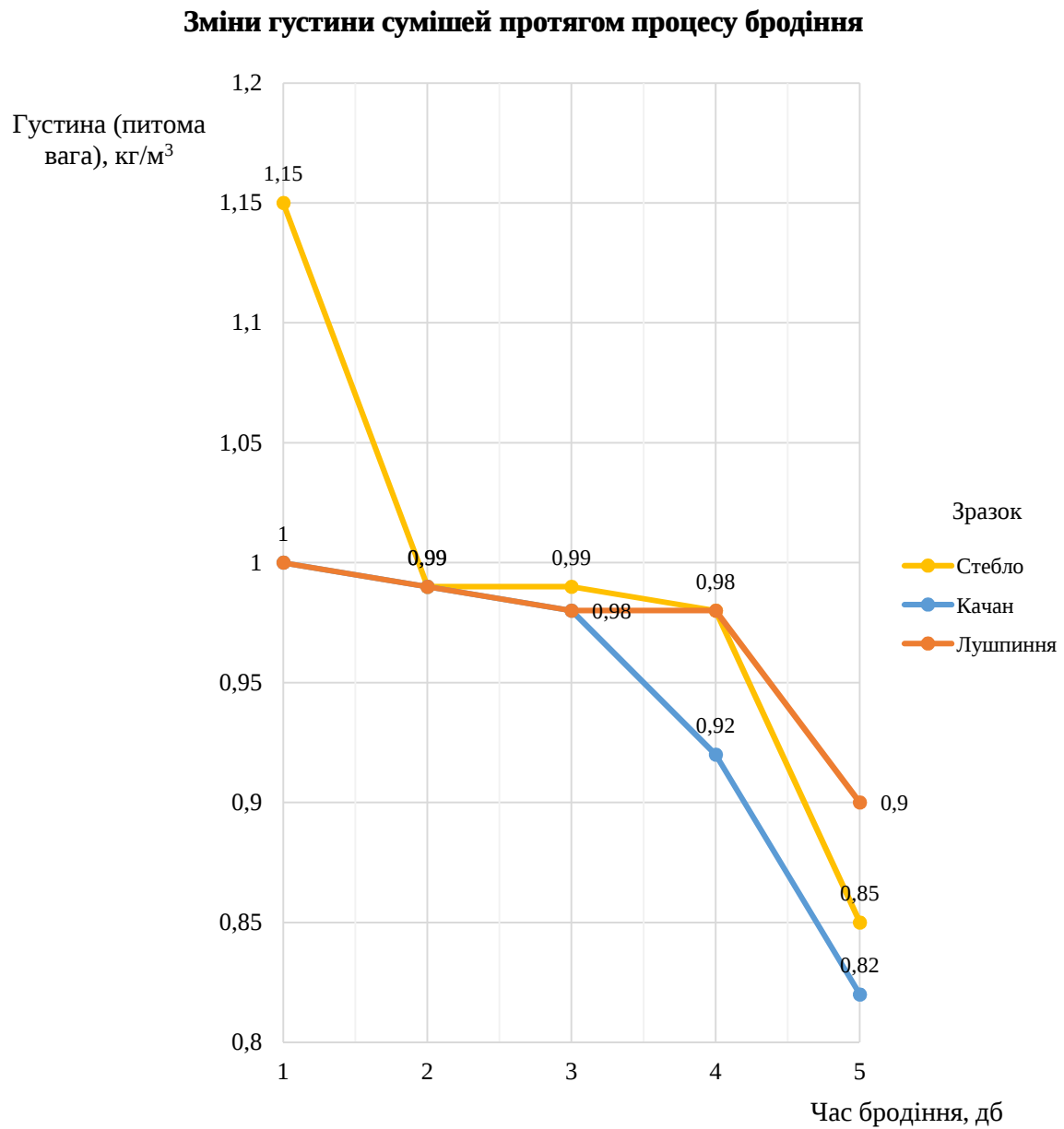


Рис.3.3 Зміни густини сумішей протягом процесу бродіння

3.2. Обговорення

Виробництво етанолу з сільськогосподарських відходів, отриманих із кукурудзи (качан, стебло та кукурудзяне лущиння), передбачає попередню обробку сільськогосподарських відходів за допомогою кислоти. Гідроліз є необхідним процесом для видалення лігноклітковинного компонента та утворення простих сахаридів, що можуть використовувати дріжджі для свого живлення [13]. Лігноклітковинну біомасу неможливо оцукрювати за допомогою ферментів для більшого виходу кінцевого продукту без попередньої обробки, головним чином через те, що лігнін у клітинних стінках рослин створює бар'єр проти ферментативної атаки [17]. Цей метод попередньої обробки застосовувався при спиртовому бродінні, викликаному *Saccharomyces cerevisiae*. Ці мікроби використовують пр. ості сахариди в сільськогосподарських відходах як поживні речовини. Живлення закінчується перетворенням цукру в етанол в анаеробних умовах [12]. Під час процесу бродіння дріжджі зазнають ряду фізіологічних змін. На початку бродіння відбувається накопичення ненасичених жирних кислот і стеринів, які є життєво важливими поживними речовинами для дріжджів. Дріжджі споживають ці поживні речовини та зменшують кількість цукру в процесі бродіння. Бродіння вважається завершеним, коли цукор майже повністю перетворюється на етанол [13]. Сировину оцінювали перед бродінням, щоб визначити, чи є вона хорошим субстратом. Було встановлено придатність сировини для виробництва спирту за показниками кольору, гіркоти, вологості та кислотності

pH [15].

Рівень pH гідролізатів для кожної із сировинних матеріалів зазвичай знижувався протягом п'ятиденного періоду бродіння при оптимальному pH для максимального виробництва етанолу в діапазоні від 3,6-4,0 за 72 години інкубації, це співпадає з роботою W. Braide та ін. [12]. Оцукрювання зростає при pH 3,5 до максимального значення 4,0. Зниження pH сприяє розвитку

Saccharomyces cerevisiae, які перетворюють цукор, присутній у середовищі, на етанол [15], а також забезпечують кислий стан, який запобігає бактеріальному забрудненню під час бродіння. Коли рН знижується, середовище бродіння стає більш кислим. Таким чином змінюючи метаболічну активність дріжджів для збільшення виробництва етанолу.

Біологічні методи використовують лігнінолітичні мікроорганізми (бактеріальні та грибові штами) або їхні ферменти для зменшення стійкості лігноцелюлозної біомаси, перетворюючи її на сполуки, більш доступні для гідролізу та подальшого виробництва етанолу. Найефективнішими є гриби білої гнилі через їх здатність розкладати лігнін, включаючи чотири найбільш часто промислово використовувані види: *Phanerochaete chrysosporium*, *Ceriporiopsis subvermispora* а також деякі бактеріальні штами, включаючи *Clostridium* sp., *Cellulomonas* sp., *Thermomonospora* s. Вони зазвичай використовуються для біологічної попередньої обробки. Вирішальними параметрами, що впливають на ефективність біологічної попередньої обробки, є тип обраного мікроорганізму, розмір частинок біомаси та умови процесу, включаючи вміст вологи, температуру та час.

Основними перевагами методів біологічної попередньої обробки є низькі потреби в енергії, відсутність хімічних речовин і витрат на їх переробку, низькі витрати на подальшу обробку, мінімальна кількість утворених інгібіторних сполук, відносно проста експлуатація та екологічність. Однак такі недоліки, як потреба у достатньому просторі, дуже повільний хід процесу та необхідність постійного контролю росту та активності мікробів, перешкоджають більш широкому застосуванню цих методів у промисловості.

У методах біологічної попередньої обробки тривалий час роботи є одним з головних недоліків. Щоб подолати цю проблему, було проведено широке дослідження, в якому запропоновано поєднати використання грибків з різними хімічними, фізичними або фізико-хімічними методами [13].

-)/ Комбінація біологічної та лужної попередньої обробки може посилити делігніфікацію лігноцелюлозного комплексу та допомогти зменшити концентрацію хімічних речовин, час і температуру лужної обробки, таким чином знижуючи експлуатаційні витрати. Однак воно може спричинити більшу втрату вуглеводів із біомаси.
-)/ Комбінація біологічної кислоти ефективно розчиняє фракцію геміцелюлози та обмежує виробництво інгібіторних сполук, одночасно зменшуючи важкі умови попередньої обробки кислотою. Крім того, це збільшує вихід глюкози та етанолу порівняно з лише попередньою обробкою кислотою.
-)/ Біологічно-окислювальна попередня обробка використовує той факт, що розпад біомаси грибами білої гнилі включає реакцію окислення на основі Фентона. Імітуючи цю реакцію з використанням інших окислюючих реагентів, наприклад, перекису водню після біологічної попередньої обробки, можна скоротити час перебування та посилити делігніфікацію біомаси без утворення інгібуючих побічних продуктів, що призводить до більшого виходу цукру. Цей комбінований метод попередньої обробки видається найефективнішим серед комбінацій біологічно-хімічної обробки.
-)/ Комбіноване біологічно-органорозчинне попереднє оброблення було досліджено для деревної біомаси, що призвело до вищих урожаїв оцукрювання та більшої кількості фракцій, збагачених лігніном .
-)/ Біологічна обробка дозволяє знизити температуру під час процесу, одночасно збільшуючи вихід цукру завдяки мікробній активності .
-)/ Комбінації біологічного і парового вибуху значно підвищують чистий вихід цукру порівняно з процесами, що застосовуються окремо. Використання ферментів, що розкладають лігнін, також зменшує споживання енергії, кількість стічних вод, експлуатаційні витрати на парові вибухи та детоксикує оброблену біомасу .

Однак слід підкреслити, що ефективність усіх комбінованих методів попередньої обробки, які включають біологічну обробку, дуже залежить від мікробних видів/штамів, умов культивування, типу біомаси та порядку використовуваних методів попередньої обробки.

Результати таблиці 3.3 показують стан залишкового цукру протягом періоду бродіння. Залишковий цукор у середовищі бродіння зменшувався зі збільшенням часу бродіння. Це можна пояснити використанням цукру як джерела вуглецю для росту, енергії та метаболічної діяльності мікроорганізмів *Saccharomyces cerevisiae* і подальшого виробництва етанолу [15]. Протягом цих п'яти діб зменшення концентрації сахаридів було дуже швидким. Ця фаза вважається експоненціальною фазою, яка є періодом швидкого розмноження клітин, про який свідчить активне бродіння [16]. Рівень сахаридів помітно знижується, про що свідчить факт зменшення густини після закінчення бродіння. Зниження густини можна пояснити зменшенням загального вмісту розчинних речовин, оскільки сахариди, присутні у середовищі, перетворюються на спирт.

Результати виходу етанолу з п'яти різних сировинних матеріалів наведено в таблиці 3.5. Максимальний вихід етанолу досліджується при періоді бродіння 72 години для кожної сировини. Встановлено, що при всіх концентраціях субстратів вихід етанолу постійно зростає, досягаючи піку через 72 години бродіння, а потім знижувався [13]. Причиною цього могло бути те, що дріжджі переходили до стаціонарної фази і більше не могли використовувати залишки сахаридів, присутніх у зразку [15]. Коли склад речовин суслу обмежений, то виникає дефіцит енергії та різко знижується ферментативна здатність, це співпадає з роботою [17], де сім різних штамів *Saccharomyces cerevisiae* перевіряли на здатність зберігати свою ферментативну здатність протягом 24 годин вуглецевого та азотного голодування. Голодування проводилось шляхом перенесення клітин, які експоненціально зростали в анаеробних умовах ферментації, на певне середовище для вирощування, де не було джерела

вуглецю або азоту. Після 24 годин голодування ємність бродіння визначали додаванням глюкози та вимірювання швидкості виробництва етанолу. Результати показали, що через 24 години азотного голодування ферментаційна здатність знижується на 70-75 відсотків залежно від штаму. З іншого боку, вуглецеве голодування спровокувало майже повну втрату ферментативної здатності у всіх протестованих штамів. Відсутність виробництва етанолу після вуглецевого голодування мала місце, навіть якщо клітини мали значну здатність транспортувати глюкозу. Спостереження в клітинах із вуглецевим голодуванням майже напевно було результатом дефіциту енергії. Вуглецеве голодування різко знизило вміст АТФ у клітинах до значень значно нижче 0,1 мкмоль/г, хоча азотні голодні клітини все ще містили приблизно 6 мкмоль/г після 24 годин. Додавання невеликої кількості глюкози на початку голодування або використання стаціонарної фази замість логарифмічної дозволило клітинам зберегти свою ферментативну здатність також під час вуглецевого голодування. Передумовою успішної адаптації до умов голодування, ймовірно, є поступове виснаження живильних речовин і доступ до енергії в період адаптації.

Сировину порівнювали за показниками вмісту відновного цукру та загального виходу етанолу. Стебло кукурудзи, що містить найбільшу кількість цукру, доступного для використання дріжджами, дає найвищий вміст етанолу порівняно з іншими. Отримані результати доводять, що досліджувані сільськогосподарські відходи (стебла, качани та лущиння кукурудзи) потенційно можуть бути використані для виробництва етанолу. Для проведення процесу біоконверсії слід застосувати попередній гідроліз для делегніфікації сировини. Після етапу попередньої обробки виробництво біоетанолу з лігноцелюлозної біомаси вимагає серії послідовних процесів для отримання кінцевого продукту, включаючи детоксикацію, гідроліз, бродіння, дистиляцію та дегідратацію.

Після завершення етапу попередньої обробки сировину піддають ферментативному гідролізу. Цей процес здійснюється для отримання

ферментованих цукрів, пентоз і гексоз з полісахаридів, присутніх у попередньо обробленій лігноцелюлозній біомасі. В основному ферменти використовуються для каталізу гідролізу целюлози та геміцелюлози (ксилан). Також можуть бути використані для цієї мети кислоти та луги.

Ферменти, здатні гідролізувати целюлозу до мономерів глюкози, відомі як целюлази. Це мультиферментні комплекси, що складаються переважно з трьох різних компонентів, а саме ендо-1,4- β -D-глюканази (ЕС 3.2.1.4; розриває міжмолекулярні зв'язки в целюлозі випадковим чином), екзо-1,4- β -D-глюканази/екзо-целобіогідролаза (ЕС 3.2.1.91; видаляє мономери та димери з кінця глюкози ланцюг) і β -глюкозидаза (ЕС 3.2.1.21; гідролізує димери глюкози, целобіозу та інші короткі олігомери целюлози в мономери глюкози). Повний гідроліз нативного полімеру целюлози в мономери глюкози вимагає синергічної дії всіх трьох компонентів. Целюлази отримують з різних бактерій і грибів. Вони продукуються аеробними, анаеробними, мезофільними і термофільними мікроорганізмами.

При виробництві біоетанолу з лігноцелюлозної біомаси (глюкоза, фруктоза та сахароза), доступні для етанольного бродіння є ксилоза, маноза, галактоза та арабіноза, що призводить до виробництва відповідної кількості молекул етанолу та вуглекислого газу. Через відсутність природних мікроорганізмів для ефективного одночасного бродіння пентоз і гексоз зростає інтерес до використання інженерних методів метаболічних процесів для створення організмів із бажаними характеристиками.

Метаболічна інженерія спрямована на покращення активності мікробів завдяки зміні ферментативних, транспортних і регуляторних функцій за допомогою технології рекомбінантної ДНК. Вона включає в себе аналіз

метаболических путей, проектирования генетических изменений и создания рекомбинантных клеток с улучшенными желаемыми свойствами.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ

4.1 Охорона праці при виконанні наукових досліджень

Розділ “Охорона праці” виконується відносно лабораторії, в якій виконується магістерська робота та ґрунтується на таких розділах:

- аналіз потенційно шкідливих і небезпечних виробничих факторів.
- заходи з безпечної експлуатації основного лабораторного обладнання.
- заходи для забезпечення санітарно-гігієнічних умов праці.
- заходи з пожежної - та вибухонебезпеки.

У науковій лабораторії усі потенційно шкідливі і небезпечні фактори поділяються на групи: фізичних, хімічних, біологічних та психофізіологічних факторів.

До фізичних віднесемо:

- рухомі частини виробничого обладнання (центрифуга лабораторна);
- пересувні вироби (пляшки, пакети, банки);
- підвищена або знижена температура поверхні обладнання (електрична плитка);
- підвищений рівень шуму на робочому місці(центрифуга лабораторна, витяжна шафа);
- підвищена або знижена вологість повітря (близьке знаходження умивальників);
- підвищений рівень напруги в електричному ланцюгу, замикання якого може відбутися через тіло людини(наявність електричних розеток, робочих електроприладів тощо);
- відсутність або недостача природного світла.

До хімічних віднесемо:

За характером дії на організм людини:

- токсичні (сірчана кислота, гідроксид натрію, ізоаміловий спирт, етиловий спирт);
- подразнювальні(сірчана кислота, гідроксид натрію);

- канцерогенні(сірчана кислота,їдкий натр).

За шляхом проникнення в організм людини через:

- органи дихання;
- шкірний покрив та слизові оболонки.

До психофізіологічних віднесемо:

- монотонність праці, напруженість праці.

Для забезпечення необхідних умов праці необхідно провести наступні заходи з безпечної експлуатації основного технологічного обладнання:

- для запобігання травмуванню людей в умовах праці з рухомими частинами центрифуги лабораторної необхідно дотримуватися нормативної документації при експлуатації обладнання(центрифуги), не вмикати устаткування у електромережу до повного зачинення кришки, не перевантажувати барабан, не експлуатувати обладнання при перебоях в електромережі та більше заданої норми, при роботі обладнання не підходити до рухомих його частин, блокування.

- пересувати вироби на міцні поверхні, не піднімати важкі пакети та банки;

- при роботі з електроплиткою не торкатися нагрітої поверхні, користуватися захисними рукавичками;

- при роботі з центрифугою необхідно використовувати захисні навушники, беруші, також необхідно закривати обладнання захисним екраном;

- для зниження рівня вологості біля робочої зони необхідно біля умивальнику встановлювати резинові килимки для запобігання слизькості;

- для запобігання ураження електричним струмом на робочому місці необхідно встановлювати на розетки захисні ковпачки, використовувати мережі з зануленням, заземленням;

- для компенсування нестачі природнього освітлення необхідно додатково встановити місцеве освітлення (лампи місцевого освітлення, люмінесцентні лампи);

- при роботі з концентрованими розчинами кислот та лугів необхідно використовувати захисні рукавички, захисні окуляри, захисні маски, захисний одяг та захисне взуття (спецодяг, гумовий фартух тощо);

- для захисту органів дихання необхідно використовувати респіратори та періодично провітрювати приміщення за допомогою природньої та примусової вентиляції, роботу з реактивами виконувати тільки під витяжною шафою;

- для компенсування монотонності праці необхідно робити періодичні перерви у роботі;

У науковій лабораторії мають бути такі види освітлення

Передбачено два види освітлення: робоче на напрузі 220В і ремонтне на напрузі 12 В від понижуючого трансформатора типу ОСОВ-0.25. Живлення мережі робочого освітлення передбачено від освітлювального щитка типу ЩОА-9. Величини освітленості в приміщеннях прийняті відповідно до СНиП 23-5-95. Управління освітленням виробляється вимикачами зі щитка освітлення. Світильники з люмінесцентними лампами пилеводозащитними типу ЛСП16 - 2 × 40.

Для забезпечення безпеки обслуговуючого персоналу від ураження електричним струмом передбачено занулення металевих корпусів електрообладнання. Зануленню підлягають всі нормально нетоковедущие частини електрообладнання, які можуть опинитися під напругою при пошкодженні ізоляції. Як занулюючих провідників використовуються нульові робочі провідники. Відгалуження від магістралі заземлення до елементам устаткування, підлягає занулення, виконані круглої сталевий дротом Ø 6 мм.

Робочі приміщення установки мають природне і штучне освітлення, виконане з урахуванням СНиП 23-5-95.

7.2.2 Застосування вентиляції

Забезпечення нормальних умов роботи в приміщеннях досягається за допомогою відповідного обміну повітря. Обмін повітря в приміщеннях

передбачається так само для підтримки певної температури і вологості. У приміщенні повітрообмін залежить від кількості тепла, що виділяється і вологи в одиницю часу.

При наявності в приміщеннях постійного обслуговуючого персоналу температура в них повинна бути не нижче 18 °С.

Застосовується вентиляція примусова, витяжна з природним припливом.

Відносна вологість повітря - 50-60%.

Коефіцієнт природної освітленості - 1.

Таблиця 4.1 Види штучного освітлення

Приміщення	Штучне освітлення			
	Газорозрядні лампи, лк		Лампи розжарювання, лк	
	Комбіноване	Загальне	Комбіноване	Загальне
Виробничі лабораторії	1000	300	750	200

При оптимальних умовах у холодний період року відносна вологість повітря має бути у межах 40-60 %, допустима - 65% (при температурі 25 °С) та швидкість вітру не більше 0,2 м/с.

Визначення категорії приміщення за здатністю до пожежогасіння лабораторія відноситься до категорії Д – лабораторія для визначення якості молока.

Вибір типу і визначення необхідної кількості вогнегасників проводимо у відповідності до Правил пожежної безпеки України в залежності від їх вогнегасної здатності, граничної площі, класу пожежі горючих речовин і матеріалів в приміщенні або на об'єкті:

Клас (Е) - пожежі, що пов'язані із горінням електроустановок.

Відповідно до цього обираємо кількість та тип засобів пожежогасіння з Норм первинних засобів пожежогасіння:

Відповідно до Норм первинних засобів пожежогасіння рекомендуємо встановити 2 порошкові вогнегасники по 5 л кожен, або 1 порошковий вогнегасник на 10 л, або 2 хладонові вогнегасники на 2(3) л відповідно до площі приміщення. Також рекомендуємо встановити автоматичну систему пожежогасіння. Також у приміщенні обов'язково повинний бути бункер з піском.

4.2 Цивільний захист

Цивільний захист населення (ЦЗН) — система організаційних, інженерно-технічних, санітарно-гігієнічних, протиепідемічних та інших заходів центральних і місцевих органів виконавчої влади, органів місцевого самоврядування, підлеглих їм сил і засобів, підприємств, установ і організацій незалежно від форм власності, добровільних рятувальних формувань з метою запобігання і ліквідації надзвичайних ситуацій.

Відповідно до законодавства громадяни України мають право на захист свого життя й здоров'я від наслідків аварій, пожеж, стихійних лих та на вимогу від Уряду України, інших органів державної виконавчої влади, адміністрацій підприємств, установ й організацій незалежно від форм власності й господарювання гарантій по забезпеченню його реалізації. Держава як гарант цього права здійснює захист населення від небезпечних наслідків аварій і катастроф техногенного, екологічного, природного й військового характеру.

На сьогоднішній день це питання є дуже актуальним і вимагає чіткого реагування у екстрених ситуаціях, яке необхідно вдосконалювати та впроваджувати інноваційні варіанти розв'язання тих чи інших питань, які можуть виникнути на виробництві.

Цивільний захист на підприємстві включає комплекс заходів та заходів безпеки, спрямованих на захист працівників, майна та навколишнього середовища в разі надзвичайних ситуацій, таких як пожежі, аварії, природні

катастрофи, техногенні небезпеки тощо. Основні аспекти цивільного захисту на підприємстві включають наступні елементи:

1. Планування надзвичайних ситуацій: Розроблення і впровадження плану дій у разі надзвичайних ситуацій є ключовим етапом. Цей план повинен включати оцінку ризиків, процедури евакуації, комунікаційні стратегії, організацію першої допомоги та спеціальні заходи безпеки, які необхідно прийняти в разі надзвичайних ситуацій.
2. Пожежна безпека: План пожежної безпеки включає установлення систем пожежної сигналізації, пожежних тривожних систем, вогнегасників та автоматичних систем пожежогасіння. Працівники повинні бути навчені використовувати це обладнання та виконувати пожежні процедури.
3. Медична допомога: На підприємстві повинна бути організована доступність медичної допомоги та навчання працівників першої допомоги. Наявність аптечок першої допомоги та навички використання ними є важливими аспектами цивільного захисту.
4. Евакуація та надійність будівель: Будівлі повинні відповідати нормам безпеки, містити шляхи евакуації, попередні знаки та сигналізацію. Працівники повинні бути ознайомлені з процедурами евакуації та збору на випадок надзвичайних ситуацій.
5. Комунікація та інформування: Забезпечення ефективної системи комунікації в разі надзвичайної ситуації є важливим аспектом цивільного захисту. Це можуть бути системи зв'язку, налагодження контактів з відповідними службами, розповсюдження інформації та інструкцій для працівників.
6. Навчання та тренінги: Регулярне навчання працівників з питань безпеки, навичок пожежогасіння, евакуації та надання першої допомоги є важливим аспектом цивільного захисту. Такі тренінги повинні проводитися регулярно, а працівники повинні бути

ознайомлені зі своїми ролями та обов'язками у разі надзвичайної ситуації.

У розділі “Цивільний захист” вибираємо тему ”Знезаражування сировини напівфабрикатів, готової продукції та води ”. **Дезактивація** – це ліквідація радіоактивного забруднення. З усіх токсичних речовин, що надходять в організм, радіоактивні речовини (РР) найбільше шкодять здоров'ю людини, тому потрібно максимального зменшувати їх надходження.

Цього можна досягти шляхом проведення безпосередньої дезактивації продуктів харчування і сировини, а також застосуванням доцільних засобів технологічної і кулінарної обробки. Дезактивацію потрібно проводити у стислий термін.

Продовольство, як правило, зберігається в тарі, мішках, ящиках, полімерних упаковках. Тара здатна утримувати 80-100% радіоактивних забруднень, тому в першу чергу дезактивації підлягає тара - шляхом протирання щітками, вологим тампоном, відсмоктування пирососом, промивання струменем води та іншими засобами. Особливості радіоактивного забруднення харчової сировини визначають особливості подальшої дезактивації. Для прикладу розглянемо групу молочних продуктів.

Дезактивація молока і молочних продуктів. Існує два основні способи видалення РР з молока - технологічний та іонообмінний.

Технологічний спосіб. Технологічний спосіб полягає в переробці забрудненого молока на вершки, сметану, вершкове масло, сир, сухе і згущене молоко, що дозволяє одержати продукти з більш низьким вмістом РР, ніжче допустимих норм .

Технологічні способи дезактивації дозволяють принаймні в 3-4 рази знизити радіоактивне забруднення готового продукту.

Іонообмінний спосіб. Проводиться за допомогою адсорбції або використання іонообмінних колонок.

Тобто, дезактивація молока має певну специфіку: вона може здійснюватися в процесі переробки молока і з використанням іонітів і сорбентів.

Дегазація

З метою ліквідації хімічного зараження сировини, напівфабрикатів, готової продукції та води здійснюється дегазація.

Дегазація молока і молочних продуктів. Кисломолочна продукція дегазації не підлягає, вона знищується.

Дегазація молока, вершків, сметани виконується (при наявності великих запасів продуктів) шляхом переробки на вершкове масло з передачею його на маргаринові і жиркомбінації.

Дезінфекція – це заходи, спрямовані на знищення збудників інфекційних хвороб та їх токсинів.

Дезінфекція молока. Основним засобом дезінфекції даного продукту є пастеризація або кип'ятіння.

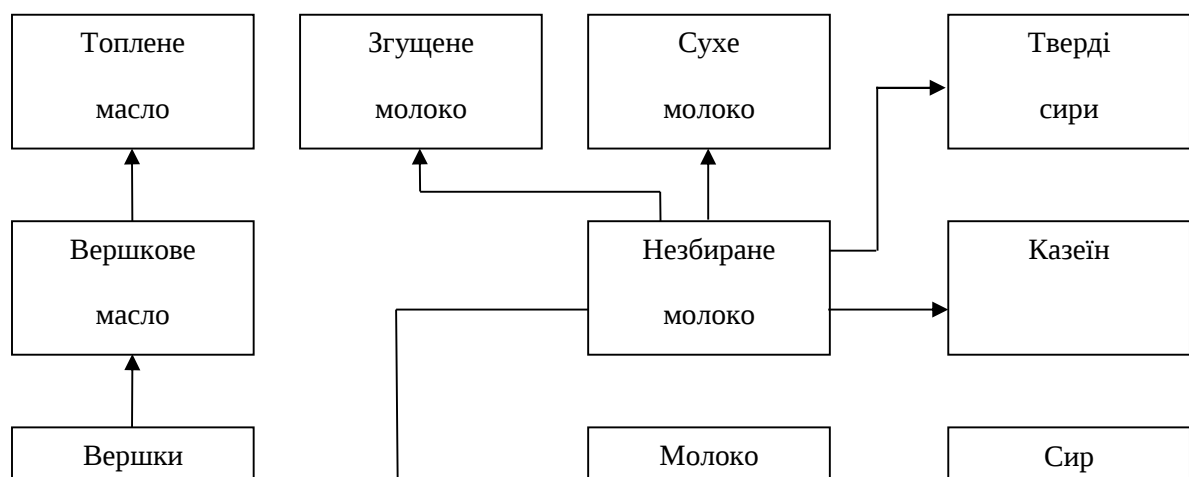




Рис.4.1 Схема дезактивації забрудненого молока

Виходячи з вищенаведеного, перераховані засоби здатні забезпечити гранично допустимі показники небезпечних речовин та агентів у молочних продуктах при своєчасному та невідкладному виконанні дій з дегазації, дезактивації та дезінфекції молочних продуктів. При виконанні знезаражування харчових продуктів можливе використання їх у харчуванні або додаванні незначної кількості у процес переробки харчової сировини.

ВИСНОВКИ

1. Біоконверсія природного полімеру лігніну і лігнінвмісних матеріалів - важлива проблема не тільки для целюлозно-паперової, деревообробної промисловості, але й для сільського господарства і переробки агрокультур.
2. У розкладанні, мінералізації природних рослинних полімерів беруть участь аеробні та анаеробні мікроорганізми-гідролітики, які синтезують ферменти, що розщеплюють біополімери до простих цукрів або жирних кислот.
3. Сьогодні під час енергетичної кризи все більше дослідників звертають свою увагу на отримання альтернативного палива за допомогою сучасних біотехнологічних прийомів, зокрема спиртового бродіння. Вони мають багато переваг перед традиційними технологіями, тому що потребують менше енергетичних та матеріальних витрат, дозволяють водночас вирішувати екологічні проблеми, що пов'язані з переробкою відходів та зменшенням антропогенного тиску на довкілля.
4. В останні роки етанол у всьому світі виробляють або із зерна (39%), або з цукру, цукрової тростини та цукрових буряків (61%).
5. Україна має значний потенціал біомаси для виробництва рідкого і газоподібного моторного біопалива. У 2021 році цей потенціал виробництва біоetanолу склав 0,86 млн тон. на рік, а до 2050 року він може збільшитися до 1,29 млн тон.
6. Вартість є важливим фактором для широкомасштабного розширення виробництва біоetanолу. Виробництво біоetanолу може бути шляхом до ефективної утилізації сільськогосподарських відходів. Рисова солома,

пшенична солома, кукурудзяні відходи та жом цукрових буряків і тростини є основними сільськогосподарськими відходами як складові біомаси.

7. Хімічний склад рослинної сировини змінюється у певних межах. Головною складовою цієї сировини є полісахариди.
8. Для масштабного виробництва паливного етанолу з біомаси необхідно вирішити кілька проблем: забезпечити це виробництво сировиною, що містить потрібну кількість потрібних вуглеводів, одержаних дешевим способом і при малих енерговитратах; підвищити кінцевий рівень накопичення спирту в ферментаційному середовищі для зменшення витрат на дистиляцію спирту.
9. Гідроліз є необхідним процесом для видалення лігноклітковинного компонента та утворення простих сахаридів, що можуть використовувати дріжджі для свого живлення [13]. Лігноклітковинну біомасу неможливо оцукрювати за допомогою ферментів для більшого виходу кінцевого продукту без попередньої обробки, головним чином через те, що лігнін у клітинних стінках рослин створює бар'єр проти ферментативної атаки.
10. Встановлено придатність досліджуваної сировини за показниками кольору, гіркоти, вологості та кислотності рН для виробництва спирту.
11. Рівень рН гідролізатів для кожної із сировинних матеріалів зазвичай знижувався протягом п'ятиденного періоду бродіння при оптимальному рН для максимального виробництва етанолу в діапазоні від 3,6-4,0 за 72 години інкубації.
12. Оцукрювання зростає при рН 3,5 до максимального значення 4,0. Зниження рН сприяє розвитку *Saccharomyces cerevisiae*, які перетворюють цукор, присутній у середовищі, на етанол.

- 13.Протягом п'яти діб зменшення концентрації сахаридів було дуже швидким. Ця фаза вважалється експоненціальною, яка є періодом швидкого розмноження клітин, про який свідчить активне бродіння [16]. Рівень сахаридів помітно знижується , про що свідчить факт зменшення густини після закінчення бродіння.
- 14.Стебло кукурудзи, що містить найбільшу кількість цукру, доступного для використання дріжджами, дає найвищий вміст етанолу порівняно з іншими відходами переробки кукурудзи.
- 15.Досліджувані сільськогосподарські відходи (стебла , качани та лущиння кукурудзи) мають потенціал для виробництва етанолу. Для проведення процесу біоконверсії слід застосувати попередній гідроліз для делегніфікації сировини .

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Ezgi Evcan, Canan Tari. Production of bioethanol from apple pomace by using cocultures: Conversion of agro-industrial waste to value added product. Proceedings of the ICE - Energy 88(5), June 2015.
2. Виробництво біоетанолу в Україні: стан і перспективи розвитку.
<http://milkua.info/uk/post/virobnictvo-bioetanolu-v-ukraini-stan-i-perspektivi-rozvitku>.
3. Wesley Braide, Samuel Adeniyi Adeleye. Production of bioethanol from agricultural waste. Journal of Fundamental and Applied Sciences · May 2016.
4. Wyman, C.E. Ethanol production from lignocellulosic biomass: overview. In: Wyman, C.E. (Ed.), Handbook on bioethanol: production and utilization. Taylor & Francis, Washington, DC, 1996, Pp. 11–12.
5. Sun, Y. and Cheng, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. Bioresour. Technol., 2002, 83, 1–11.
6. Zhang, M.J., Wang, F., Su, R.X., Qi, W. and He, Z.M. Ethanol production from high dry matter corncob using fed-batch simultaneous saccharification and fermentation after combined pretreatment. Bioresour. Technol., 2010, 101, 4959–4964.
7. Verbelen, P.J., Saerens, S.M.G., Van Mulders, S.E., and Delvaux, F.R. The role of oxygen in yeast metabolism during high cell density brewery fermentations Applied Microbiology and Biotechnology., 2009, 82, 6-10.
8. Wang, G. S., Lee, J.W., Zhu, J. Y. and Jeffries, T. W. Dilute acid pretreatment of corncob for efficient sugar production. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2011, 163, 658–668.
9. Braide W, Kanu I.A, Oranusi U.S and Adeleye S.A. Production of bioethanol from agricultural waste. J. Fundam. Appl. Sci., 2016, 8(2), 372-386.

10. Zeinab Mohammadi Shad, Chandrasekar Venkitasamy Front-end corn germ separation: Process variations and effects on downstream products recovery and quality.
11. Anderson, B., & Almeida, H. (2019). Corn dry milling: Processes, products, and applications. In S. O. Serna-Saldivar (Ed.), *Corn chemistry and technology* (pp. 405–433). AACC International Press.
12. Castro, A. M., Castilho, L. R., & Freire, D. M. (2011). An overview on advances of amylases production and their use in the production of bioethanol by conventional and non-conventional processes. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1(4), 245. <https://doi.org/10.1007/s13399-011-0023-1>
13. Cristobal, M., Acosta, J. P., Lee, S. A., & Stein, H. H. (2020). A new source of high-protein distillers dried grains with solubles (DDGS) has greater digestibility of amino acids and energy, but less digestibility of phosphorus, than de-oiled DDGS when fed to growing pigs. *Journal of Animal Science*, 98(7), skaa200.
14. Johnston, D. B., McAloon, A. J., Moreau, R. A., Hicks, K. B., & Singh, V. (2005). Composition and economic comparison of germ fractions from modified corn processing technologies. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(8), 603–608. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1116-z>
15. Braide, W. and Nwaoguikpe, R.N. Ethanol Production from cocoyam *International journal of plant Physiology and biochemistry.*, 2011, 3(3), 64-66.
16. Scholar, J. and Benedikte, W. *Practical fermentation. A guide for schools and colleges.* The society for general Microbiology., 1999.
WWW.ncbe.reading.ac.uk..
17. Kim, S. M., Li, S., Pan, S. C., Ding, Y., Basu, R., van Egmond, P., & Singh, V. (2016). A whole stillage sieving process to recover fiber for cellulosic ethanol production. *Industrial Crops and Products*, 92, 271–276.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.012>

18. Kurambhatti, C., Kumar, D., & Singh, V. (2019). Impact of fractionation process on the technical and economic viability of corn dry grind ethanol process. *Processes*, 7(9), 578. <https://doi.org/10.3390/pr7090578>
19. Lin, T., Rodríguez, L. F., Li, C., & Eckhoff, S. R. (2011). An engineering and economic evaluation of wet and dry pre-fractionation processes for dry-grind ethanol facilities. *Bioresource Technology*, 102(19), 9013–9019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.013>.
20. Braide, W. and Nwaoguikpe, R.N. Ethanol Production from cocoyam *International journal of plant Physiology and biochemistry.*, 2011, 3(3), 64-66.
21. Akon, D.E. and Rigsby, L.L. Corn fiber: structure, composition, and response to enzymes for fermentable sugars and coproducts. *Appl Biochem Biotechnol.*, 2008, 144, 59–68.
22. ДСТУ 2293-93. ССБП. Охорона праці. Терміни та визначення [чинний від 1993–12–06]. Вид. офіц. Київ: Держстандарт України, 1993. 15 с.
23. Про охорону праці: Закон України від 30.06.1999 р. № 783-XIV. Дата оновлення: 13.12.2022. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12#Text> (дата звернення: 06.11.2023).
24. ГН 3.3.5-8-6.6.1-2002 «Гігієнічна класифікація праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу» [чинний від 2014–04–08]. Вид. офіц. Київ: МОЗ України, 2014. 31 с.