

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет біотехнології і біотехніки
Кафедра біоенергетики, біоінформатики та екобіотехнології**

До захисту допущено:

Завідувач кафедри


(підпис)

Наталія ГОЛУБ

«3» червня 2025р.

Дипломний проєкт

на здобуття ступеня бакалавра

за освітньо-професійною програмою «Біотехнології»

спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія»

на тему: «Технологія біоетанолу із застосуванням целюлаз»

Виконала:

студентка IV курсу, групи ББ-12
Некрасова Наталія Володимирівна



Керівник:

доцент кафедри біоенергетики,
біоінформатики та екобіотехнології,
к.т.н., с.н.с. Маринченко Лоліта Вікторівна



Консультант з проєктування:

професор кафедри біоенергетики,
біоінформатики та екобіотехнології,
д.т.н, професор
Саблій Лариса Андріївна



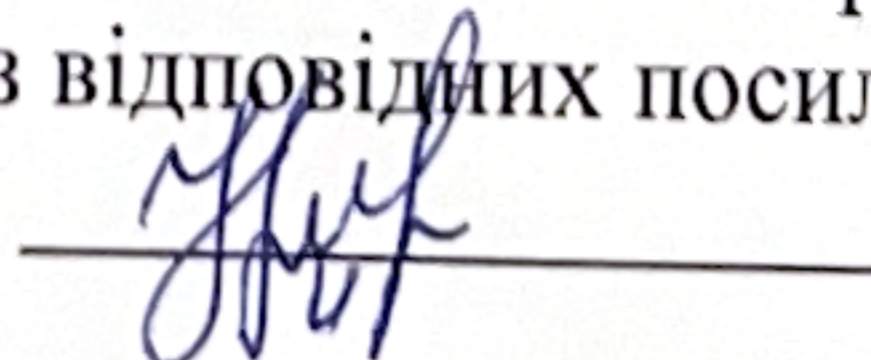
Рецензент:

доцент кафедри промислової
біотехнології та біофармації, к.б.н.
Дзигун Лариса Петрівна



Засвідчую, що у цьому дипломному
проєкті немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.

Студентка



Київ – 2025 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»**

Факультет біотехнології і біотехніки
Кафедра біоенергетики, біоінформатики та екобіотехнології

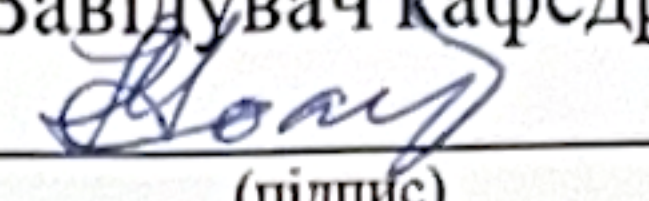
Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 162 «Біотехнології та біоінженерія»

Освітньо-професійна програма «Біотехнології»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри


(підпис)

Наталія ГОЛУБ
(ім'я, прізвище)

«21» квітня 2025р.

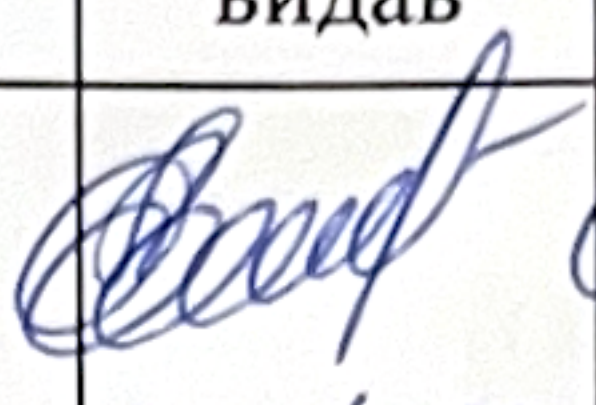
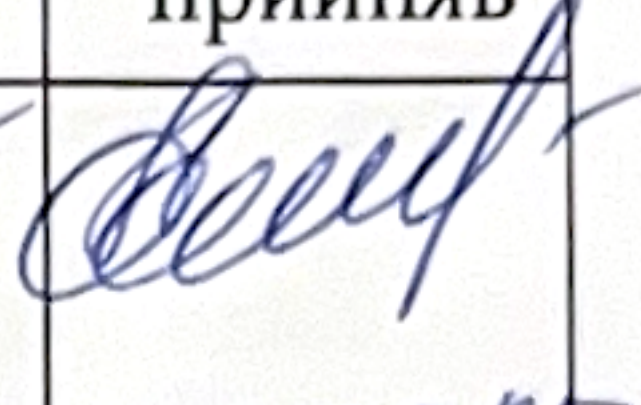
ЗАВДАННЯ

на дипломний проєкт студентці

Некрасовій Наталії Володимирівні

1. Тема проєкту «Технологія біоетанолу із застосуванням целюлаз»
Керівник проєкту к.т.н., с.н.с., Маринченко Лоліта Вікторівна,
затверджені наказом по університету від «29» травня 2025р. № 1838-с
2. Термін подання студенткою проєкту 3 червня 2025 р.
3. Вихідні дані до проєкту: вміст спирту 12 % об., продуктивність по етанолу 3000 дал/добу, сировина зерно і солома стебла кукурудзи.
4. Зміст пояснювальної записки: вступ; характеристика сировини, біологічного агента, обґрунтування технології; біохімічні основи технологічного процесу; технологічна характеристика; вибір і характеристика обладнання; охорона праці та довкілля.
5. Перелік графічного матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслеників, плакатів, презентацій тощо): технологічна схема – 1 арк. А1, апаратурна схема – 2 арк. А1, креслення загального виду бродильного апарата – 1 арк. А1

6. Консультанти розділів проекту:

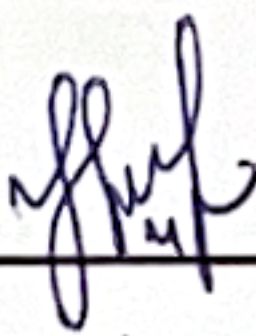
| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|---|---|---|---|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| Графічна частина дипломного проекту (проекткування) | д.т.н., проф. Саблій Л.А. |  24.04.25 |  30.05.25 |

7. Дата видачі завдання 21 квітня 2025

Календарний план


| № з/п | Назва етапів виконання дипломного проекту | Термін виконання етапів проекту | Примітка |
|-------|---|---------------------------------|-----------|
| 1 | Вступ | 25 квітня | визначено |
| 2 | Розділ 1 | 1 травня | визначено |
| 3 | Розділ 2 | 8 травня | визначено |
| 4 | Розділ 3 | 15 травня | визначено |
| 5 | Розділ 4 | 22 травня | визначено |
| 6 | Розділ 5 | 23 травня | визначено |
| 7 | Висновки | 24 травня | визначено |
| 8 | Креслення | 30 травня | визначено |

Студентка


(підпис)

Наталія НЕКРАСОВА

Керівник проекту


(підпис)

Лоліта МАРИНЧЕНКО

РЕФЕРАТ

Дипломний проєкт: 89 ст., 4 рис., 7 табл., 69 посилань.

У дипломному проєкті розроблено інженерну технологію отримання біоетанолу із зерна кукурудзи та її стебел як целюлозовмісної сировини. Актуальність теми обумовлена потребою у зменшенні залежності від викопного палива, підвищенні енергетичної безпеки та розвитку екологічно орієнтованих біотехнологій.

Процес виробництва базується на ферментативному гідролізі полісахаридів до глюкози та подальшому спиртовому бродінні за участі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*. Особливу увагу приділено переробці стебел кукурудзи як перспективної сировини для одержання етанолу другого покоління. Завдяки попередній термообробці та ферментативному гідролізу целюлози забезпечується ефективно вивільнення цукрів, що підлягають зброджуванню.

Розроблена технологічна схема інтегрує стадії підготовки зернової та целюлозної сировини, підвищуючи загальний вихід глюкози. Також передбачено повторне використання барди для зменшення витрат води та оптимізації енерговитрат. Проведено апаратурні та теплотехнічні розрахунки, що підтверджують доцільність упровадження технології на базі існуючих виробничих потужностей.

Практична цінність проєкту полягає у можливості адаптації процесу під реалії спиртової галузі з мінімальними витратами на переобладнання, а також у зниженні собівартості продукції за рахунок раціонального використання сировини та ресурсів. В роботі також розглянуто заходи з охорони праці та мінімізації екологічного впливу виробництва.

БІОЕТАНОЛ, ФЕРМЕНТАТИВНИЙ ГІДРОЛІЗ, ЦЕЛЮЛОЗА,
КУКУРУДЗА, СТЕБЛА КУКУРУДЗИ, *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*,
ФЕРМЕНТАЦІЯ.

ABSTRACT

Diploma project: 89 pages, 4 pictures, 7 tables, 69 references.

This bachelor's project presents an engineering design for the production of bioethanol from corn grain and corn stalks as a lignocellulosic feedstock. The relevance of the topic is driven by the need to reduce dependence on fossil fuels, enhance energy security, and promote environmentally sustainable biotechnologies.

The production process is based on the enzymatic hydrolysis of polysaccharides into glucose, followed by alcoholic fermentation using *Saccharomyces cerevisiae*. Special focus is given to the utilization of corn stalks as a promising raw material for second-generation ethanol production. Through thermal pretreatment and enzymatic hydrolysis of cellulose, the process ensures effective sugar release for fermentation.

The developed technological scheme integrates the processing stages of both starchy and cellulosic biomass, increasing the overall glucose yield. Additionally, the reuse of distillery filtrate for mash preparation is introduced to reduce water consumption and optimize energy use. Equipment and thermal calculations confirm the feasibility of implementing the process at existing ethanol production facilities.

The practical value of the project lies in its adaptability to current industry infrastructure with minimal retrofitting costs, reduced production expenses through efficient resource use, and increased ethanol yield. The study also addresses occupational safety and environmental protection measures throughout the production cycle.

BIOETHANOL, ENZYMATIC HYDROLYSIS, CELLULOSE, CORN, CORN STALKS, *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*, FERMENTATION.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ВСТУП..... | 8 |
| РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ, БІОЛОГІЧНОГО АГЕНТА, ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ..... | 11 |
| 1.1 Целюлозовмісна сировина для біоетанолу: види, склад, особливості переробки..... | 11 |
| 1.2 Відходи деревини та агровиробництва як джерело целюлози: переваги та обмеження..... | 16 |
| 1.3 Целюлази: структура, класифікація, промислові продуценти ферментів | 19 |
| 1.4 Сучасні підходи до інтеграції целюлаз у технологічні схеми виробництва біоетанолу..... | 24 |
| 1.5 Опис продуцента <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | 28 |
| РОЗДІЛ 2. БІОХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ | 30 |
| 2.1 Гідроліз целюлози целюлазами: механізм, кінетика, вплив технологічних параметрів | 30 |
| 2.2 Крохмаль і оболонки зерна: подвійне джерело цукрів для етанольного бродіння | 33 |
| РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА..... | 35 |
| 3.1 Характеристика сировини, матеріалів та напівпродуктів..... | 35 |
| 3.2 Контроль виробництва | 37 |
| 3.4 Опис технологічної схеми..... | 46 |
| РОЗДІЛ 4. ВИБІР І ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЛАДНАННЯ..... | 57 |
| 4.1 Опис та обґрунтування конструкції бродильного апарата | 57 |
| 4.2.1 Конструктивний розрахунок..... | 59 |
| 4.2.2 Тепловий розрахунок..... | 60 |
| РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ДОВКІЛЛЯ | 64 |

| | | | | | | | | | | | |
|---------|-----------------|----------|--------|------|--------------------------|--|--|--------|------|---------|----------------------------------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | | | | | | |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | <i>Зміст</i> | | | Стадія | Арк. | Архувів | |
| Розрід. | Некрасова Н.В. | | | | | | | | | | 89 |
| Конс. | | | | | | | | | | | |
| Керівн. | Маринченко Л.В. | | | | | | | | | | |
| Затв. | | | | | | | | | | | КПІ ім. Ігоря Сікорського ФБТ |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 5.1 | Вимоги охорони праці на основних стадіях виробництва біоетанолу..... | 64 |
| 5.1.1 | Підготовка сировини (подрібнення та попередня обробка)... | 64 |
| 5.1.2 | Ферментативний гідроліз..... | 65 |
| 5.1.3 | Бродіння..... | 66 |
| 5.1.4 | Дистиляція та очищення етанолу | 67 |
| 5.1.5 | Зберігання та транспортування готового продукту | 69 |
| 5.1.6 | Безпечне поводження з обладнанням під тиском та легкозаймистими рідинами..... | 70 |
| 5.2 | Системи вентиляції, евакуації та пожежної безпеки | 71 |
| 5.2.1 | Вентиляція | 71 |
| 5.2.2 | Система евакуації..... | 72 |
| 5.2.3 | Пожежна безпека..... | 73 |
| 5.3 | Екологічні аспекти процесу виробництва | 74 |
| 5.3.1 | Утворення відходів і їх використання..... | 74 |
| 5.3.2 | Викиди в атмосферу | 75 |
| 5.3.3 | Споживання води і очищення стічних вод | 77 |
| 5.3.4 | Вплив на ґрунти і поводження з ґрунтовими ресурсами..... | 77 |
| 5.4 | Технічні рішення для мінімізації впливу на довкілля | 78 |
| 5.4.1 | Повторне використання води і тепла | 78 |
| 5.4.2 | Енергозбереження та використання відновлюваної енергії.. | 79 |
| 5.4.7 | Очищення викидів і стоків перед випуском у довкілля..... | 79 |
| 5.4.8 | Біотехнологічні методи утилізації відходів | 79 |
| 5.4.9 | Моніторинг та автоматизація | 80 |
| 5.4.10 | Раціональне землекористування та озеленення..... | 80 |
| | ВИСНОВКИ | 81 |
| | СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ..... | 83 |

ВСТУП

Сучасні виклики енергетичної безпеки, екологічної стабільності та економічної незалежності дедалі більше спрямовують наукову спільноту до пошуку і впровадження альтернативних джерел енергії. Одним із найперспективніших напрямів є виробництво біоетанолу – відновлюваного рідкого палива, що може частково або повністю замінити традиційні викопні вуглеводні. На тлі глобального потепління, зростаючих обсягів викидів парникових газів і необхідності зниження залежності від нафти, біоетанол виступає екологічно чистим, біологічно розкладним та потенційно вуглецево-нейтральним паливом.

Історично виробництво біоетанолу базувалося переважно на використанні цукровмісної та крохмалевмісної сировини, як-от меляса, цукрова тростина, кукурудза чи пшениця. Проте така стратегія супроводжується рядом соціально-економічних і аграрних викликів: конкуренція з харчовим сектором, виснаження орних земель, потреба у великих обсягах води, добрив, гербіцидів. На цей час використання кукурудзи як сировини для біоетанольного виробництва зумовлене її високим вмістом крохмалю та придатністю до ефективного ферментативного перетворення. Окрім зерна, перспективним напрямом є залучення стебел кукурудзи як джерела целюлозовмісної біомаси, яка зазвичай не використовується у харчовому виробництві, але має високий потенціал для перетворення на глюкозу за допомогою целюлаз. Такий підхід дає змогу розширити ресурсну базу виробництва біоетанолу без конкуренції з харчовим сектором і сприяє зниженню екологічного навантаження за рахунок утилізації рослинних залишків.

Особливе значення в удосконаленні технології виробництва біоетанолу має впровадження ферментативних підходів, зокрема застосування целюлаз – ферментів, здатних розщеплювати целюлозу до глюкози, яка згодом

| | | | | | | | |
|----------------|-------------|------------------------|---------------|-------------|---|-------------|----------------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | | |
| <i>Розроб.</i> | | <i>Некрасова Н.В.</i> | | | <i>Стадія</i> | <i>Арк.</i> | <i>Аркушів</i> |
| <i>Конс.</i> | | | | | | | 89 |
| <i>Керівн.</i> | | <i>Маринченко Л.В.</i> | | | <i>Вступ</i> | | |
| <i>Затв.</i> | | | | | | | |
| | | | | | <i>КПІ ім. Ізгоря Сікорського ФБТ</i> | | |

зброджується до етанолу. Целюлази забезпечують розщеплення полімерів клітинної стінки рослин – целюлози та частково геміцелюлози, які раніше вважались баластом або технологічною перешкодою. Їх застосування дає змогу розширити спектр доступних вуглеводів у сировині, що значно підвищує загальний вихід біоетанолу з одиниці маси сировини. Отже, застосування целюлаз в технології біоетанолу є доцільним і **актуальним**.

Мета роботи – розроблення проєкту технології біоетанолу із застосуванням целюлаз у технологічному процесі виробництва біоетанолу із зернової та целюлозовмісної сировини.

Для досягнення мети було сформульовано такі **завдання**:

- провести аналіз літературних джерел щодо видів сировини для виробництва біоетанолу та методів ферментативної обробки й обґрунтувати вибрану технологію;
- проаналізувати біохімічні основи процесів, охарактеризувати механізм дії целюлаз і їх роль у гідролізі целюлози;
- описати технологію біоетанолу із застосуванням целюлаз, скласти технологічну та апаратурну схеми виробництва;
- виконати теплові та конструктивні розрахунки, виконати креслення бродильного апарату;
- навести перелік заходів щодо охорони праці та охорони довкілля у виробництві біоетанолу із зерна та біомаси кукурудзи із застосуванням целюлаз.

Технічна новизна дипломного проєкту полягає в інженерному втіленні ідеї поєднання традиційного процесу ферментації зерна кукурудзи із залученням для переробки стебел кукурудзи та повторним використанням барди. Для підготовки целюлозовмісної сировини до зброджування застосовують теплову обробку та екстракцію лігніну, гідроліз геміцелюлоз та ферментоліз за допомогою целюлаз. Такий підхід дає змогу отримати глюкозу не лише з крохмалю зерна, а й із соломи стебла кукурудзи, що є багатими на целюлозу, а також повторно використати кубовий залишок бражної колони для приготування целюлозного середовища. Також повторно використовується декантат кубового

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 9 |

залишку після перегонки фільтрату після розчинення лігніну. Це не лише дає змогу знизити собівартість виробництва біоетанолу, а й вирішує проблему утилізації відходів агропромисловості та зменшення використання води.

Практична цінність у реалізації дипломного проекту полягає в розширенні сировинної бази, зниженні собівартості продукції та підвищенні рентабельності виробництва біоетанолу за рахунок використання целюлозної складової біомаси кукурудзи, зниженні екологічного навантаження за рахунок повторного використання барди на приготування целюлозного середовища та використання декантату кубового залишку фільтрату після делігніфікації на приготування замісу замість води.

| | | | | | | |
|------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | 10 |

РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ, БІОЛОГІЧНОГО АГЕНТА, ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ

1.1 Целюлозовмісна сировина для біоетанолу: види, склад, особливості переробки

Питання вибору сировини є одним із фундаментальних у технології виробництва біоетанолу, оскільки саме склад і доступність вихідного матеріалу визначають як економічну доцільність, так і технічну ефективність процесу. Целюлозовмісна сировина привертає дедалі більшу увагу як перспективна альтернатива традиційним джерелам вуглеводів, зокрема цукровій тростині, кукурудзі та пшениці. Використання такої сировини дає змогу не лише розширити спектр можливих джерел біоетанолу, а й сприяє формуванню екологічно збалансованої моделі біоекономіки, у якій побічні продукти сільського господарства та лісозаготівель набувають стратегічного значення як вторинні ресурси.

Целюлозовмісна сировина – це матеріали рослинного походження, що містять у своїй структурі значну частку полісахаридів, зокрема целюлозу, геміцелюлозу та залишки лігніну. До основних джерел такої сировини належать: солома злакових культур (пшениці, жита, ячменю, кукурудзи), лушпиння соняшника, стебла кукурудзи, відходи деревообробної промисловості (тирса, тріска, стружка), а також побутові та промислові органічні відходи. Зазначена сировина відзначається низькою собівартістю або навіть негативною вартістю через необхідність її утилізації, що робить її особливо привабливою для застосування у біотехнологіях [1].

Важливо зазначити, що склад і структура лігноцелюлозної сировини залежать від виду рослини, кліматичних умов вирощування, способу зберігання та попередньої обробки (таблиця 1.1). Наприклад, солома пшениці в середньому

| | | | | | | | | |
|----------------|-------------|------------------------|---------------|-------------|---|---------------|-------------|----------------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | | | |
| <i>Розроб.</i> | | <i>Некрасова Н.В.</i> | | | <i>РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ, БІОЛОГІЧНОГО АГЕНТА, ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ</i> | <i>Стадія</i> | <i>Арк.</i> | <i>Аркушів</i> |
| <i>Конс.</i> | | | | | | | | 89 |
| <i>Керівн.</i> | | <i>Маринченко Л.В.</i> | | | <i>КПІ ім. Ізоря Сікорського ФБТ</i> | | | |
| <i>Затв.</i> | | | | | | | | |

містить близько 35–45% целюлози, 20–25% геміцелюлози та 15–20% лігніну. У свою чергу, деревина твердих порід має більшу частку лігніну (до 30–35%) і вимагає складнішої попередньої підготовки до гідролізу [3]. Ці особливості впливають як на вибір ферментного коктейлю, так і на енергетичні витрати під час передгідролізу чи механохімічної деструкції.

Таблиця 1.1 – Хімічний склад типових целюлозовмісних відходів, % сухої маси [1-4, 6]

| Сировина | Целюлоза | Геміцелюлоза | Лігнін | Зола | Інші компоненти |
|------------------------|----------|--------------|--------|-------|-----------------|
| Солома пшениці | 38–45 | 26–30 | 15–20 | 4–6 | 2–4 |
| Стебла кукурудзи | 35–40 | 28–32 | 15–19 | 5–7 | 3–5 |
| Лушпиння соняшника | 33–36 | 24–28 | 18–23 | 3–5 | 6–8 |
| Деревина твердих порід | 42–46 | 20–25 | 25–30 | 0,5–1 | 2–4 |
| Деревина хвойних порід | 40–43 | 25–28 | 28–32 | 0,5–1 | 2–3 |

Вміст целюлози в різних видах рослинної сировини представлено на (рис. 1.1) [3].

Серед основної сировини для виробництва біоетанолу широко використовується зерно кукурудзи. Цей вид сировини характеризується високим вмістом крохмалю (до 70 %), який легко піддається ферментативному гідролізу до глюкози. Завдяки цьому кукурудза є одним із найефективніших джерел для спиртового бродіння [2].

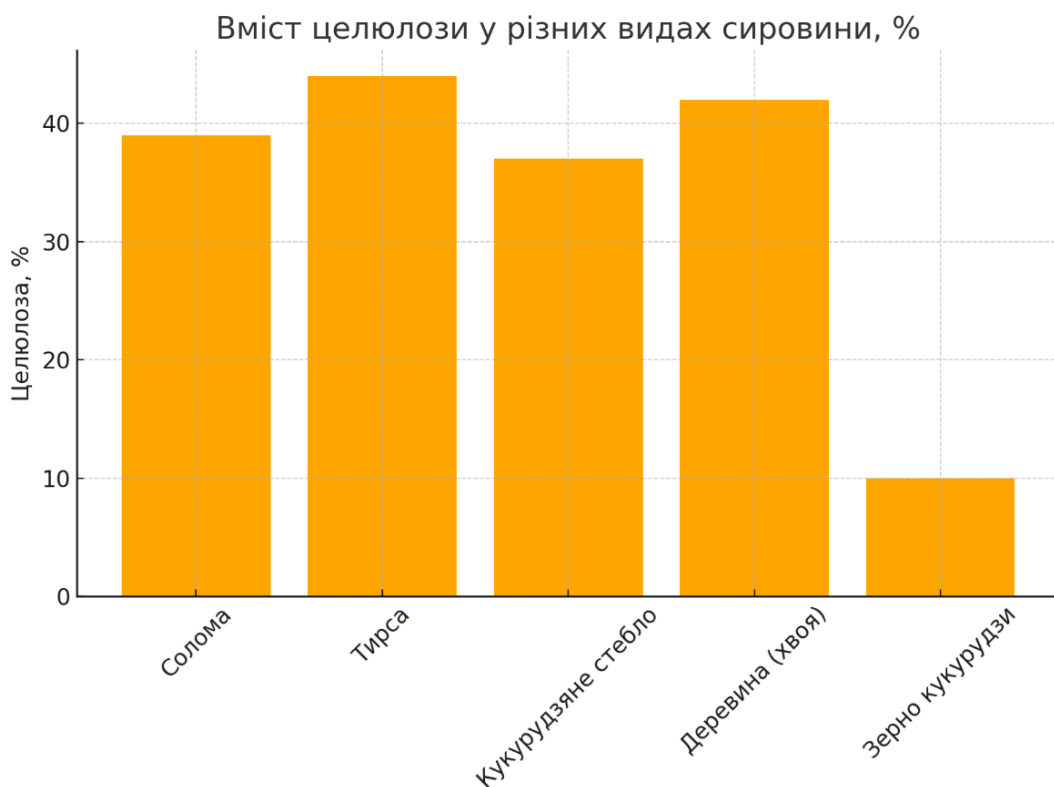


Рисунок 1.1 – Вміст целюлози у різних видах сировини [3]

Крім крохмалю, кукурудзяне зерно також містить білки, жири, клітковину та незначну кількість геміцелюлози і целюлози, що зосереджені переважно в оболонковій частині зерна. Для підвищення виходу ферментованих цукрів у процес переробки доцільно вводити ферменти, які діють не лише на крохмаль (амілази), але й на структурні компоненти оболонки – целюлази та геміцелюлази. Це дає змогу покращити доступ до внутрішніх шарів зерна і підвищити ефективність зброджування.

Таким чином, використання звичайного зерна кукурудзи як сировини забезпечує високу продуктивність процесу та сумісність із ферментативними технологіями другого покоління.

Окремим напрямом досліджень є можливість комбінування декількох видів сировини, наприклад, змішування соломи та некондиційного зерна, що дає змогу балансувати вміст целюлози та крохмалю, а також оптимізувати ферментний склад, необхідний для гідролізу. Комбіновані сировинні потоки можуть забезпечити рівномірний профіль цукрів і стійкий вихід етанолу незалежно від коливань якості окремих партій сировини. Водночас такий підхід

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|-------------------|------|
| | | | | | ДП ББ12.19.000 ПЗ | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 13 |

вимагає ретельної стандартизації процесу та гнучкості технологічної схеми [5].

Попри очевидні переваги, використання целюлозовмісної сировини супроводжується низкою складнощів, серед яких найголовнішою є резистентність – стійкість біомаси до ферментативної деструкції. Це зумовлено високим рівнем кристалізації целюлози, наявністю лігніну, що перешкоджає проникненню ферментів, а також фізичною щільністю тканин. Для подолання цієї проблеми застосовують методи попередньої обробки, такі як кислотний або лужний гідроліз, парова вибухова обробка, іонні рідини та біологічні методи з використанням мікроорганізмів-продуцентів целюлаз або комерційних препаратів целюлаз [1, 6].

Успішна реалізація технології одержання біоетанолу із целюлозовмісної сировини безпосередньо залежить від ефективності попередньої обробки, що передує етапу ферментативного гідролізу. Основною метою цієї стадії є порушення структури лігноцелюлозного комплексу, зменшення кристалічності целюлози, руйнування лігніну, а також покращення доступності ферментів до субстрату. Попередня обробка є енергомісткою, але критично важливою операцією, без якої ефективно ферментативне розщеплення майже неможливе [7]. Порівняння технологічних прийомів попередньої обробки целюлозовмісної сировини представлено в таблиці 1.2.

Біологічні методи – зокрема попереднє культивування на сировині штамів грибів (наприклад, *Trichoderma reesei*, *Aspergillus niger*) – є найбільш екологічними, хоча й повільнішими. Ці організми продукують ферменти *in situ*, забезпечуючи частковий гідроліз лігноцелюлозного комплексу до введення основного ферментного коктейлю. Проте найчастіше у промислових умовах застосовують комбіновані методи, що поєднують, наприклад, механічне подрібнення і лужний гідроліз або парову обробку й ферментативну інкубацію [9].

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|-------------------|------|
| | | | | | ДП ББ12.19.000 ПЗ | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 14 |

Таблиця 1.2 – Порівняння методів попередньої обробки лігноцелюлозної сировини [1, 7-10]

| Метод | Механізм дії | Переваги | Недоліки | Умови |
|-------------------------|--|--|--|-----------------------|
| Механічне подрібнення | Зменшення розміру частинок | Простота, підвищення площі реакції | Високі енерговитрати | Нейтральне середовище |
| Лужна обробка | Розрив лігнін-вуглеводних зв'язків | Добре видаляє лігнін | Утворення інгібіторів, потреба в нейтралізації | pH 11–13, 60–100°C |
| Кислотний гідроліз | Гідроліз геміцелюлози й частково целюлози | Високий вихід цукрів-гексоз | Утворення фурфуролу, агресивність середовища | pH <2, 120–150°C |
| Парова вибухова обробка | Гідротермічне розширення та руйнування структури | Без хімікатів, зменшує кристалічність целюлози | Потреба у високому тиску | 160–240°C, 10–30 хв |
| Біологічна обробка | Ферментативна деградація лігніну і геміцелюлози | Екологічність, низькі енерговитрати | Тривалість процесу, залежність від умов | pH 4,5–6, 20–35°C |

У результаті попередньої обробки біомаса переходить у стан, придатний до дії целюлаз – ключових ферментів, що каталізують розщеплення β -1,4-глікозидних зв'язків у ланцюзі целюлози. Основними типами целюлаз є: ендоглюканази, які атакують випадкові ділянки ланцюга; екзоглюканази, що відщеплюють дисахариди з кінців ланцюгів; та β -глюкозидази, які гідролізують целобіозу до глюкози. Цей процес дає змогу отримати суміш цукрів, придатну для бродіння мікроорганізмами-продуцентами етанолу (*Saccharomyces*

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|-------------------|------|
| | | | | | ДП ББ12.19.000 ПЗ | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 15 |

cerevisiae, Zymomonas mobilis) [10].

Ефективність ферментативного гідролізу залежить від багатьох факторів: рН середовища (оптимум – 4,5–5,5), температури (переважно 45–55 °С), концентрації субстрату, наявності інгібіторів (фурфурол, гідроксиметилфурфурол, фенольні сполуки), які можуть утворюватися під час термогідролізу. Успішна реалізація процесу вимагає збалансованого поєднання параметрів, особливо у разі використання гетерогенної сировини, такої як солома, деревина та зерно [11].

Цікавим є приклад успішної реалізації комбінованої схеми біоетанольного виробництва в умовах пілотних установок у Данії, Німеччині та Франції, де активно використовується ферментативне розщеплення подрібненої соломи пшениці або кукурудзи після лужної та парової обробки з подальшим зброджуванням суміші цукрів. Згідно з оцінками, середній вихід етанолу з тонни сухої біомаси після обробки та гідролізу становить від 200 до 300 літрів, що цілком порівнювано з класичними зерновими технологіями, але без використання харчових ресурсів [12].

В Україні такі технології мають стратегічне значення, з огляду на щорічні обсяги утворення агровідходів: близько 10 млн тонн соломи, понад 2 млн тонн лущиння соняшника та ще значна кількість нехарчового зерна. Інтеграція ферментативних технологій, орієнтованих на використання целюлозовмісної сировини, дасть змогу не лише зменшити викиди парникових газів, а й створити нові робочі місця, сприяти розвитку регіональної енергетики та підвищити енергетичну безпеку країни [7].

1.2 Відходи деревини та агровиробництва як джерело целюлози: переваги та обмеження

З техніко-економічної точки зору, впровадження технології переробки целюлозовмісної сировини із застосуванням целюлаз може бути інтегроване у вже існуючі лінії зернового біоетанольного виробництва. Це дає змогу мінімізувати інвестиційні витрати на реконструкцію обладнання. Єдина

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 16 |

необхідна модифікація полягає у додаванні ферментативного модуля, що включає послідовне або одночасне дозування целюлаз та інших гідролітичних ферментів, таких як амілази, глюкоамілази, пентозанази [23].

У контексті національної енергетичної стратегії України до 2035 року, яка передбачає збільшення частки відновлюваних джерел енергії до 25%, саме використання побічної сировини – зокрема целюлозовмісної сировини – для виробництва біопалива другого покоління розглядається як один із пріоритетних напрямів. Враховуючи наявну сировинну базу, розвиток ферментних технологій, інфраструктурну готовність спиртових заводів, ця перспектива є цілком реалістичною й має бути підтримана як на державному, так і на інвестиційному рівні [26].

Сучасна модель розвитку біоенергетики потребує системного розширення сировинної бази, яка дає змогу забезпечити сталий, екологічно безпечний і економічно доцільний процес виробництва біоетанолу. У цьому контексті відходи деревини та агровиробництва виступають як ключові резерви для отримання целюлози – основного полісахариду, придатного для подальшого ферментативного гідролізу та спиртового бродіння. На відміну від продовольчих культур або цукровмісної сировини, ці відходи не конкурують із харчовими ланцюгами, не потребують додаткових посівних площ чи зрошення, а також наявні в значних обсягах, особливо в регіонах із розвинутим агропромисловим та лісовим секторами [27].

З іншого боку, агровідходи, або побічна біомаса, формуються в процесі збору врожаю, переробки рослин, очищення та обмолоту. До найбільш поширених агровідходів належать: солома зернових культур (пшениця, жито, ячмінь), стебла кукурудзи, соняшникове лушпиння, лузга рису, оболонки проса, а також залишки технічних культур (льон, коноплі). Ці залишки містять від 32 до 48% целюлози, 20–30% геміцелюлоз та до 15–20% лігніну [30]. Їх перевага – висока доступність, низька собівартість (іноді від’ємна, при потребі утилізації) та можливість сезонного збирання без зміни структури сільськогосподарських площ.

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 17 |

Варто зазначити, що ефективність перетворення агро- і деревних відходів у біоетанол значною мірою залежить від типу попередньої обробки. На відміну від зерна, де достатньо ферментативного гідролізу крохмалю, у випадку лігноцелюлозних матеріалів застосовується складніша схема, що включає лужний, кислотний або гідротермічний гідроліз, часто у поєднанні з паровою вибуховою обробкою, ферментами та мікробною ферментацією з використанням спеціалізованих штамів [32].

Незважаючи на значні переваги використання відходів деревини та агровиробництва як джерела целюлози, їх впровадження у промислову біоетанольну схему супроводжується низкою технологічних, логістичних і біохімічних обмежень. Одним із ключових чинників, що ускладнює переробку, є структурна стійкість лігноцелюлозного комплексу, зокрема, високий ступінь полімеризації та кристалічності целюлози, наявність перехресного зв'язування з лігніном і геміцелюлозою, а також наявність фенольних сполук, що діють як інгібітори ферментів [33].

Для подолання цих бар'єрів використовуються інтенсивні методи попередньої обробки, зокрема гідротермічна, лужна або кислотна деструкція. Проте, такі методи вимагають значних енергетичних витрат, впровадження хімічної регенерації, корозійностійкого обладнання та систем знешкодження побічних продуктів, серед яких – фурфурол, гідроксиметилфурфурол, оцтова і мурашина кислоти. У багатьох випадках ці продукти не лише знижують ефективність подальшого ферментативного гідролізу, але й є токсичними для дріжджів і бактерій, що зброджують глюкозу і пентози [34].

Незважаючи на зазначені обмеження, у світі існує низка успішних прикладів промислового використання деревної та агросировини у виробництві біоетанолу другого покоління. Зокрема, завод Crescentino в Італії (Beta Renewables) функціонує на соломі й біомасі цукрового сорго; об'єкт в Іллінойсі (США) працює на стеблах кукурудзи, тоді як у Данії, Швеції та Фінляндії активно використовують залишки деревини з лісових господарств. Усі ці приклади доводять технічну реалізованість технології, хоча й підкреслюють

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 18 |

необхідність державної підтримки, стабільного енергетичного ринку та економічного стимулювання виробників [39].

1.3 Целюлази: структура, класифікація, промислові продуценти ферментів

Ферментативна гідролізація целюлозовмісної сировини є критичним етапом у виробництві біоетанолу другого покоління. У цьому процесі ключову роль відіграють целюлази – складний клас ферментів, здатних каталізувати розщеплення β -1,4-глікозидних зв'язків у полімерному ланцюзі целюлози з утворенням розчинних олігосахаридів та глюкози. Завдяки високій специфічності та активності, ці ферменти стали основою біотехнологічних рішень для перетворення лігноцелюлозної біомаси в біопаливо та біопродукти [40].

У біохімічному контексті целюлази – це ферменти-глікозидази, які належать до класу гідролаз (КФ 3.2.1.x) та поділяються на підкласи залежно від механізму дії, структурної організації активного центру та субстратної специфічності. Вперше ферментативну активність целюлаз було виявлено ще у 1897 році, а сучасна ферментологія розглядає целюлазну систему як комплекс ферментів, що діють синергічно: кожна група ферментів виконує певний етап деградації макромолекули целюлози [41].

Целюлоза (рис. 1.2) в природних умовах утворює мікрофібрили з високим ступенем кристалічності, що робить її недоступною для простого ферментативного розщеплення. Саме тому повноцінний гідроліз потребує дії трьох основних типів целюлаз:

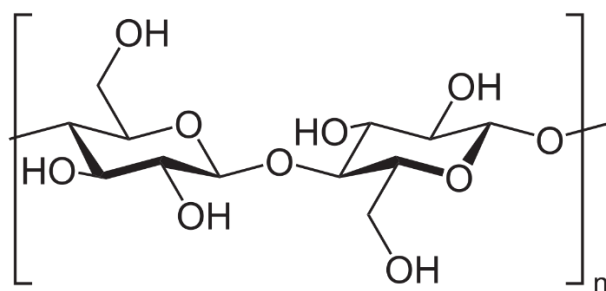


Рисунок 1.2 – Целюлоза [19]

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|-------------------|------|
| | | | | | ДП ББ12.19.000 ПЗ | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 19 |

- ендоглюканази (ЕГ) – розривають внутрішні β -1,4-зв'язки в аморфних ділянках целюлози, знижуючи її полімеризацію;
- екзоглюканази (ЦБГ або целобіогідролази) – діють на кінцях полімерного ланцюга, відщеплюючи целобіозу;
- β -глюкозидази (БГ) – завершують гідроліз, розщеплюючи целобіозу на дві молекули глюкози, усуваючи кінцевий продукт, що інгібує попередні ферменти [42].

Залежно від походження, целюлази класифікуються також на бактеріальні, грибні та тваринні (найменш поширені). У промислових умовах найбільше застосовуються грибні целюлази, зокрема з родів *Trichoderma*, *Aspergillus* та *Penicillium*, оскільки вони утворюють широкий спектр активностей, зокрема за різних значень рН та температури (рис.1.3), а також добре піддаються регуляції продукції у ферментерах [43].

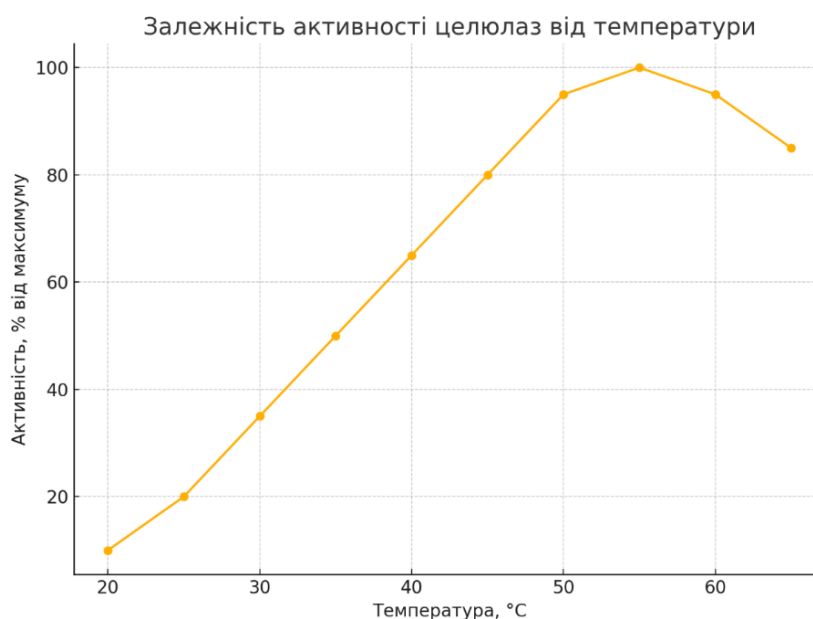


Рисунок 1.3 –Залежність активності целюлаз від температури [14]

Структурно целюлази – це білки, що складаються з каталітичного домену, який відповідає за гідролітичну активність, та домену зв'язування з целюлозою (CBD), який дає змогу ферменту закріплюватися на поверхні мікрофібрил. Наявність CBD значно підвищує ефективність ферменту за рахунок локалізації

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|-------------------|------|
| | | | | | ДП ББ12.19.000 ПЗ | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 20 |

реакції безпосередньо на субстраті. У деяких випадках у структурі целюлази наявні гнучкі лінкерні ділянки, що забезпечують рухливість між доменами [44].

Синергічна дія ферментів не лише підвищує ефективність гідролізу, а й дає змогу зменшити дозу ферментного препарату. Наприклад, у присутності β -глюкозидази значно знижується інгібіторна дія целобіози – продукту, який гальмує активність ендо- та екзоглюканаз. Тому сучасні комерційні препарати містять балансовану суміш усіх трьох типів активностей, що забезпечує повний гідроліз целюлозної частини біомаси (таблиця 1.3) [45].

Таблиця 1.3 – Класифікація целюлаз за типом дії [11,12, 25]

| Клас ферменту | Механізм дії | Продукти реакції |
|------------------|---|------------------|
| Ендоглюканаза | Розрив внутрішніх β -1,4 зв'язків | Олігосахариди |
| Екзоглюканаза | Відщеплення з кінців ланцюга | Целобіоза |
| Бета-глюкозидаза | Гідроліз целобіози | Глюкоза |

На цей час основним джерелом промислових целюлаз є мікроорганізми-продуценти, які шляхом глибинного культивування здатні утворювати значну кількість екзоферментів. Серед найвідоміших продуцентів – штами *Trichoderma reesei*, відомі високим рівнем експресії екзоглюканаз, а також *Aspergillus niger*, який забезпечує активність β -глюкозидази. У багатьох випадках для підвищення виходу ферменту використовуються генетично модифіковані мікроорганізми, що експресують рекомбінантні форми ферментів або химерні білки з поліпшеними властивостями [46].

У промислових масштабах ферменти виробляються на основі субмерного культивування продуцентів на середовищах із додаванням індукторів (мікрокристалічна целюлоза, ксилан, лактоза). Процес контролюється за рН, температурою, аерацією та концентрацією поживних речовин. Ферментний екстракт після ферментації піддається фільтрації, концентруванню та стабілізації, зазвичай у формі рідкого або порошкоподібного препарату, готового до використання в біоетанольних виробництвах [47].

У промисловій практиці використання целюлаз здійснюється не в ізольованому вигляді окремих ензимів, а у формі комплексних ферментних препаратів, які містять суміші екзоглюканаз, ендоглюканаз, β -глюкозидаз, а також часто допоміжних активностей, таких як ксиланази або мананази. Такі композиції дають змогу забезпечити повну деструкцію клітинної стінки рослинного матеріалу та максимально ефективно перетворення полісахаридів у ферментовані моносахариди [48].

Серед найвідоміших комерційних целюлазних препаратів варто назвати:

- Celluclast® (компанія Novozymes) – отриманий з *Trichoderma reesei*, використовується у поєднанні з β -глюкозидазами для гідролізу целюлози у біоетанольному виробництві;

- Accellerase® (компанія Genencor) – містить комплексну суміш ферментів, включаючи ксиланази та β -глюкозидази, призначений для обробки лігноцелюлозної сировини;

- Spezyme® CP і GC – продукти, орієнтовані на ефективний гідроліз передтретованої деревини та агровідходів;

- Cellic® CTec2/3 – сучасна лінійка високопродуктивних ферментів, оптимізована для знижених дозувань і високої ефективності для обробки кукурудзяних стебел, соломи, деревної тирси [49].

Усі згадані препарати виробляються на основі ферментації рекомбінантних штамів мікроміцетів, які генетично модифіковані для підвищення експресії певних типів ферментів або поліпшення властивостей білка (термостабільність, інгібіторостійкість, зміщення оптимуму рН). Сучасні досягнення у галузі біоінженерії дали змогу створити химерні ферменти, які поєднують каталітичний домен однієї ферментної групи з високоефективним доменом зв'язування іншої, забезпечуючи вищу продуктивність [50].

Економічні аспекти застосування целюлаз також відіграють ключову роль. Наразі ферментний гідроліз є найдорожчою стадією в усьому циклі виробництва біоетанолу другого покоління, особливо у роботі з целюлозною біомасою. За різними оцінками, ферменти можуть складати від 20 до 40% загальних

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|-------------------|------|
| | | | | | ДП ББ12.19.000 ПЗ | Арк. |
| | | | | | | 22 |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | |

виробничих витрат, залежно від виду сировини, способу обробки та дози ферменту. Саме тому одним із головних напрямів досліджень є зниження витрат на ферменти, що досягається за рахунок:

- підвищення активності за одиницю маси;
- повторного використання ферментів (зокрема шляхом іммобілізації);
- інтеграції виробництва ферментів безпосередньо на підприємстві з біоетанолу;
- масштабного впровадження ферментів нового покоління з підвищеною ефективністю [51].

Не менш важливим є вплив процесу гідролізу на загальну продуктивність системи зброджування. У разі повного гідролізу целюлозної фракції вихід глюкози може становити понад 90% теоретичного максимуму, що дає змогу отримати з 1 тонни сухої біомаси до 250–280 літрів етанолу, залежно від типу сировини. Проте ефективність ферментів істотно знижується за присутності інгібіторів, які утворюються під час кислотної або термічної обробки: фурфурол, гідроксиметилфурфурол, фенольні похідні лігніну. Тому у сучасних препаратах також враховується стійкість до інгібіторів, а також адаптація до високих концентрацій субстрату (до 20–30% твердої фази) [52].

Інноваційним напрямом є синтез ферментів шляхом метагеномного підходу – ізоляція генів целюлаз із мікробних консорціумів, що мешкають у екстремальних екологічних нішах: кишківник термітів, рубець жуйних тварин, компостні купи, термальні джерела. Такі ферменти демонструють виняткову термостабільність, кислотостійкість і активність у висококонцентрованих середовищах, що робить їх перспективними для застосування у промислових масштабах [53].

Зважаючи на високу вартість ферментного гідролізу та його критичну роль у виробництві біоетанолу, сучасна стратегія впровадження біотехнологій орієнтується на локалізоване виробництво ферментів, інтеграцію з регіональними біопереробними центрами, а також державно-приватні інвестиції у масштабування розробок у сфері ферментної інженерії.

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 23 |

Целюлази є основою перетворення лігноцелюлозної біомаси на глюкозу – критичний субстрат для виробництва біоетанолу. Їх структура, механізм дії, особливості синтезу й застосування формують ключову науково-практичну платформу для переходу до біоекономіки з низьким рівнем вуглецевих викидів. Подальші дослідження в галузі оптимізації ферментних композицій, розробки термостабільних рекомбінантів і зниження собівартості ферментів є пріоритетним завданням прикладної біотехнології XXI століття.

1.4 Сучасні підходи до інтеграції целюлаз у технологічні схеми виробництва біоетанолу

У зв'язку з високим потенціалом ферментативного гідролізу целюлозовмісної сировини, одним із ключових завдань біоетанольної індустрії є оптимізація інтеграції целюлаз у технологічну схему виробництва біоетанолу. Цей етап є визначальним для ефективного використання лігноцелюлозної біомаси, зниження енергетичних витрат та підвищення загального виходу цукрів, що підлягають подальшому зброджуванню. Важливим є не лише вибір ферменту, але й місце, умови та спосіб його введення у виробничий процес [54].

Традиційна технологія переробки крохмалевмісної сировини базується на послідовності операцій: підготовка сировини → переведення крохмалю у рідкий стан → сахаризація → ферментація → дистиляція. Інтеграція целюлаз у цю схему передбачає модифікацію стадії приготування замісу або передферментативної обробки, оскільки саме тут досягається порушення структури оболонкових елементів зерна або деревної тканини, що дає змогу активним центрам ферментів взаємодіяти з субстратом. Залежно від властивостей сировини та типу ферменту, існують декілька підходів до реалізації процесу (таблиця 1.4) [55].

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 24 |

Таблиця 1.4 – Порівняння технологічних підходів до інтеграції целюлаз у виробництво біоетанолу [37, 40, 43]

| Підхід | Основна ідея | Переваги | Недоліки |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Поетапний гідроліз | Гідроліз після попередньої обробки | Гнучкість, контроль | Більше стадій |
| Комплексна біопереробка | Одночасне зброджування і гідроліз | Менше обладнання | Необхідні спеціальні мікроорганізми |
| Одночасне дозування у заміс | Додавання ферментів до мішанини | Високий вихід глюкози | Підвищені вимоги до стабільності |

Першим і найбільш поширеним є секвенційний (поетапний) підхід, за якого ферментативний гідроліз целюлози проводиться після завершення попередньої хімічної або фізико-хімічної обробки біомаси. У цьому випадку целюлази додаються до реакційної системи після охолодження середовища до температури, оптимальної для ферменту (переважно 45–55 °С), та коригування рН до значень 4,5–5,5. Такий підхід є технологічно зручним і дає змогу гнучко контролювати умови гідролізу, але передбачає додаткову тимчасову стадію у загальному виробничому циклі, що може ускладнювати масштабування [56].

Альтернативою цьому є комплексна біопереробка – концепція, згідно з якою ферментативний гідроліз та бродіння проводяться одночасно в одній реакційній системі. Цей підхід дає змогу зменшити кількість операцій, уникнути інгібуючого накопичення проміжних продуктів (зокрема целобіози) та знизити вартість обладнання. Основною умовою для реалізації комплексної біопереробки є використання мікроорганізмів-продуцентів ферментів, які одночасно синтезують необхідні ензими та здійснюють зброджування глюкози у біоетанол. Найбільш перспективними серед таких мікроорганізмів є генетично

модифіковані штами *Saccharomyces cerevisiae*, *Zymomonas mobilis* та *Clostridium thermocellum* [57].

Третій підхід, що набуває популярності – синергійне дозування ферментів на стадії підготовки замісу, особливо актуальне для некондиційного зерна або змішаних сировинних потоків. У цьому випадку целюлази додають разом з амілазами до подрібненої біомаси ще до термообробки, що дає змогу відразу руйнувати як крохмаль, так і целюлозу, підвищуючи вихід глюкози. За даними експериментальних досліджень, це дає змогу збільшити загальний вміст редукувальних цукрів на 15–20% та скоротити час ферментації на 10–15% порівняно з класичною схемою [58].

Інтеграція целюлаз також залежить від типу сировини. Наприклад, у разі використання соломи пшениці або кукурудзяних стебел найефективнішою виявилася модифікована схема з послідовним кислотно-ферментативним гідролізом, де кислотна обробка виконує функцію розкristалізації целюлозних волокон, а подальше дозування ферментів – глибоку деструкцію вуглеводної структури. У свою чергу, у разі переробки деревної тирси переважно використовуються лужні або парові методи попередньої обробки, після яких застосовується високоактивний ферментний склад [59].

Сучасні дослідження також вказують на можливість рециркуляції ферментів, що дає змогу повторно використовувати ферментні препарати після завершення першого циклу гідролізу. Це досягається шляхом іммобілізації целюлаз на полімерних носіях або використанням ультрафільтрації для відокремлення ферментів від рідкої фракції. Згідно з розрахунками, такий підхід дає змогу знизити витрати на ферменти на 25–30% без втрати ефективності процесу [60].

Одним із ключових аспектів ефективної інтеграції целюлаз у виробничий процес є раціональне дозування ферментних композицій. Підбір концентрації ферменту, часу додавання, температури та рН визначає ступінь перетворення целюлози на редукувальні цукри. Згідно з промисловими рекомендаціями, доза целюлази становить 15–25 одиниць активності на грам сухої сировини, однак у

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 26 |

нових ферментних продуктах цей показник знижений до 5–10 од./г завдяки підвищеній специфічній активності [61].

Показовими є результати промислових впроваджень, зокрема у Бразилії, США та Данії, де комбіновані потоки зерна і лігноцелюлозної біомаси обробляються за допомогою мультиферментних препаратів. Наприклад, компанія DuPont демонструє ефективність процесу Simultaneous Saccharification and Fermentation (SSF), у якому об'єднано гідроліз і зброджування, що скорочує тривалість виробничого циклу на 25% [62]. У промислових масштабах це означає вищу продуктивність установки за меншого енергоспоживання.

Інший підхід – паралельна ферментація з поетапним дозуванням ферменту – дає змогу уникати надлишкової інактивації ферментів, особливо у разі використання попередньо гідролізованих субстратів. Згідно з дослідженнями, розподілене введення ферментів упродовж гідролізу дає змогу збільшити вихід етанолу до 8–10% порівняно з одночасним дозуванням, оскільки знижується накопичення інгібуючих продуктів реакції, таких як целобіоза або фурфурол [63].

Інтеграція целюлаз у системи, що використовують зерно, також демонструє високу ефективність. Як свідчать експерименти, додавання ферментів у фазі замісу перед термообробкою дає змогу перетворити клітковинні оболонки зерна (в основному, арабіноксилани, β -глюкани, целюлоза) на глюкозу, що раніше залишалась недоступною за класичною схемою переробки. У результаті, приріст виходу етанолу може сягати 10–15% на тонну сировини [64].

Не менш важливим є масштабування ферментативної технології, що передбачає врахування масообміну, ефективного змішування, теплопередачі та економіки ферментаційного обладнання. У цьому контексті використовуються біореактори з системами циркуляції та механічного або пневматичного перемішування, які підтримують рівномірний розподіл ферментів і субстрату в об'ємі. Також застосовуються стратегічні інструменти моніторингу – спектрофотометричні датчики цукрів, контролери рН, датчики розчиненого

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 27 |

кисню – для контролю параметрів реакції в реальному часі [65].

Окрему увагу привертає концепція "біоетанолу другого покоління", що ґрунтується саме на ферментативному гідролізі нетрадиційної сировини: соломи, стебел кукурудзи, очерету, тирси. У рамках цієї технології інтеграція целюлаз є не просто доповненням до класичної схеми, а її центральним компонентом. Розробки останніх років дали змогу скоротити вартість біоетанолу 2G на 40% порівняно з 2010 роком, у першу чергу, завдяки удосконаленню ферментів, кращій логістиці сировини та оптимізації реакторів.

Сучасні підходи до інтеграції целюлаз у технологічні процеси виробництва біоетанолу характеризуються високим рівнем варіативності та наукової складності. Вибір стратегії залежить від типу сировини, технічних можливостей виробництва, економічних факторів та екологічних обмежень. Створення замкнених циклів із повторним використанням ферментів, зниження енергетичних витрат, інтеграція обробки зброджуваних залишків та відходів відкриває нові горизонти у розвитку біоенергетики на засадах сталого розвитку.

1.5 Опис продуцента *Saccharomyces cerevisiae*

У даному технологічному процесі для здійснення спиртового бродіння використовується штам дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* Termosacc® Dry, виробництва компанії Lallemand Inc. (Австрія). Даний штам призначений для промислового застосування в умовах інтенсивного виробництва біоетанолу та рекомендований для зброджування середовищ із високим вмістом цукрів [66].

Характеристики штаму Termosacc® Dry:

- дріжджі характеризуються високою термостійкістю, що дозволяє проводити бродіння за температури до 36 °C без зниження ефективності процесу;
- мають осмотолерантність, тобто зберігають життєздатність і ферментативну активність в умовах високої концентрації сухих речовин, що є типовим для гідролізатів після ферментолізу;
- забезпечують високий вихід етанолу при короткій лаг-фазі та

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|-------------------|------|
| | | | | | ДП ББ12.19.000 ПЗ | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 28 |

інтенсивному початку бродіння;

- відзначаються стійкістю до впливу інгібуючих речовин, які можуть утворюватися у разі термічної чи хімічної обробки лігноцелюлозної сировини;
- мають універсальне застосування як для крохмалевмісного, так і для целюлозовмісного субстрату.

Зброджування гідролікатів із застосуванням даного штаму проводиться за температури 30–36 °С протягом 24 годин. Такий температурний режим забезпечує оптимальні умови для функціонування клітин *Saccharomyces cerevisiae* та сприяє максимальному перетворенню цукрів у етанол.

Використання штаму Termosacc® Dry у технологічній схемі дає змогу підвищити загальну продуктивність бродильного процесу, скоротити його тривалість, а також забезпечити стабільність виходу етанолу у разі використання різних типів гідролізованої сировини [66].

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|-------------------|------|
| | | | | | ДП ББ12.19.000 ПЗ | Арк. |
| | | | | | | 29 |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | |

РОЗДІЛ 2. БІОХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

2.1 Гідроліз целюлози целюлазами: механізм, кінетика, вплив технологічних параметрів

Гідроліз целюлози є центральним біохімічним етапом у виробництві біоетанолу другого покоління, який передбачає ферментативне розщеплення полімерних структур целюлози до моносахаридів, здатних до подальшого спиртового зброджування. Цей процес здійснюється за участю комплексу ферментів, які об'єднують під спільною назвою – целюлази. До складу цього комплексу входять ендоглюканази, екзоглюканази (целобіогідролази) та β -глюкозидази, які спільно діють на целюлозний субстрат у суворо скоординованій послідовності [1].

Целюлоза – це полісахарид, побудований з β -D-глюкопіранозних залишків, з'єднаних між собою β -1,4-глікозидними зв'язками. Хімічна формула ідеалізованої повторюваної ланки целюлози виглядає так:



де n – ступінь полімеризації, який у природній целюлозі досягає кількох тисяч. Структура целюлози відзначається високим ступенем кристалічності, що зумовлює її низьку реакційну здатність у водному середовищі, особливо без попередньої фізико-хімічної або біохімічної активації [2].

Ферментативний гідроліз целюлози відбувається у три послідовні фази: (1) ендогідроліз аморфних ділянок, (2) екзо-гідроліз вивільнених ланцюгів і (3) гідроліз целобіози до глюкози.

Ендоглюканази (ЕС 3.2.1.4) атакують випадкові внутрішньоланцюгові β -1,4-зв'язки в аморфних ділянках, утворюючи скорочені полісахаридні

| | | | | | | | | |
|----------------|-------------|------------------------|---------------|-------------|---|---|-------------|----------------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | <i>Стадія</i> | <i>Арк.</i> | <i>Архувів</i> |
| <i>Розроб.</i> | | <i>Некрасова Н.В.</i> | | | <i>БІОХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ</i> | | | <i>89</i> |
| <i>Конс.</i> | | | | | | | | |
| <i>Керівн.</i> | | <i>Маринченко Л.В.</i> | | | | | | |
| <i>Затв.</i> | | | | | | | | |
| | | | | | | <i>КПІ ім. Ізгоря Сікорського ФБТ</i> | | |

фрагменти.

Екзоглюканази (ЕС 3.2.1.91) діють на кінці полісахаридного ланцюга, відщеплюючи двомолекулярні одиниці – целобіозу.

Бета-глюкозидази (ЕС 3.2.1.21) каталізують розщеплення целобіози до двох молекул глюкози, усуваючи інгібуючий ефект останньої [3].

Цей багатостадійний процес має характерні кінетичні особливості. Найбільш загальноприйнятим підходом до моделювання ферментативного гідролізу є використання моделі Міхаеліса–Ментен. Для одностадійного ферментативного процесу вона має вигляд:

$$v = (V_{\max} \times [S]) / (K_m + [S])$$

де:

v – швидкість реакції,

$[S]$ – концентрація субстрату,

V_{\max} – максимальна швидкість реакції,

K_m – константа Міхаеліса, що характеризує спорідненість ферменту до субстрату.

Однак для процесу гідролізу целюлози ця модель є лише наближенням, оскільки не враховує дифузійні обмеження, сорбцію ферментів на субстраті, інгібування продуктами реакції та зменшення реакційної поверхні внаслідок деполімеризації [4].

Один із найважливіших параметрів, що впливають на ефективність гідролізу, – структура субстрату. Аморфна целюлоза піддається гідролізу в 5–10 разів швидше, ніж кристалічна. Таким чином, попередня обробка лігноцелюлозної сировини (наприклад, термохімічна, гідроабразивна, кислотна або парова) є критично необхідною умовою підвищення ефективності гідролізу.

Іншим визначальним чинником є температура середовища. Більшість целюлаз мають оптимум температурної активності у діапазоні 45–55 °С. Вихід за ці межі призводить до часткової або повної денатурації білкових структур, втрачаючи ферментативну здатність. Наприклад, ферменти *Trichoderma reesei* втрачають 50% активності вже за 60 °С [5].

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|-------------------|------|
| | | | | | ДП ББ12.19.000 ПЗ | Арк. |
| | | | | | | 31 |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | |

Важливою характеристикою є також рН середовища, що повинен підтримуватися у межах 4,5–5,5, залежно від складу ферментного комплексу. У разі зміщення рН у кислий або лужний бік швидкість гідролізу різко падає внаслідок інактивації активного центру ферменту або порушення його третинної структури.

Другою фундаментальною характеристикою гідролізу целюлози є вплив дифузійних обмежень. За високої концентрації твердої фази у середовищі (понад 10–15% сухої речовини) істотно знижується рухливість як субстрату, так і ферментів, що веде до сповільнення реакційної динаміки. В цьому процесі особливу роль відіграє доступність субстрату – ступінь, до якого фермент здатен проникнути в структуру целюлозної матриці. Доступність визначається не лише фізичним розміром пор, але й структурною організацією лігноцелюлозного комплексу, в якому лігнін відіграє роль фізичного бар'єру. Ефективність гідролізу, таким чином, прямо залежить від ступеня лігнін-деполімеризації [7].

У сучасній науці і промисловості використовуються розширені кінетичні моделі, які дають змогу враховувати мультиферментну взаємодію, деградацію ферментів, інгібування продуктами реакції та деградацію субстрату. Одним із найбільш уживаних підходів є модель Гольцера та Річмонда, яка включає термін для сорбції ферментів на целюлозі та їх повільної десорбції, а також кінетичні коефіцієнти деградації субстрату за допомогою кожного з трьох типів ферментів. Ці моделі вимагають чисельного розв'язання, але є значно точнішими за класичну модель Міхаеліса-Ментен у випадку твердих субстратів [8].

Підвищення ефективності гідролізу досягається шляхом інженерії ферментних систем. Модифікація амінокислотного складу активного центру ферментів або цілеспрямоване виведення штамів продуцентів (наприклад, *Aspergillus niger* з підвищеним рівнем β -глюкозидазної активності) дає змогу зменшити інгібування продуктами. Також ведуться дослідження у напрямку створення фузій, у яких ендо-, екзо- і бета-глюкозидазні активності, поєднані в одній білковій молекулі, що забезпечує кращу просторову координацію реакцій [9].

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|-------------------|------|
| | | | | | ДП ББ12.19.000 ПЗ | Арк. |
| | | | | | | 32 |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | |

Окремо варто відзначити роль первинної підготовки сировини перед ферментативним гідролізом. Термічна обробка з використанням водяної пари (паровибух), кислотний гідроліз, амоніачна фіброекспансія (AFEX) чи обробка іонними рідинами суттєво змінюють морфологію целюлозної матриці, збільшуючи її гідролізованість. Наприклад, обробка пшеничної соломи паром під тиском (200 °С, 15 хвилин) приводить до підвищення виходу глюкози в 2,5–3 рази порівняно з необробленою сировиною [10].

Ще один критичний чинник – співвідношення фермент/субстрат. Експериментально доведено, що ефективність гідролізу не зростає лінійно зі збільшенням концентрації ферменту. Є так званий пороговий ефект, коли подальше нарощування дози не приводить до суттєвого приросту глюкози, але істотно підвищує вартість процесу. Оптимальне дозування вважається таким, за якого досягається 80–90% гідролізу за розумний технологічний час (24–48 годин), зазвичай це 15–25 ФПОд (фільтрова паперорозчинна одиниця) на грам субстрату [11].

Загалом, гідроліз целюлози целюлазами є складним багатофакторним процесом, ефективність якого залежить від поєднання хімічних і технологічних чинників. Успішна реалізація цього процесу на практиці можлива лише за умови комплексного підходу – від підготовки субстрату до оптимізації умов ферментації та інженерного проектування біореакторів.

2.2 Крохмаль і оболонки зерна: подвійне джерело цукрів для етанольного бродіння

Крохмаль – це основний запасний полісахарид у зерні, який становить від 55 до 75% сухої речовини ендосперму. Його структура представлена амілозою (до 25%) та амілопектином (до 75%) – полімерами глюкози з α -1,4- та α -1,6-глікозидними зв'язками (рис. 2.1). Гідроліз крохмалю здійснюється шляхом застосування α -амілаз, які руйнують внутрішні зв'язки, та глюкоамілаз, що доводять процес до утворення глюкози. Реакції каталізуються відповідно до кінетичної схеми Міхаеліса-Ментен. Хімічно:

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 33 |

РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

3.1 Характеристика сировини, матеріалів та напівпродуктів

Таблиця 3.1 – Характеристика сировини, матеріалів та напівпродуктів

| Найменування | Категорія і номер НТД, згідно якої перевіряють показники | Показники, що обов'язкові для перевірки та їх нормативне значення | Примітка |
|----------------------------|--|---|--|
| 1. Основна сировина | | | |
| 1.1 Зерно кукурудзи | ДСТУ 4647:2006 | Вологість $\leq 14\%$; Вміст крохмалю $\geq 70\%$ | Компонент ПС |
| 1.2 Стебла кукурудзи | Технічні умови на біомасу | КУО не більше $10^3/\text{г}$ речовини | Компонент ПС |
| 1.3 Вода питна | ДСТУ 7525:2014 | Згідно з нормативами питної води | Використовується у всіх процесах виробництва |
| 1.4 Комплекс целюлаз | ТУ виробника | Активність ≥ 500 U/g; pH стабільності 4.8–5.5 | Гідроліз целюлози |
| 1.5 Альфа - амілаза | ТУ виробника | Активність 40–60 KNU/g; стабільність при $t > 90^\circ\text{C}$ | Розрідження крохмального сусла |

| | | | | | | | |
|---------|------|-----------------|--------|------|--|------|---------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | | |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | | |
| Розроб. | | Некрасова Н.В. | | | Стадія | Арк. | Архувів |
| Конс. | | | | | | | 89 |
| Керівн. | | Маринченко Л.В. | | | РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА КПІ ім. Ігоря Сікорського ФБТ | | |
| Затв. | | | | | | | |

| | | | |
|-------------------------------|--------------|---|---|
| 1.6 Глюкоамілаза | ТУ виробника | Активність ≥ 300 AGU/g; pH оптимум 4.0–5.0 | Оцукрювання декстринів до глюкози |
| 1.7 Термофільна протеїназа | ТУ виробника | Активність у МКкат/г білка, $t =$ 50–60°C | Обробка стебел перед гідролізом |

2. Допоміжна сировина

| | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--|---|
| 2.1 Сірчана кислота | ДСТУ 2184:2018 | Вміст H_2SO_4 не менше 95% | Приготування розчину розведеної сірчаної кислоти |
| 2.2 Кальцинована сода | ДСТУ 4328:2004 | Чистота Na_2CO_3 не менше 99% | Приготування мийного розчину |
| 2.3 Біомой | ДСТУ 2972:2010 | Порошок білого або жовтого кольору | Миття обладнання |
| 2.4 Повітря технічне стерильне | ДСТУ 4169:2003 | Стерильність; надлишок кисню не менше 20% | Аерація в ферментері |
| 2.5 Пара | Технічні умови | Температура подачі 110–130°C | Теплоносій |
| 2.6 Охолоджена технічна вода | ТУ У 29.2- 32458550- 002:2005 | Температура $<$ 20°C, мікробіологічна чистота | Холодоносій |

3. Матеріали

| | | | |
|--------------------------|---------------------|-------------|-----------------------|
| 3.1 Фільтри повітряні | ДСТУ EN 779:2019 | Згідно ДСТУ | Підготовка повітря |
|--------------------------|---------------------|-------------|-----------------------|

| | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 3.2 Фільтри для підготовки води | ДСТУ 4468:2005 | Згідно ДСТУ | Очистка води |
| 3.3 резервуари для біоетанолу | ДСТУ EN 12285-2:2023 | Згідно ДСТУ | Розлив продукції |
| 3.4 Етикетки | ДСТУ 15394:2020 | Згідно ДСТУ | Маркування продукції |
| 4. Продукти та напівпродукти | | | |
| 4.1 Барда | Внутрішній технічний регламент | Залишок цукрів \leq 2%; рН 4.5–5.5 | Рециркуляція у приготування замісу |
| 4.2 Бражка | Внутрішній технічний регламент | Вміст $C_2H_5OH \geq$ 12% | Продукт зброджування сировини |
| 4.3 Біоетанол | ДСТУ 7166:2010 | Чистота 99,6 – 99,8 % | Основний продукт |

3.2 Контроль виробництва

Таблиця 3.2 – Точки і параметри контролю виробництва

| № | Найменування стадії процесу, місце заміру параметра або відбору проби | Параметр | Частота контролю | Норми технологічного режиму та допустимі відхилення | Метод контролю параметра, тип приладу |
|---|---|------------------------------|-------------------------|---|---------------------------------------|
| 1 | ДР1.2.1 Кх Приготування розчину | Температура, частота обертів | Впродовж всього процесу | t = 55 °С, n = 40 об/хв, C = 2 % | Термометр, дозатор |

| | | | | | |
|----|---|--|-------------------------|---|--------------------------------|
| | кальцинованої соди | мішалки, концентрація | | | |
| 2. | ДР1.2.1 Кх Приготування розчину біомою | Температура, частота обертів мішалки, концентрація | Впродовж всього процесу | t = 35-45 °С, n = 40 об/хв, C = 0,5 % | Термометр, дозатор |
| 3. | 1.5 КТ Підготовка робочого лабораторного посуду | Температура, час, тиск | Впродовж всього процесу | Скляний: t = 160-180 °С, T = 2 год Пластиковий: t = 121 °С, P = 0.1 Мпа | Термометр, барометр |
| 4. | ДР 2 КТ, Кмб Підготовка аераційного повітря | Ефект очищення, кількість КУО | Щоденно | E = 99.99999%, < 50 КУО/100 см ³ | Манометр, Посів на чашку Петрі |
| 5. | ДР 5.1 КТ, Кх Підготовка антисептиків | Температура, частота обертів мішалки, концентрація | Впродовж всього процесу | t = 25-30 °С, n = 30 об/хв, C = 10 % | Термометр, дозатор |
| 6. | ДР 5.2 КТ, Кх Підготовка кислоти для підкислення | Температура, частота обертів мішалки, концентрація | Впродовж всього процесу | t = 30 °С, n = 30 об/хв, C = 10 % | Термометр, дозатор |

| | | | | | |
|----|---|--|-------------------------|---|--------------------|
| 7 | ДР 5.3 Кт, Кх Підготовка суміші для делігніфікації | Температура, частота обертів мішалки, співвідношення компонентів | Впродовж всього процесу | t = 30 °C, n = 30 об/хв, W(вода:етапол:SO ₂) = 45:45:10 | Термометр, дозатор |
| 8 | ДР 6.1 Кт, Кх Приготування альфа-амілази | Температура, частота обертів мішалки, співвідношення компонентів | Впродовж всього процесу | t = 30 °C, n = 30 об/хв, W = 45:45:10 | Термометр, дозатор |
| 9 | ДР 6.2 Кт, Кх Приготування глюкоамілази | Температура, частота обертів мішалки, співвідношення компонентів | Впродовж всього процесу | t = 30 °C, n = 30 об/хв, W = 45:45:10 | Термометр, дозатор |
| 10 | ДР 6.3 Кт, Кх Приготування целюлази | Температура, частота обертів мішалки, співвідношення компонентів | Впродовж всього процесу | t = 30 °C, n = 30 об/хв, W = 45:45:10 | Термометр, дозатор |
| 11 | ДР 7.1.2 Кт Приготування замісу | Температура, частота обертів мішалки, | Впродовж всього процесу | t = 60-65 °C, n = 30 об/хв, W = 1:3,5 | Термометр, дозатор |

| | | співвідношенн я компонентів | | | |
|----|--|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 12 | ДР 7.1.3 Кт Розрідження крохмалю | Температура | Впродовж всього процесу | t = 85-90 °С | Термометр |
| 13 | ДР 7.1.4 Кт Оцукрювання | Температура | Впродовж всього процесу | t = 55-60 °С | Термометр |
| 14 | ДР 7.2.2 Кт Змішування з бардою | Температура | Впродовж всього процесу | t = 70-85 °С | Термометр |
| 15 | ДР 7.2.3 Кт, Кх Делігніфікація | Температура, тиск | Впродовж всього процесу | t = 70-85 °С, P = 0.3 МПа | Термометр, барометр |
| 16 | ДР 7.2.4 Кт Фільтрування | Тиск | Впродовж всього процесу | P = 1,6 МПа | Барометр |
| 17 | ДР 7.2.5 Кт Перегонка фільтрату | Температура | Впродовж всього процесу | t = 100 °С | Термометр |
| 18 | ДР 7.3.1 Кт Приготування азотного та фосфорного живлення | Температура | Впродовж всього процесу | t = 124 °С | Термометр |
| 19 | ДР 7.3.2 Кт Приготування поживного | Температура | Впродовж всього процесу | t = 121 °С | Термометр |

| | | | | | |
|----|---|--|-------------------------|--|--|
| | середовища для дріжджів | | | | |
| 20 | ДР 8.2.1 Кт, Кх, Кмб Приготування стартової культури | Температура, кислотність, частота обертів, мікробіологічна чистота | Впродовж всього процесу | t = 30 °С, рН = 4,0-4,5, відсутність сторонніх мікроорганізмів | Термометр, рН-метр, візуально |
| 21 | ДР 8.2.2 Кт, Кх, Кмб Приготування стартової культури | Температура, кислотність, частота обертів, мікробіологічна чистота | Впродовж всього процесу | t = 30 °С, рН = 4,0-4,5, відсутність сторонніх мікроорганізмів | Термометр, рН-метр, візуально |
| 22 | ДР 8.2.3 Кт, Кх, Кмб Культивування чистої культури 1 | Температура, кислотність, частота обертів, мікробіологічна чистота | Впродовж всього процесу | t = 30 °С, рН = 4,0-4,5, відсутність сторонніх мікроорганізмів | Термометр, рН-метр, посів на чашки петрі |
| 23 | ДР 8.2.4 Кт, Кх, Кмб Культивування чистої культури 2 | Температура, кислотність, частота обертів, мікробіологічна чистота | Впродовж всього процесу | t = 30 °С, рН = 4,0-4,5, відсутність сторонніх | Термометр, рН-метр, посів на чашки петрі |

| | | | | | |
|----|--|--|--|---|--|
| | | | | мікроорганізмів | |
| 24 | ДР 8.2.5 Кт, Кх, Кмб Культивування в дріжджоростильному апараті | Температура, кислотність, частота обертів, мікробіологічна чистота | Впродовж всього процесу | t = 30 °С, рН = 4,0-4,5, відсутність сторонніх мікроорганізмів | Термометр, рН-метр, посів на чашки петрі |
| 25 | ТП 9 Кт, Кх, Кмб Зброджування сировини | Температура, кислотність, частота обертів, мікробіологічна чистота | Впродовж всього процесу | t = 30-36 °С, рН = 3,5-6,5, відсутність сторонніх мікроорганізмів | Термометр, рН-метр, посів на чашки петрі |
| 26 | ТП 10 Кт, Кх Перегонка спирту | Температура, концентрація | Впродовж всього процесу, в кінці процесу | t = 85-90 °С, С = 70-75% | Термопара, Рефрактометр |
| 27 | ТП 11 Кт, Кх Концентрування спирту | Температура, тиск, концентрація | Впродовж всього процесу, в кінці процесу | t = 85-90 °С, С = 70-75% | Термопара, рефрактометр |
| 28 | ТП 12 Кт, Кх Часткове зневоднення | Температура, тиск, концентрація | Впродовж всього процесу, в | t = 90-130 °С, | Термопара, барометр, |

| | | | | | |
|----|---|---------------------------|--|----------------------------------|-------------------------|
| | | | кінці процесу | P = 190-200 КПа C = 96% | рефрактометр |
| 29 | ТП 13 Кт, Кх Зневоднення на молекулярних ситах | Температура, концентрація | Впродовж всього процесу, в кінці процесу | t = 120-125°C, C = 99,6-99,8% | Термопара, рефрактометр |

Таблиця 3.3 – Матеріальний баланс виробництва біоетанолу

| Використано | | | | | Отримано | | | | |
|-------------|---|---------------------|----|-----------------|-------------|---|---------------------|----|----------------|
| Стадія | Назва сировини, матеріалів та напів-продуктів | Одиниці вимірювання | | | Стадія | Назва сировини, матеріалів та напів-продуктів | Одиниці вимірювання | | |
| | | кг | шт | дм ³ | | | кг | шт | м ³ |
| ДР 7.1.2 | Зерно | 27000 | | | ДР 7.1.2 | Заміс | | | 58000 |
| | Вода артезіанська | | | 30000 | | | | | |
| | Амілази | | | 1000 | | | | | |
| Всього | | 58000 | | | Всього | | 58000 | | |
| ДР 7.1.3 | Заміс | | | 58000 | ДР 7.1.3 | Сусло | | | 58000 |
| Всього | | 58000 | | | Всього | | 58000 | | |
| ДР 7.1.4 | Сусло | | | 58000 | ДР 7.1.4 | Оцукрене сусло | | | 59000 |
| | Глюкоамілази | | | 1000 | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|-------------|----------------------------------|------------|--|-------|-------------|----------------------------------|-------|--|-------|
| Всього | | 59000 | | | Всього | | 59000 | | |
| ДР 7.2.2 | Солома | 300 000 | | | ДР 7.2.2 | Суміш соломи з бардою | | | 42000 |
| | Барда | | | 12000 | | | | | |
| Всього | | 42000 | | | Всього | | 42000 | | |
| ДР 7.2.3 | Суміш соломи з бардою | | | 42000 | ДР 7.2.3 | Делігніфіко вана суспензія | | | 45000 |
| | Суміш для делігніфіка ції | | | 3000 | | | | | |
| Всього | | 45000 | | | Всього | | 45000 | | |
| ДР 7.2.4 | Делігніфіко вана суспензія | | | 45000 | ДР 7.2.4 | Тверда фаза | | | 18000 |
| | | | | | | Рідка фаза | | | 27000 |
| Всього | | 45000 | | | Всього | | 45000 | | |
| ДР 7.2.7 | Тверда фаза | | | 18000 | ДР 7.2.7 | Гідролізова на суміш | | | 19000 |
| | Суміш целюлаз | | | 1000 | | | | | |
| Всього | | 19000 | | | Всього | | 19000 | | |
| ДР 7.2.8 | Гідролізова на суміш | | | 19000 | ДР 7.2.8 | Субстрат | | | 78000 |
| | Оцукрене сусло | | | 59000 | | | | | |
| Всього | | 78000 | | | Всього | | 78000 | | |
| ТП 9 | Субстрат | | | 78000 | ТП 9 | Бражка | | | 90000 |

| | | | | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|--|--|--|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | | | | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | | | | 44 |

| | | | | | | | | | |
|--------|----------------------------|-------|--|-------|--------|----------------------------|-------|--|-------|
| | Посівний матеріал | | | 10000 | | | | | |
| | Антисептик | | | 2000 | | | | | |
| Всього | | 90000 | | | Всього | | 90000 | | |
| ТП 10 | Бражка | | | 90000 | ТП 10 | Перегнаний спирт | | | 14400 |
| | | | | | | Рідкі відходи | | | 70000 |
| | | | | | | Втрати | | | 5600 |
| Всього | | 90000 | | | Всього | | 90000 | | |
| ТП 11 | Перегнаний спирт | | | 14400 | ТП 11 | Концентрований спирт | | | 11620 |
| | | | | | | Рідкі відходи | | | 2200 |
| | | | | | | Втрати | | | 580 |
| Всього | | 14400 | | | Всього | | 14400 | | |
| ТП 12 | Концентрований спирт | | | 11620 | ТП 12 | Частково зневоднений спирт | | | 11250 |
| | | | | | | Рідкі відходи | | | 350 |
| | | | | | | Втрати | | | 20 |
| Всього | | 11620 | | | Всього | | 11620 | | |
| ТП 13 | Частково зневоднений спирт | | | 11250 | ТП 13 | Очищений біоетанол | | | 10820 |
| | | | | | | Рідкі відходи | | | 400 |
| | | | | | | Втрати | | | 30 |

| | | | | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|--|--|--|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | | | | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | | | | 45 |

| | | | | | | | | | |
|-----------|-----------------------|-------|----|-------|-----------|--------------------------|-------|----|-------|
| Всього | | 11250 | | | Всього | | 11250 | | |
| ПМВ 14 | Очищений біоетанол | | | 10820 | ПМВ 14 | Ємності з біоетанолом | | 54 | 10800 |
| | Ємності | | 54 | | | Втрати | | | 20 |
| Всього | | 10874 | | | Всього | | 10874 | | |

3.4 Опис технологічної схеми

ДР 1 Санітарна підготовка виробництва

ДР 1.1 Підготовка персоналу

Перед початком технологічного процесу персонал проходить обов'язкову санітарну підготовку згідно з вимогами ДСТУ 3135.0-95. Інструктаж охоплює правила гігієни, охорони праці, техніки безпеки й поведінки у виробничій зоні біотехнологічного підприємства. Працівники забезпечуються спеціальним одягом, засобами індивідуального захисту та проходять медичний огляд.

ДР 1.2 Підготовка мийних і дезінфікувальних розчинів

ДР 1.2.1 Приготування розчину кальцинованої соди

Для санітарної обробки використовується 2%-ий розчин кальцинованої соди (Na_2CO_3). Для його приготування у спеціальному змішувачі з водопровідної води додають порошкоподібну соду за температури 55 °С при перемішуванням 40 об/хв. На 100 дм³ розчину необхідно 2 кг соди. Такий розчин застосовується для миття обладнання та поверхонь перед початком виробництва.

ДР 1.2.2 Приготування розчину біомою

Дезінфікувальний засіб готують на основі біомою у концентрації 0,5%. Температурний режим у збірнику – 35–45 °С, швидкість перемішування – 40 об/хв. Біомою – це сертифікований екологічний мийний засіб, що ефективно діє проти мікроорганізмів та не залишає токсичних залишків. Орієнтовна витрата – 50–70 л на один санітарний цикл.

ДР 1.3 Підготовка виробничих приміщень

Миття та дезінфекція приміщень проводять із застосуванням

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 46 |

підготовлених розчинів кальцинованої соди та біомою. Обробці підлягають підлога, стіни, двері, робочі поверхні, допоміжне обладнання. Обробку виконують щозміни та після завершення кожного виробничого циклу. Відпрацьовані розчини збирають у спеціальні ємності й передають на знешкодження (ЗВ 15.3).

ДР 1.4 Підготовка обладнання та комунікацій

Усе обладнання проходить миття й дезінфекцію за допомогою циркуляційного способу, з використанням розчинів кальцинованої соди та біомою. Особливу увагу приділяють обробці ємнісного, трубопровідного та теплообмінного обладнання. На один цикл санітарної обробки бродильного апарату об'ємом 100 м³ витрачається близько 200 л мийного розчину та 66 л дезінфекційного. Відпрацьовані розчини направляються на утилізацію відповідно до встановленого регламенту (ЗВ 15.3).

ДР 1.5 Підготовка робочого лабораторного посуду

Лабораторний посуд після використання миють з біомиючим засобом, ретельно ополіскують водопровідною та дистильованою водою, сушать у сушильній шафі або на повітрі. Для забезпечення стерильності посуд стерилізують: скляний – у сухожаровій шафі при 160–180 °С протягом 2 годин, термостійкий пластиковий – в автоклаві за температури 121 °С і тиску 1,1 атм. Стерильний посуд зберігається у закритих шафах або стерильному боксі до моменту використання.

ДР 2 Підготовка аераційного повітря

Повітря, що використовується для культивування дріжджів та аерації середовищ, очищується трьома ступенями: механічне очищення, зволоження та стерилізація. Для стерилізації застосовують НЕРА-фільтри та подачу перегрітої пари. Підготовлене повітря спрямовується у дріжджоростильні апарати, ферментери на всіх стадіях культивування, а також у змішувачі поживних середовищ.

ДР 3 Підготовка води

У виробництві біоетанолу застосовують два типи води: водопровідну – для

| | | | | | | |
|------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| | | | | | | 47 |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | |

технічних потреб, миття обладнання, приготування мийних і дезінфекційних розчинів; артезіанську – для приготування замісу, поживних середовищ, а також для процесів гідролізу та бродіння. Артезіанська вода проходить механічну фільтрацію, пом'якшення, знезалізнення та знезараження відповідно до вимог ДСТУ 4809. Підготовлену воду подають на стадію підготовки поживного середовища (ДР 7): у змішувач замісу (ДР 7.1.2), середовища для дріжджів (ДР 7.3.2) та в гідролізний реактор (ДР 7.2.7); на стадію підготовки посівного матеріалу (ДР 8).

ДР 4 Підготовка пари

Пара, необхідна для процесів стерилізації, клейстеризації, делігніфікації та ректифікації, утворюється у парогенераторі з використанням технічної води та енергоносія (природний газ або біогаз). Парогенератор оснащений деаератором та системою стабілізації тиску. Генерована пара подається на стерилізацію поживного середовища (ДР 7.3.2), розрідження крохмалю (ДР 7.1.3), делігніфікацію лігноцелюлозної сировини (ДР 7.2.3) та перегонку бражки та зневоднення етанолу (ТП 10, 11, 12, 13).

ДР 5 Приготування робочих розчинів

ДР 5.1 Підготовка антисептиків

Антисептичні розчини використовуються для забезпечення мікробіологічної чистоти під час зброджування (ТП 9) за відсутності термічної стерилізації. Антисептик розводять артезіанською водою у співвідношенні 1:10 у змішувачі, що забезпечує стерильність згідно з технічними вимогами. Робочу температуру підтримують у межах 25–30 °С, зі швидкістю перемішування 30 об/хв. Готовий розчин зберігається в герметичній ємності й дозується безпосередньо в бродильний апарат через автоматизовану систему. Застосовуються антисептики, дозволені для використання в харчовій промисловості, які пригнічують мікробну контамінацію, не впливаючи на активність дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*.

ДР 5.2 Підготовка кислоти для підкислення

У виробництві біоetanолу використовується сірчана кислота (H₂SO₄) для

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 48 |

підкислення середовища на стадії дріжджогенерування та бродіння та обробки лігноцелюлозної сировини (ДР 7.2.3). Робочий розчин готують шляхом додавання концентрованої кислоти до артезіанської води (співвідношення 1:10) у кислотостійкому змішувачі з перемішуванням за температури до 30 °С. Отриманий розчин застосовується для зниження рН до 4,5, оптимального для дріжджів і до 1,5–2,5 – з метою руйнування лігніну та покращення подальшого гідролізу целюлози.

ДР 6 Підготовка ферментних препаратів

Ферментні препарати – альфа-амілаза, глюкоамілаза та целюлаза – готують у окремих збірниках шляхом розчинення у артезіанській воді. Кожен препарат розчиняють окремо за інтенсивного перемішування та температури 30–40 °С для забезпечення повного розчинення без денатурації.

- альфа-амілаза готується для стадії розрідження крохмалю.
- глюкоамілаза застосовується на стадії оцукрювання.
- целюлаза використовується для гідролізу лігноцелюлозної сировини.

Після приготування ферментні розчини зберігаються у стерильних умовах за температури 4–8 °С не більше 24 годин. Перед подачею у технологічний процес проводиться візуальний контроль на наявність осаду.

ДР 7 Приготування поживного середовища

ДР 7.1 Підготовка зернової сировини

ДР 7.1.1 Подрібнення зерна

Зерно подрібнюється у вальцьових дробарках до фракцій діаметром 0,5–1,5 мм. Такий розмір забезпечує ефективну гідротермічну обробку та оцукрювання. Подрібнена сировина транспортується до змішувача для приготування замісу.

ДР 7.1.2 Приготування замісу

Подрібнене зерно змішують з артезіанською водою у співвідношенні 1:3,5. До суміші додають термостабільні амілази для попереднього розрідження крохмалю. Заміс перемішується протягом 30 хв за температури 60–65 °С. Готовий заміс подається у теплообмінник для подальшого нагрівання.

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 49 |

ДР 7.1.3 Розрідження крохмалю

Підготовлений заміс (суспензія подрібненого зерна кукурудзи у воді або барді) нагрівають у теплообміннику до температури 85–90 °С. За цих умов відбувається деструкція крохмальних гранул – вони набухають і розриваються, перетворюючись у колоїдну масу. Додана на стадії приготування замісу альфа-амілаза каталізує гідроліз α -1,4-глікозидних зв'язків у молекулах крохмалю. В результаті утворюються декстрини та мальтодекстрини з нижчою молекулярною масою, що значно підвищує ефективність подальшого оцукрювання.

ДР 7.1.4 Оцукрювання

Охолоджене після розрідження крохмалю сусло (до температури 55–60 °С) обробляється глюкоамілазою. Відбувається ферментативний гідроліз декстринів до глюкози, який триває 1,5–2 години. Отримане оцукрене сусло направляється на стадію дріжджогенерування, а після змішування з гідролізатами целюлозної сировини – безпосередньо на зброджування.

ДР 7.2 Підготовка лігноцелюлозної сировини

ДР 7.2.1 Подрібнення соломи кукурудзи

Солома кукурудзяних стебел подрібнюється у роторних подрібнювачах до розміру 1–5 мм. Такий розмір частинок забезпечує ефективний гідроліз у подальших етапах переробки.

ДР 7.2.2 Змішування з бардою

Подрібнена сировина надходить до змішувального реактора, де змішується з бардою – побічним продуктом після перегонки спирту. Барда знижує потребу у артезіанській воді та збагачує поживне середовище азотним і фосфорним живленням. Процес відбувається за температури 70–85 °С, зі швидкістю перемішування 40 об/хв.

ДР 7.2.3 Делігніфікація

Суміш обробляється у герметичному реакторі за температури 145 °С і тиску 2,0–3,5 атм протягом однієї години. Як реагент застосовується суміш етанолу, води та діоксиду сірки у співвідношенні 45:45:10. У результаті руйнується лігнінова матриця за збереження структури целюлози.

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 50 |

ДР 7.2.4 Фільтрування

Після хімічної обробки суспензію подають у фільтр-прес. За тиску до 1,6 МПа відбувається поділ на тверду фазу (збагачену целюлозою) та рідкий фільтрат. Тверда фаза надходить на гідроліз (ДР 7.2.7), а фільтрат – на перегонку (ДР 7.2.5).

ДР 7.2.5 Перегонка фільтрату

Фільтрат, що містить леткі речовини, у тому числі етанол, подається в перегонну установку, де відбувається перегонка за допомогою водяної пари за температури 100 °С. Отримана парова фаза конденсується; частина повертається у виробництво, решта – на декантацію (ДР 7.2.6).

ДР 7.2.6 Декантація

Кубовий залишок після перегонки відстоюється у декантаторі протягом 4–6 годин. Рідка фракція може бути рецикльована в процес приготування замісу, осад лігніну – спрямовується на утилізацію (ЗВ 15).

ДР 7.2.7 Гідроліз целюлози

Тверда фаза після фільтрації піддається ферментативному гідролізу в реакторі з мішалкою за температури 55 °С протягом 20 годин. Використовується ферментний комплекс целюлаз. Отриманий гідролізат подається на змішування з оцукреним суслом (ДР 7.1.4) і безпосередньо на зброджування (ТП 9).

ДР 7.3 Приготування поживного середовища для дріжджів

ДР 7.3.1 Приготування азотного та фосфорного живлення

В окремому збірнику з перемішуванням готують розчин карбаміду та діамонійфосфату, який піддається стерилізації за температури 124±2 °С. Отримане підживлення використовується для приготування повноцінного поживного середовища для дріжджів.

ДР 7.3.2 Приготування поживного середовища для дріжджів

Оцукрене сусло зі стадії (ДР 7.1.4) подають до окремого апарата, де здійснюється його стерилізація парою за температури 121±2 °С. Після стерилізації в апарат додають азотно-фосфорне живлення (ДР 7.3.1). В апараті передбачено перемішування для забезпечення однорідності.

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 51 |

ДР 8 Підготовка посівного матеріалу

ДР 8.1 Отримання культури дріжджів

Штам *Saccharomyces cerevisiae* Termosacc® Dry вирощується у лабораторних умовах до досягнення необхідної біомаси. Вибір обумовлений його високою етанол-продуктивністю та стійкістю до коливань температури і рН.

ДР 8.2 Культивування дріжджів

ДР 8.2.1 Приготування стартової культури

Стартову культуру дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* вирощують у стерильному середовищі, що містить глюкозу, пептон і дріжджовий екстракт, у колбі з аерацією методом струшування (180–220 об/хв). Температура підтримується на рівні 30 ± 1 °С, рН – 5,0–5,5. Тривалість культивування – до 8 годин.

ДР 8.2.2 Лабораторне нарощування

Інокулят із стартової культури переносять у більший об'єм поживного середовища. Культивування триває 10–12 годин за аналогічних параметрів, що забезпечує стабільне збільшення біомаси.

ДР 8.2.3 Культивування в апараті чистої культури 1

Культуру вносять у ферментер об'ємом до 10 л. Здійснюється контроль температури, рН і подача стерильного повітря зі швидкістю 1 л/л·хв. Перемішування здійснюється мішалкою або барботажем.

ДР 8.2.4 Культивування в апараті чистої культури 2

Пілотний етап передбачає масштабування у ферментері об'ємом 100–1000 л. Ведеться автоматичний контроль основних параметрів (температура, рН, подача кисню, піноутворення). Час вирощування – 10–12 год.

ДР 8.2.5 Культивування в дріжджоростильному апараті

Завершальний етап – культивування в основному дріжджоростильному апараті. Умови максимально наближені до виробничих: температура 30 ± 1 °С, рН 5,0–5,5, безперервна аерація стерильним повітрям. Культивування триває 12–18 годин. Отриману біомасу одразу подають на стадію зброджування (ТП

| | | | | | | |
|------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| | | | | | | 52 |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | |

9).

ТП 9 Зброджування

Зброджування є ключовим етапом перетворення моносахаридів на етанол під дією дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*. До бродильного апарата надходить оцукрене зернове сусло (ДР 7.1.4), перемішане з гідролізатом целюлози (ДР 7.2.7) та посівний матеріал (ДР 8.2.5). Оскільки виробництво має умовно чистий режим, термічна стерилізація основного поживного середовища не проводиться.

Для запобігання мікробному зараженню використовують антисептики, підготовлені згідно з (ДР 5.1). Готовий антисептичний розчин дозується безпосередньо в бродильний апарат через автоматизовану систему подачі. Антисептики відповідають вимогам безпечності для харчового виробництва та не пригнічують активність дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*. Процес проходить в анаеробних умовах за температури 30 ± 1 °С. Протягом першої доби перемішування не застосовують; надалі мішалка вмикається періодично для гомогенізації. У результаті утворюється бражка з вмістом етанолу близько 12 % об., яка направляється на перегонку через передаточний чан.

ТП 10 Перегонка спирту

Бражка після сепаратору CO₂ надходить у брагоректифікаційну установку, де під дією водяної пари здійснюється фракційна перегонка. Процес проходить за температури 85–90 °С, внаслідок чого етанол відокремлюється від води, залишкових цукрів, дріжджів та інших домішок. У верхній частині бражної колони накопичується етанольна фракція з концентрацією близько 70–75% об.

Після бражної колони етанол спрямовується в концентраційну колону для подальшого укріплення. Барда відводиться знизу колони та може бути частково повернута на стадію підготовки лігноцелюлозної сировини (ДР 7.2) або утилізована.

ТП 11 Концентрування спирту

Етанольна фракція після перегонки спрямовується на подальше очищення та концентрування. Для досягнення концентрації 92–94% об., спирт

| | | | | | | |
|------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| | | | | | | 53 |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | |

обробляється в концентраційній колоні з подачею вторинної пари та використанням дефлегматора. Концентрований етанол відповідає технічним умовам, визначеним ДСТУ 7687:2015 «Біоетанол. Технічні умови». Залишкова волога та леткі домішки конденсуються та направляються на технічні потреби або утилізацію.

ТП 12 Часткове зневоднення

Етанол-сирець, отриманий після концентрування, надходить у збірник флегми, звідки насосом подається до підігрівача. Тут він нагрівається до температури 94–95 °С і спрямовується в регенераційну колону. У колоні, при температурі в кубі 119–120 °С і тиску 190–200 кПа, здійснюється часткове зневоднення етанолу.

Утворена парова фаза з підвищеним вмістом спирту подається до пароперегрівача, де температура підвищується до 120–130 °С, що є необхідним для ефективної роботи молекулярних сит.

ТП 13 Зневоднення на молекулярних ситах

Перегріта пара етанолу спрямовується в адсорбери, заповнені молекулярними ситами. Ці сита вибірково затримують молекули води, пропускаючи лише етанол. На вході температура становить 120–130 °С, а на виході — 115–125 °С. У результаті адсорбції концентрація етанолу досягає 99,6–99,9% об.

Після насичення вологою сита виводяться з експлуатаційного циклу для регенерації. Цей процес передбачає десорбцію води за зниженого тиску (30–130 кПа) із підігрівом протягом 240–300 секунд. Волога виводиться до конденсатосховища, а тепло, що вивільняється, може бути використано повторно.

Отриманий біоетанол спрямовується на охолодження і тимчасове зберігання. Вологий конденсат — на технічні потреби або утилізацію. Продукт відповідає вимогам ДСТУ 7687:2015 «Біоетанол. Технічні умови».

ПМВ 14 Пакування, маркування та відвантаження

Готовий етанол після охолодження накопичується в буферних ємностях.

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 54 |

Після цього подається насосами на автоматизовану лінію фасування, де розливається у металеві або полімерні резервуари, сертифіковані для зберігання легкозаймистих рідин. Тара маркується відповідно до ДСТУ 7687:2015 із зазначенням партії, дати виготовлення, складу та призначення. Відвантаження здійснюється згідно з технічними та логістичними регламентами.

ЗВ 15 Знешкодження та утилізація відходів

Залишкові потоки з технологічних етапів класифікуються на газоподібні, рідкі та тверді.

ЗВ 15.1 Знешкодження відпрацьованих газів

Під час бродіння утворюються бродильні гази, переважно діоксид вуглецю (CO₂), які підлягають уловлюванню, очищенню та зневодненню. Після проходження через систему очищення повітря звільняється від домішок і надлишкової вологи. Очищене повітря скидається в атмосферу через контрольовану вентиляційну систему відповідно до вимог ДСТУ ISO 14001:2015 «Системи екологічного управління. Вимоги та настанови щодо застосування» та ДСП 201-97 «Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць».

ЗВ 15.2 Знешкодження твердих відходів

Тверді відходи, що утворюються в процесі виробництва, включають осади лігніну, фільтраційні залишки, а також побутові відходи. Збір, тимчасове зберігання та транспортування таких відходів здійснюється відповідно до вимог ДСТУ 4462:2005 «Відходи виробництва. Класифікація, ідентифікація та загальні вимоги до поводження». Після попереднього сортування та, за потреби, знезараження, відходи вивозяться на спеціалізовані полігони для подальшого захоронення або утилізації, з дотриманням вимог санітарного законодавства.

ЗВ 15.3 Знешкодження рідких відходів

Рідкі відходи, що утворюються в процесі виробництва біоетанолу, включають відпрацьовані технологічні розчини, барду та непридатні поживні середовища. Усі рідкі відходи проходять попередню нейтралізацію, а також термічне знешкодження біологічно активних компонентів, зокрема

| | | | | | | |
|------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | <i>Арк.</i> |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | 55 |

непридатного продуцента. Після цього вони подаються на установку біоочищення або в систему очищення стічних вод згідно з вимогами ДСТУ ISO 24512:2009 «Діяльність у сфері питного водопостачання та водовідведення. Керівні вказівки щодо управління службами водовідведення для комунального господарства».

| | | | | | | |
|------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | <i>Арк.</i> |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | 56 |

РОЗДІЛ 4. ВИБІР І ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЛАДНАННЯ

4.1 Опис та обґрунтування конструкції бродильного апарата

У виробництві біоетанолу з використанням ферментативного зброджування оцукреного поживного середовища конструкція бродильного апарата є критично важливою для забезпечення стабільності процесу, санітарної безпеки та енергоефективності. Раціональний вибір типу апарата визначається вимогами до рівномірного розподілу біомаси, підтримання постійної температури середовища та мінімізації ризику контамінації.

У даному проєкті передбачено використання бродильного апарата циліндрично-вертикального типу, що є типовим для спиртового виробництва. Циліндрична форма корпусу сприяє рівномірному гідростатичному розподілу тиску по висоті апарата та спрощує гідродинамічне моделювання. Вертикальне розміщення забезпечує ефективне використання виробничого простору й полегшує технологічне обслуговування.

На відміну від конічних конструкцій, циліндричне днище апарата вимагає ретельнішої організації зливу бражки, що вирішується за допомогою нахилоного дна та нижнього зливного патрубку. Такий підхід дозволяє уникнути застійних зон, забезпечити повне видалення продукту після завершення зброджування та підвищити санітарну безпеку експлуатації.

У процесі спиртового бродіння виділяється значна кількість тепла, тому підтримання стабільного температурного режиму є обов'язковим. З цією метою в конструкцію апарата інтегровано змійовик охолодження, розміщений уздовж внутрішньої стінки. По змійовику циркулює холодний теплоносій (вода), що забезпечує інтенсивний відвід тепла без прямого контакту з поживним середовищем. Такий спосіб охолодження дозволяє утримувати температуру в оптимальних межах для активності дріжджових клітин (30–35 °C) та запобігає

| | | | | | | | |
|----------------|-------------|------------------------|---------------|-------------|---|---------------|----------------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | | |
| <i>Розрід.</i> | | <i>Некрасова Н.В.</i> | | | | <i>Стадія</i> | <i>Арк.</i> |
| <i>Конс.</i> | | | | | | | <i>Аркушів</i> |
| | | | | | <i>БІОХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ</i> | | |
| <i>Керівн.</i> | | <i>Маринченко Л.В.</i> | | | <i>КПІ ім. Ізора Сікорського</i> | | |
| <i>Затв.</i> | | | | | <i>ФБТ</i> | | |
| | | | | | | | 89 |

їхньому перегріву на пікових фазах ферментації.

Первинне перемішування середовища відбувається за рахунок вивільнення вуглекислого газу, що створює природну циркуляцію у перші доби бродіння. Для підтримання гомогенності на подальших етапах застосовується бокова пропелерна мішалка, яка вмикається періодично на другу–третю добу процесу. Такий підхід до перемішування є достатнім для рідких і слабо в'язких середовищ, запобігає надмірній аерації та не потребує значних енергетичних витрат.

Матеріалом для виготовлення апарата обрано харчову корозійностійку сталь, що характеризується хімічною інертністю, стійкістю до кислотного впливу та високими показниками міцності. Внутрішня поверхня полірується для зменшення ймовірності накопичення біоплівки та полегшення санітарного обслуговування. Конструкцією передбачено наявність технологічних штуцерів для забору проб, подачі середовища, евакуації газів, а також встановлення датчиків рівня, тиску та температури.

Таким чином, запропонована конструкція бродильного апарата повністю відповідає біотехнологічним вимогам виробництва біоетанолу та дозволяє забезпечити стабільні параметри ферментації, санітарну безпеку та технологічну надійність на всіх етапах експлуатації.

4.2 Технічна характеристика апарата

Тривалість робочого часу на рік – 275 днів ($\tau_{рч} = 6600$ год)

Тривалість зброджування – $\tau_{зб} = 72$ годин.

Тривалість робочого циклу з урахуванням вивантаження, миття та технічного обслуговування становить – $\tau_{рц} = 88$ годин.

Річний обсяг виробництва етанолу складає:

$$Q_p = 3000 \cdot 275 = 825000 \text{ дал}$$

Вихід етанолу з 1 м³ бражки становить 12 дал (12 % об. етанолу в бражці)

Для забезпечення цього річного обсягу необхідно бражки:

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 58 |

$$Q_{б.} = \frac{Q_p}{q} = \frac{825000}{12} = 68750 \text{ м}^3$$

4.2.1 Конструктивний розрахунок

Характеристики бродильного апарату:

Номинальний об'єм – $V_{н.о.} = 100 \text{ м}^3$

Коефіцієнт заповнення – 0,9

Робочий об'єм - $V_p. = 0,9 \cdot V_{н.о.} = 0,9 \cdot 100 = 90 \text{ м}^3$

Оборотність апарата складає:

$$Z = \frac{\tau_{рч}}{\tau_{рц}} = \frac{6600}{88} = 75$$

Кількість апаратів, розраховуємо за формулою:

$$N_{б.а.} = \frac{Q_{б.}}{V_p. \cdot Z} = \frac{68750}{90 \cdot 75} \approx 10 \text{ шт}$$

Також передбачаємо 1 передаточний, тому сумарна кількість бродильних апаратів складає 11 шт.

Виходячи з об'єму апарату розраховуємо діаметр:

$$D = \sqrt[3]{\frac{V_{н.о.}}{0,39\pi}} = \sqrt[3]{\frac{100}{0,39\pi}} = 4,34 \text{ м}$$

Зі стандартного ряду обираємо діаметр 4,5 м. Тоді висота апарату складає $H_{б.а.} = 1,5 \cdot D = 6,75 \text{ м}$, висота днища – $h_{д.} = 0,1 \cdot D = 0,45 \text{ м}$, висота кришки – $h_{к.} = 0,08 \cdot D = 0,36 \text{ м}$.

В такому випадку загальна висота ферментеру (без урахування штуцерів, опор тощо) становить:

$$h_{з.} = H_{б.а.} + h_{д.} + h_{к.} = 6,75 + 0,45 + 0,36 = 7,56 \text{ м}$$

Об'єм днища бродильного апарату складає:

$$V_{д.} = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot R^2 \cdot H_{б.а.} = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot 2,25^2 \cdot 6,75 = 35,78 \text{ м}^3$$

Тоді об'єм рідини в циліндричній частині:

$$V_{р.ц.} = V_p. - V_{д.} = 90 - 35,78 = 54,22 \text{ м}^3$$

Тоді висота рідини в циліндричній частині:

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 59 |

$$h_p = \frac{4 \cdot V_{p.ц.}}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot 54,22}{\pi \cdot 4,5^2} = 3,4 \text{ м}$$

В такому випадку, площа поверхні контакту рідини з поверхнею складає:

$$F_{б.} = \pi \cdot \frac{D}{2} \cdot \left(l + 2 \cdot h_p + 3 \cdot \frac{D}{2} \right) = \frac{4,5}{2} \cdot \left(2,3 + 2 \cdot 3,4 + 3 \cdot \frac{4,5}{2} \right) \cdot \pi \approx 112 \text{ м}^2$$

4.2.2 Тепловий розрахунок

Температура поживного середовища $t_{п.с.} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Температура процесу $t_{п.} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Температура води: початкова – $t_{в1.} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; кінцева – $t_{в2.} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$

Холодний теплоносієй – вода

Рівняння теплового балансу має такий вигляд:

$$q_{вх.} = q_{вих.}$$

$$q_{п.} + q_{б.} = q_{з.б.} + q_{вт.} + q_{вип.}$$

де $q_{п.}$, $q_{б.}$ – кількість теплоти, що вноситься із середовищем, та утворюється в процесі біосинтезу, відповідно.

Розраховуємо кількість теплоти, що надходить із бражкою:

$$q_{п.} = G_{п.} \cdot c_{п.} \cdot t_{п.} = 90450 \cdot 4131 \cdot 30 = 11,2 \text{ ГДж}$$

де $G_{п.}$ - витрата бражки, $G_{п.} = V_{р.} \cdot \rho_{п.} = 90 \cdot 1005 = 90450 \text{ кг}$;

$c_{п.}$ – питома теплоємність вхідної бражки, $\frac{\text{Дж} \cdot \text{кг}}{\text{К}}$;

$t_{п.}$ – температура вхідної бражки, $^\circ\text{C}$.

Кількість теплоти, що виділяється в ході біосинтезу етанолу розраховуємо з урахуванням кількості джерела вуглецю ($C_{г.}$), яка міститься в середовищі після оцукрювання ($\approx 20\%$):

$$q_{б.} = r_{г.} \cdot m_{г.} = 16,5 \cdot 16281 = 269 \text{ МДж}$$

де $m_{г.}$ - маса цукрів до зброджування, $m_{г.} = C_{г.} \cdot 0,9 \cdot V_{р.} \cdot \rho_{п.} = 0,2 \cdot 0,9 \cdot 90 \cdot 1005 = 16281 \text{ кг}$;

$r_{г.}$ – питома теплота зброджування 1 кг глюкози, МДж

Тоді сумарна кількість надходження теплоти у апарат складає:

$$q_{вх.} = q_{п.} + q_{б.} = 11,2 \cdot 10^9 + 0,269 \cdot 10^9 \approx 11,5 \text{ ГДж}$$

Загалом витрати тепла відбуваються з бражки, яка бродить, та втрачається

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 60 |

у навколишнє середовище.

Кількість тепла, що відводиться зі зброженою бражкою, становить:

$$q_{з.б.} = \rho_{б.} \cdot V_{б.} \cdot c_{б.} \cdot t_{б.} = 980 \cdot 90 \cdot 3841 \cdot 30 = 7,34 \text{ ГДж},$$

де $\rho_{б.}$ - густина бражки, яка бродить, кг/м^3 ;

$V_{б.}$ - об'єм бражки, м^3 ;

$c_{б.}$ - питома теплоємність бражки, яка бродить, $\frac{\text{Дж}\cdot\text{кг}}{\text{К}}$;

$t_{б.}$ - температура бродіння, $^{\circ}\text{C}$.

Коефіцієнт теплопередачі бражки розраховуємо за формулою:

$$\alpha_{б.} = 9,74 + 0,07 \cdot (t_{в.} - t_{з.}) = 9,74 + 0,07 \cdot (30 - 21) = 10,37 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

де $t_{з.}$ - температура зовнішньої стінки апарату, $^{\circ}\text{C}$;

$t_{в.}$ - температура внутрішньої стінки апарату, $^{\circ}\text{C}$.

Тоді кількість тепла, що втрачається у навколишнє середовище з бражки:

$$q_{вт.} = F_{б.} \cdot \alpha_{б.} \cdot (t_{в.} - t_{з.}) = 112 \cdot 10,37 \cdot (30 - 21) = 8,1 \text{ кДж}$$

де $F_{б.}$ - площа поверхні контакту рідини з поверхнею, м^2 ;

$\alpha_{б.}$ - коефіцієнт теплопередачі бражки, $\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$

$t_{з.}$ - температура зовнішньої стінки апарату, $^{\circ}\text{C}$;

$t_{в.}$ - температура внутрішньої стінки апарату, $^{\circ}\text{C}$.

Крім того, тепло втрачається під час випаровування рідини в апараті та з газами бродіння (приймаємо рівним 7% від кількості тепла, що генерується під час бродіння):

$$q_{вип.} = 0,07 \cdot q_{б.} = 0,07 \cdot 269 \cdot 10^6 = 18,8 \text{ МДж}$$

Тоді сумарні втрати складають:

$$q_{вих.} = q_{з.б.} + q_{вт.} + q_{вип.} = 7,34 \cdot 10^9 + 269 \cdot 10^6 + 8,1 \cdot 10^3 \approx \\ \approx 7,36 \text{ ГДж}$$

Теплове навантаження бродильного апарату складатиме:

$$q_{т.} = q_{вих.} - q_{вх.} = 7,36 - 11,5 = -4,14 \text{ ГДж}$$

Таким чином, бродильний апарат потрібно охолоджувати в процесі бродіння.

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 61 |

Тоді масова витрата охолоджувальної води складає:

$$G_{\text{в.}} = \frac{q_{\text{т.}}}{c_{\text{в.}} \cdot \Delta t_{\text{в.}} \cdot \tau} = \frac{4,14 \cdot 10^9}{4181 \cdot 16 \cdot 259200} = 0,29 \text{ кг/с}$$

де $q_{\text{т.}}$ - теплове навантаження, ГДж;

$c_{\text{в.}}$ - питома теплоємність охолоджуючої води, $\frac{\text{Дж} \cdot \text{кг}}{\text{К}}$;

$\Delta t_{\text{в.}}$ - середня температура охолоджуючої води, °С;

τ - час бродіння, с.

Коефіцієнт теплопередачі приймаємо рівним $k = 750 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$.

Враховуємо можливе забруднення поверхні апарату, тому коефіцієнт теплопередачі:

$$K = 0,9 \cdot k = 0,9 \cdot 750 = 675 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Площа поверхні теплообміну ферментера складає:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{ср}} \cdot \tau} = \frac{4,14 \cdot 10^9}{675 \cdot 9,95 \cdot 72000} = 2,38 \text{ м}^2$$

де Q - теплове навантаження, ГДж;

K - коефіцієнт теплопередачі, $\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$;

$\Delta t_{\text{ср}}$ - середня різниця температури води на вході і виході, °С;

τ - час бродіння, с.

Загальна довжину труб змійовика, зовнішнім діаметром $d_{\text{з.з.}} = 17$ мм і внутрішнім діаметром $d_{\text{в.з.}} = 15$ мм складає:

$$L_{\text{з.}} = \frac{F}{\pi \cdot \left(\frac{d_{\text{з.з.}} + d_{\text{в.з.}}}{2}\right)} = \frac{2,38}{\pi \cdot \left(\frac{0,017 + 0,015}{2}\right)} = 47,31 \text{ м}$$

Приймаємо діаметр одного витка змійовика $D_{\text{з.в.}} = 2$ м, а його крок - $h_{\text{к.з.}} = 0,25$ м. Тоді довжина одного витка складає:

$$L_{\text{вит.з.}} = \sqrt{(\pi \cdot D_{\text{з.в.}})^2 + h_{\text{к.з.}}^2} = \sqrt{(2 \cdot \pi)^2 + 0,25^2} = 6,29 \text{ м}$$

Кількість витків змійовика буде складати:

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 62 |

$$n_{з.} = \frac{L_{з.}}{L_{\text{вит.з.}}} = \frac{47,31}{6,29} = 7,5 \text{ шт} \approx 8 \text{ шт}$$

Загальнозаводське обладнання

Для забезпечення роботи ферментеру, а саме теплоносієм для охолодження апарату, необхідна безперебійна подача води. Тому розраховуємо потужність, що витрачається на перекачування теплоносія:

$$N_{\text{н.}}^0 = G_{\text{в.}} \cdot H \cdot g \cdot \rho_{\text{в.}} = 0,29 \cdot 10 \cdot 9,81 \cdot 998,6 = 20,1 \text{ Вт}$$

З урахуванням коефіцієнтів корисної дії ($\eta_{\text{ккд}} = 0,3$) та корисної передачі від електродвигуна до насоса ($\eta_{\text{пер}} = 1$):

$$N_{\text{н.}} = \frac{N_{\text{н.}}^0}{\eta_{\text{ккд}} \cdot \eta_{\text{пер}}} = \frac{20,1}{0,3 \cdot 1} = 93,55 \text{ Вт}$$

Таким чином, обираємо насос К 8/18 максимальною подачею теплоносія до 8 м³/год.

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 63 |

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ДОВКІЛЛЯ

5.1 Вимоги охорони праці на основних стадіях виробництва біоетанолу

Виробництво біоетанолу з кукурудзи та її відходів із використанням целюлаз характеризується наявністю низки небезпечних та шкідливих факторів. Під час процесу утворюються токсичні, пожежонебезпечні й вибухонебезпечні речовини [67], тому необхідно суворо дотримуватися правил техніки безпеки, проводити інструктажі для персоналу, підтримувати технологічний режим і дотримуватись інструкцій .

На кожному етапі – від підготовки сировини до зберігання готового етанолу – слід впроваджувати спеціальні заходи захисту працівників від впливу небезпечних чинників.

5.1.1 Підготовка сировини (подрібнення та попередня обробка)

На стадії підготовки сировини здійснюється транспортування, сортування та подрібнення зерна кукурудзи чи лігноцелюлозних відходів (соломи стебел тощо). Основними небезпеками тут є висока запиленість та робота рухомого обладнання. Дрібнодисперсний пил рослинної сировини може створювати вибухонебезпечні концентрації в повітрі: якщо пил підвішений у певній концентрації, він здатний вибухати за наявності джерела займання. Навіть матеріали, що не горять у пиловидному стані вибухонебезпечні. Тому приміщення дроблення повинно оснащуватися пиловловлюючими системами та вентиляцією, що запобігають накопиченню пилу. Електрообладнання має бути у вибухозахищеному виконанні, усі металеві частини заземлені для зняття статичної електрики. Заборонено відкритий вогонь; персонал зобов'язаний використовувати антистатичне взуття без металевих елементів та іскробезпечний інструмент. Для захисту органів дихання від пилу працівники користуються респіраторами, а для запобігання травмам від рухомих частин –

| | | | | | | | |
|----------------|-------------|------------------------|---------------|-------------|---|-------------|----------------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | | |
| <i>Розроб.</i> | | <i>Некрасова Н.В.</i> | | | <i>Стадія</i> | <i>Арк.</i> | <i>Аркушів</i> |
| <i>Канс.</i> | | | | | | | 89 |
| <i>Керівн.</i> | | <i>Маринченко Л.В.</i> | | | <i>ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ДОВКІЛЛЯ</i> | | |
| <i>Затв.</i> | | | | | | | |
| | | | | | <i>КПІ ім. Ізгоря Сікорського ФБТ</i> | | |

захисними екранами на обладнанні та спеціальним одягом.

Попередня обробка сировини включає хімічне делігніфікування або гідротермальну обробку для руйнування структури целюлози. Для роботи з кислотами і лугами потрібно герметичне обладнання (реактори з антикорозійних матеріалів), місцеві витяжні вентиляції на вузлах дозування та змішування, а також засоби індивідуального захисту: кислотостійкі рукавички, фартухи, захисні окуляри або щитки, спецвзуття. Персонал повинен бути проінструктований щодо порядку приготування розчинів. У разі розливу кислоти передбачені нейтралізатори (вапняк, сода) та комплекти для аварійної хімічної ліквідації, а також аварійні душі та очні ванночки для негайного промивання уражених ділянок.

Важливим фактором є шум і вібрація від дробарок та млинів. Тривала дія шуму може зашкодити слуху, тому застосовуються шумозаглушувальні кожухи на обладнанні та видаються працівникам протишуми. Рівні шуму та вібрації не повинні перевищувати норм, визначених санітарними нормативами (ДСН 3.3.6.037-99 для шуму та вібрації). Параметри мікроклімату в зоні підготовки (температура, вологість) регулюються вентиляцією і теплоізоляцією, щоб уникнути перегрівання приміщення та забезпечити комфортні умови праці.

5.1.2 Ферментативний гідроліз

На стадії гідролізу целюлозовмісна сировина гідролізується до цукрів під дією целюлаз (ферментів). Ферментативний метод є більш безпечним з екологічної точки зору порівняно з хімічним кислотним гідролізом, оскільки не утворюються токсичні побічні продукти (наприклад, фурфурол чи гідроксиметилфурфурол, що виникають у разі кислотного гідролізу і є отруйними для дріжджів і довкілля). Однак робота з ферментами має свої особливості: ферментні препарати (целюлази, альфа-амілази і глюкоамілази) є порошкоподібними або висушеними біопрепаратами, що можуть утворювати пил. Вдихання ферментного пилу небезпечно – целюлаза + інші класифікується як респіраторний сенсibilізатор (категорія 1), здатна викликати алергічні або

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 65 |

астматичні симптоми у разі вдихання. Тому на ділянці приготування ферментного розчину та завантаження його в реактор повинна бути ефективна витяжна вентиляція, а працівники забезпечені респіраторами з протипиловими фільтрами. Також рекомендується використовувати захисні окуляри і рукавички, оскільки ферментні препарати можуть подразнювати шкіру та слизові.

Процес гідролізу зазвичай проходить за підвищеної температури (50–55 °C для дії целюлази і глюкоамілази) у реакторах. Такі реактори мають системи нагріву та перемішування, тому існує ризик термічних опіків від гарячих поверхонь і трубопроводів. Усі гарячі елементи обладнання повинні бути теплоізольовані або екрановані. Реактори працюють під надлишковим тиском (скажімо, при гідротермальній обробці перед ферментативним гідролізом), тому вони підпадають під категорію посудин, що працюють під тиском. Для них діють спеціальні Правила будови і безпечної експлуатації посудин, що працюють під тиском (НПАОП 0.00-1.59-87 та ін.). Це передбачає обов'язкову наявність справних манометрів, запобіжних клапанів, систем аварійного скидання тиску, а також регулярний технічний огляд і атестацію. Обслуговуючий персонал повинен мати допуск до роботи з посудинами під тиском, знати порядок дій при перевищенні тиску та аварійній зупинці.

5.1.3 Бродіння

На стадії бродіння отримані цукри зброджуються дріжджами до етанолу у бродильних апаратах. Цей етап проводиться за температури ~30°C, тож ризик термічного впливу невеликий; основна небезпека – виділення вуглекислого газу (CO₂) внаслідок життєдіяльності дріжджів. CO₂ не має ні запаху, ні кольору, важчий за повітря і може накопичуватися в нижніх зонах приміщень або ємностей. У великих бродильних цехах концентрація CO₂ може досягати небезпечних рівнів: вже при 0,5% об'ємних спостерігається шкідлива дія на організм, а перевищення 10% створює загрозу смертельного асфікційного ефекту. Тому бродильні відділення повинні мати примусову вентиляцію, особливо на рівні підлоги, для відведення вуглекислого газу. В критичних зонах

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 66 |

встановлюють газові датчики CO₂ з сигналізацією. Працівники, що обслуговують бродильні апарати, повинні бути поінформовані про небезпеку накопичення CO₂: заборонено спускатися всередину бродильних танків чи резервуарів без провітрювання і газового контролю, оскільки вже кілька відсотків CO₂ у повітрі спричиняють прискорене дихання, задишку, втрату свідомості. В разі необхідності ремонтних чи очисних робіт у ферментерах забезпечують вентиляцію, використання страховочного спорядження і подачу повітря.

Ще один фактор – наявність етилового спирту в бродильній масі (до ~12%). Пари етанолу виділяються над бродильною рідиною. Хоч його концентрація в процесі невисока, але при відкритті люків або перекачуванні браги можливий викид парів, які є легкозаймистими. Етанол має низьку температуру спалаху (~12 °C) і широкий діапазон вибухонебезпечних концентрацій у повітрі (від ~3,3% до 19% за об'ємом). Для мінімізації ризику все електроустаткування (двигуни мішалок, насоси) у зонах, де можливі пари етанолу, повинно відповідати вимогам вибухозахищеності (Ex-компоненти). Куріння і відкритий вогонь категорично заборонені. Працівники забезпечуються антистатичним одягом; всі металеві ємності та трубопроводи заземлені.

Також під час ферментації слід врахувати біологічний фактор: культура дріжджів не патогенна, проте можливе утворення цвілевих грибів чи інших мікроорганізмів у разі порушення санітарного режиму. Тому персонал повинен дотримуватися гігієнічних норм, використовувати за необхідності респіратори під час очищення ємностей, а для дезінфекції застосовувати дозволені антисептики з дотриманням правил їх безпечного використання (наприклад, паро- або хімічна стерилізація обладнання із провітрюванням перед роботою).

5.1.4 Дистиляція та очищення етанолу

Зброджену бражку переробляють методом дистиляції (ректифікації) для виділення етанолу. Бражна колона працює за високої температури кипіння спиртовмісної суміші (~78–100 °C). Внизу колони генерується водяна пара або

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 67 |

підігріта брага, тому обладнання містить зони підвищеної температури і тиску. Працівникам загрожують опіки від гарячих труб та апаратів, тому труби ізолюють, а доступ до гарячих зон обмежують. Під час роботи колони можливе підвищення тиску (через засмічення тарілок або теплообмінників); щоб уникнути руйнування апарата, встановлюються запобіжні клапани, передбачені аварійні відводи пари. Колона як посудина під тиском підлягає реєстрації та регулярним оглядам згідно з нормативами.

Найбільша небезпека на цій стадії – пожежо- та вибухонебезпека парів етанолу. В процесі ректифікації на верхніх тарілках і в конденсаторах утворюється концентрований етанол, пари якого в разі витoku можуть створити вибухову атмосферу. Етанол відноситься до легкозаймистих рідин з температурою спалаху близько 12 °С; його пари важчі за повітря і можуть накопичуватися в нижніх частинах обладнання, прямках під колоною. Для запобігання цьому передбачається безперервна вентиляція нижніх зон підколонного простору. Крім того, на багоректифікаційній установці встановлюють газоаналізатори на випадок витoku парів спирту – у разі досягнення концентрації 10–20% від нижньої межі вибуховості повинна спрацьовувати звукова і світлова сигналізація, а у разі перевищення – автоматично відключатися нагрів і подаватися інертний газ або пара для розбавлення концентрації. Обладнання виготовляють з матеріалів, що не іскрять при ударі; електроприлади – у вибухозахищеному виконанні. До очищення продукту входить також зневоднення (дегідратація) етанолу до паливного стандарту (більше 99% об.). Це здійснюється додатковою ректифікацією із застосуванням осушувальних агентів. Такі процеси часто проходять під тиском і при високій температурі, тому зберігаються аналогічні ризики – високий тиск, температура та легкозаймисті пари. Адсорбційні колони з молекулярними ситами повинні мати автоматичні системи регенерації і контролю, щоб уникнути перегріву та утворення іскор (розігріті адсорбенти у контакті зі спиртом можуть спричинити локальний перегрів). При використанні допоміжних органічних розчинників (наприклад, циклогексан для азеотропної дегідратації) додається

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 68 |

небезпека від цих речовин (токсичність, займистість), що потребує додаткових заходів – герметизації систем, контролю викидів та засобів пожежогасіння.

5.1.5 Зберігання та транспортування готового продукту

Готовий біоетанол зберігається в резервуарах або цистернах, які класифікуються як об'єкти підвищеної пожежної небезпеки через значний об'єм легкозаймистої рідини. Резервуари для етанолу обладнуються дихальними клапанами з вогнезатримуючими сітками (фламмресторами) – це унеможливорює спалах парів всередині ємності від зовнішнього джерела вогню. Навколо резервуарів передбачаються обвалування або піддони, здатні утримати весь об'єм рідини при аварійному розливі, щоб спирт не потрапив у ґрунт і водойми. У разі витоку етанол слід негайно розбавити водою чи спінити вогнегасним складом, оскільки утворена калюжа швидко випаровує пари і створює вибухонебезпечну хмару. Територія наливу-зливу етанолу (естакади) також має бути обладнана заземленням для автоцистерн, піддонами та піноутворювальними системами на випадок пожежі. Транспортування біоетанолу здійснюється згідно з правилами перевезення небезпечних вантажів (ADR – для автотранспорту). Цистерни маркуються відповідними знаками небезпеки (клас 3 – легкозаймисті рідини) і забезпечуються заземленням під час перекачування. Персонал, що виконує налив, використовує антистатичний одяг, діелектричні рукавички та захисні окуляри. Слід уникати потрапляння спирту на відкриту шкіру, оскільки він швидко всмоктується і може спричинити подразнення; важливо також виключити можливість випадкового випивання технічного (денатурованого) біоетанолу працівниками, для чого проводять інструктаж і додають до палива спеціальні домішки-денатуранти. На всіх етапах виробництва і зберігання біоетанолу велике значення має навчання та атестація персоналу. Працівники повинні не рідше раз на рік проходити навчання з охорони праці і пожежної безпеки із перевіркою знань. Нові співробітники допускаються до роботи тільки після вступного та робочого інструктажу, стажування і перевірки навичок безпечного виконання робіт.

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 69 |

5.1.6 Безпечне поводження з обладнанням під тиском та легкозаймистими рідинами

Процес виробництва біоетанолу включає використання обладнання, що працює під тиском (автоклави для гідролізу, парові котли, ректифікаційні колони, насоси тощо), а також великі об'єми легкозаймистих рідин (етанолу, розчинників). Безпечне поводження з такими об'єктами вимагає виконання нормативних вимог і впровадження інженерних систем захисту.

Посудини під тиском. Устаткування, що працює під тиском, повинно відповідати вимогам нормативних документів (в Україні – НПАОП 0.00-1.59-87 та новіші регламенти). Обов'язковими є: реєстрація посудин в органах нагляду; оснащення їх запобіжними пристроями (клапанами, мембранами) для скидання надлишкового тиску; наявність справних манометрів, показчиків рівня (для котлів) і автоматичних регуляторів. Перед пуском обладнання проводиться опресування та перевірка на герметичність. Персонал повинен проходити спеціальну підготовку і мати відповідні посвідчення для обслуговування котлів, колон, компресорів. Регламентні роботи (огляди, технічне обслуговування) виконуються згідно з графіком і тільки після повної зупинки та скидання тиску. В разі ремонту апарат має бути відключений, тиск скинутий до атмосферного, внутрішні середовища інертовані або видалені. Дотримання цих заходів запобігає раптовому викиду пари чи рідини під тиском, що може призвести до вибуху або травм.

Обладнання з легкозаймистими рідинами. Всі апарати й трубопроводи, де знаходяться легкозаймісті рідини (ЛЗР) або їх пари, повинні бути герметичними та обладнаними контрольно-вимірювальними приладами для виявлення протікань. Для них розробляються паспорти безпеки, де зазначаються класи вибухонебезпечних зон згідно з ДСТУ EN 60079 (ATEX). Залежно від концентрації парів етанолу у повітрі, виробничі приміщення можуть бути віднесені до вибухонебезпечних зон класу 1 (якщо вибухонебезпечна суміш може утворюватись під час нормальної роботи) або класу 2 (лише при аварії). У таких зонах все електрообладнання – у вибухозахищеному виконанні (з

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 70 |

маркуванням рівня захисту не нижче, ніж необхідно для даного класу). Слід виключити джерела запалювання: іскри від електрообладнання, розряди статичної електрики, гарячі поверхні вище температури самозаймання етанолу (~400 °С). Для відведення статичних зарядів усі частини, що контактують з рідиною, заземлюються; швидкість потоку рідини у трубах обмежується, щоб зменшити тертя і зарядження. Налив і злив ЛЗР проводиться по замкненій системі або з використанням заземлених гнучких рукавів, які з'єднують кузов цистерни із резервуаром. Перед початком наливу обов'язково з'єднання корпусу автоцистерни із заземлюючою шиною, що унеможливило іскріння через різницю потенціалів. Контроль і обмеження доступу. Приміщення з обладнанням під тиском або з ЛЗР мають бути забезпечені приладами контролю параметрів – датчиками тиску, температури, концентрації парів, які інтегровані в систему сигналізації та автоматичного захисту. При відхиленні від норм (перегрів, перевищення тиску, загазованість) спрацьовує сигнал попередження, а при досягненні гранично допустимих значень – аварійне відключення нагрівачів, перекриття подачі реагентів, увімкнення аварійної вентиляції. Доступ персоналу до потенційно небезпечних зон контролюється: біля котлів, колон та резервуарів мають бути огороження, попереджувальні знаки. Особи, що не мають відношення до процесу, не повинні перебувати в зоні виробництва. Для виконання вогневих чи ремонтних робіт у вибухо- та пожежонебезпечних зонах запроваджена система нарядів-допусків – роботи проводяться тільки за письмовим дозволом з переліком заходів безпеки (очистка та провітрювання апарату, контроль середовища на відсутність парів етанолу, чергування пожежного поста тощо).

5.2 Системи вентиляції, евакуації та пожежної безпеки

5.2.1 Вентиляція

Справна вентиляційна система – один з ключових засобів підтримання безпечних умов. На підприємствах біоетанолу застосовують поєднання загальнообмінної та місцевої вентиляції відповідно до ДБН В.2.5-67:2013 [68].

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 71 |

Загальнообмінна вентиляція забезпечує багаторазовий повітрообмін у приміщеннях, особливо в зонах бродіння та ректифікації, щоб розсіювати виділені пари етанолу і CO₂ і утримувати їх концентрації значно нижче вибухонебезпечних та гранично допустимих рівнів. Місцеві відсмоктувачі встановлюються над точками виділення шкідливих речовин: наприклад, над дозаторами кислот у стадії гідролізу, над точками завантаження ферментів, над апаратами розварювання сировини. Для парів етилового спирту, які важчі за повітря, особливо ефективною є підпідлогова вентиляція або відсмоктування на рівні підлоги – це запобігає накопиченню парів у приямках, каналах. Вентиляційне обладнання у вибухонебезпечних зонах використовують вибухозахищене (вентилятори з лопатками, що не дають іскри, електродвигуни поза потоком повітря або з вибухозахистом). Перевірка ефективності вентиляції проводиться регулярно шляхом інструментального контролю повітря робочої зони на вміст небезпечних речовин. Концентрації парів етанолу, CO₂, пилу, хімічних реагентів не повинні перевищувати гранично допустимих концентрацій (ГДК), встановлених нормативами (наприклад, для етанолу в повітрі робочої зони близько 1900 мг/м³). Якщо загальнообмінна вентиляція не забезпечує дотримання ГДК, необхідно збільшити її продуктивність або встановити додаткові місцеві витяжки.

5.2.2 Система евакуації

Планування приміщень заводу повинно передбачати шляхи евакуації на випадок пожежі чи аварії. Евакуаційні виходи (не менше двох в кожній виробничій зоні) мають бути забезпечені світловими покажчиками «Вихід» і постійно вільними від заставлення. Двері на шляхах виходу відчиняються у напрямку виходу назовні. Персонал періодично навчається діям при евакуації, проводяться тренувальні навчання. У виробничих приміщеннях встановлюється система оповіщення – звукова і світлова сигналізація, яка автоматично вмикається при спрацюванні пожежної або газової сигналізації. Для випадків розливу токсичних хімікатів або викиду пари передбачені локальні укриття або

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 72 |

збір персоналу в безпечній зоні з подальшою евакуацією на свіже повітря.

5.2.3 Пожежна безпека

Пожежна небезпека на підприємстві біоетанолу пов'язана в основному з легкозаймистими рідинами (етанолом) та горючими матеріалами (органічною сировиною, відходами). Приміщення і установки за вибухопожежною небезпекою відносяться до категорій А або Б (залежно від температури спалаху і кількості речовин). Будівлі обладнуються автоматичною пожежною сигналізацією, системами пожежогасіння та блискавкозахистом відповідно до ДСТУ EN 13501-2:2015 [69]. У зонах зберігання і використання етанолу доцільно застосування систем спринклерного або пінного пожежогасіння: при спрацюванні датчиків пожежі установка автоматично зрошує зону водою або піною. Особливо ефективним для спиртових пожеж є повітряно-механічна піна з використанням піноутворювача, стійкого до спиртів (алкоголь-резистентного). Такою піною обладнані стаціонарні лафети, спрямовані на резервуари етанолу, та переносні генератори, що можуть застосовуватися пожежною командою. На об'єкті розробляється план локалізації і ліквідації аварійних ситуацій (ПЛАС), який включає сценарії пожеж і вибухів, розливу хімікатів, та визначає заходи і відповідальних осіб для кожного сценарію. Пожежні щити обладнуються в легкодоступних місцях і містять вогнегасники (вуглекислотні та порошкові – для початкового гасіння загорянь електрообладнання чи розлитого спирту), ящики з піском, азбестові покривала, ломи, сокири, рукави та інше приладдя. Первинні засоби пожежогасіння розраховуються згідно з нормами та регулярно перевіряються. Персонал навчається користуванню вогнегасниками. На території діє суворий протипожежний режим: визначені місця для куріння поза виробничими будівлями, обладнані іскрогасниками двигуни техніки, заземлення металоконструкцій. Категорично забороняється зберігати горючі матеріали поблизу джерел тепла або в вибухонебезпечних зонах. Усі працівники мають бути обізнані з планом евакуації та місцями збору. В нічний час чи у скороченому штаті обов'язки чергового пожежного поста покладаються на

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 73 |

відповідальних осіб, які у разі спрацювання сигналізації або виявлення ознак пожежі зобов'язані негайно повідомити пожежну охорону та організувати первинне гасіння і евакуацію.

5.3 Екологічні аспекти процесу виробництва

Виробництво біоетанолу другого покоління (з відходів кукурудзи та іншої біомаси) має важливе екологічне значення, оскільки дозволяє утилізувати аграрні залишки і зменшити залежність від харчової сировини. Однак сам технологічний процес може впливати на довкілля різними факторами – утворенням рідких і твердих залишків, споживанням води та енергії, викидами в атмосферу. Розглянемо основні екологічні аспекти та способи їх контролю.

5.3.1 Утворення відходів і їх використання.

Основним побічним продуктом біоетанольного заводу є післяспиртова барда – рідкий залишок після відгонки спирту з бражки. Барда складається з води, нерозкладених органічних речовин (білків, недоброджених вуглеводів, лігніну), мінеральних компонентів дріжджів. Вона має високу температуру та кислу або нейтральну реакцію, високу біохімічну потребу в кисні (БПК), що при скиданні у водойми може викликати їх евтрофікацію та загибель риби. Тому пряма утилізація барди у довкілля заборонена. Натомість барду можна ефективно використовувати або переробляти. У традиційних зернових спиртзаводах тверді фракції барди висушують, отримуючи DDGS (сухі зернові відходи з розчинними речовинами) – цінний корм для тварин, багатий білком. У випадку лігноцеллюлозної сировини тверді залишки містять багато лігніну і клітковини; їх можна відфільтрувати. Твердий залишок після ферментації може використовуватися як тверде біопаливо (брикетоване чи гранульоване паливо, або спалюватися прямо у котлах для отримання пари і електроенергії). Це дозволяє частково покрити енергопотреби заводу і зменшує кількість відходів, що потребують утилізації. За даними досліджень, технологія спільної переробки крохмалевмісної та целюлозовмісної сировини є ресурсозберігаючою, оскільки пропонується замінити технологічну воду на рідкі залишки процесу – декантат і

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 74 |

барду – при приготуванні нових порцій сировини. Таким чином, повторне використання барди як водного середовища для наступних циклів ферментації вирішує одразу дві задачі: утилізацію відходів виробництва біоетанолу та зменшення споживання свіжої води. Запропонована технологія, за висновками науковців, дозволяє повною мірою утилізувати відходи біоетанольного виробництва без перевищення встановлених нормативів впливу на довкілля. Якщо повторне використання барди неможливе в повному обсязі, застосовують очисні споруди. Спочатку барду розділяють на тверду і рідку фази (декантація, фільтрація, пресування). Тверду фазу (вологий зерновий залишок або лігнін) можна компостувати з отриманням добрив чи підстилки для тварин, або спалювати. Рідка фаза все одно містить органіку, тому її очищують: часто використовують біогазові установки (метантенки), де анаеробні бактерії переробляють залишки барди в біогаз (метан + CO₂). Біогазом можна опалювати котли чи генерувати електрику, а очищена післябродова вода після доочистки може бути скинута або рециклована. Такий підхід замкнутого циклу значно зменшує негативний вплив на воду і ґрунт. Окрім барди, відходами можуть бути відпрацьовані реагенти (наприклад, осаді нейтралізації після хімічного гідролізу), шлами від очищення стічних вод, використані фільтрувальні матеріали. Вони, як правило, відносяться до промислових відходів 3–4 класу небезпеки. Їх збирають, тимчасово зберігають на спеціальних майданчиках із захистом від протікань, і передають на утилізацію. Кислі або лужні стічні води від миття обладнання підлягають нейтралізації перед випуском. Категорично заборонено скидання концентрованих стоків у каналізацію без попереднього очищення – це контролюється місцевими екологічними інспекціями.

5.3.2 Викиди в атмосферу

Біоетанольне виробництво має наступні потенційні джерела викидів в повітря:

- пари етанолу та інших летких органічних сполук (альдегіди, сивушні масла) із бродильних ємностей, ректифікаційної колони, резервуарів

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 75 |

зберігання;

- діоксид вуглецю (CO₂) від бродіння;

продукти згоряння палива у парових котлах або ТЕЦ (якщо використовується власна котельня на природному газі, біогазі чи твердому паливі);

- пил від сухої сировини та допоміжних операцій (зерновий пил, пил від вапна чи інших хімічних матеріалів).

Викиди парів етанолу та органіки підлягають контролю, оскільки етанол належить до летких органічних сполук, що спричиняють фотохімічне забруднення повітря і впливають на здоров'я людини при вдиханні. Для зменшення емісії спиртових парів технологічне обладнання роблять максимально герметичним: бродильні апарати оснащуються гідрозатворами або конденсаторами на витяжних трубах, ректифікаційні колони – холодильниками, що сконденсовують пари. Вентиляційні викиди з потенційним вмістом етанолу можна пропускати через біофільтри – спеціальні споруди, де повітря очищується шляхом біологічного окиснення забрудників мікроорганізмами. Біофільтри ефективні для видалення запахів і залишкових органічних домішок з повітря, що виходить із бродильних відділень чи відділення барди. В ряді випадків застосовують адсорбційні фільтри з активованим вугіллям для уловлювання парів етанолу з витяжного повітря; насичене вугілля потім регенерують, повертаючи спирт у процес. Така утилізація парів не лише охороняє атмосферу, а й підвищує вихід продукції. CO₂, що виділяється під час ферментації, зазвичай випускається в атмосферу – хоча він є парниковим газом, його утворення вважається вуглецево-нейтральним, адже походить з біомаси. Деякі заводи здійснюють збір та очищення CO₂ для комерційного використання (в харчовій промисловості або для виробництва сухого льоду), що зменшує прями викиди. Викиди від енергетичних установок (котелень) включають чадний газ (CO), оксиди азоту (NO_x), діоксид сірки (SO₂ – якщо спалюють сірковмісне паливо), тверді частки (сажа, зола). Для контролю цих викидів на димоходах встановлюють циклонні та рукавні фільтри (для пилу), економайзери та

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 76 |

пальники з низьким утворенням NO_x, застосовують очищене паливо. Якщо спалюється біогаз чи біомаса, викиди CO₂ не враховуються в загальний баланс парникових газів, що є екологічною перевагою біоетанольної установки. Проте все одно необхідно дотримуватися гранично допустимих викидів забруднюючих речовин згідно з дозволом: підприємство здійснює інструментальні виміри та звітує про обсяги викидів щорічно.

5.3.3 Споживання води і очищення стічних вод

Процес біоетанолу потребує значної кількості води – для приготування суслу, охолодження, промивки обладнання. Необхідно впроваджувати заходи водозбереження: повторне використання води в циклах охолодження (градирні, рекуперація тепла), повернення конденсату від парових систем у котел, максимальне використання барди замість свіжої води для приготування нових замісів сировини. Це не лише економить ресурс, а й зменшує обсяг стічних вод. Стік може утворюватися при митті обладнання (містить залишки органіки, миючі та дезінфікуючі засоби), при очищенні газів (скрубєрні води) тощо. Всі стічні води піддаються локальному очищенню: механічному (відділення твердих залишків), хімічному (нейтралізація, коагуляція) та біологічному. На більшості біоетанольних заводів передбачені очисні споруди біологічної дії (аеротенки, біофільтри для стічних вод), де мікроорганізми окислюють розчинену органіку. Після очищення стічні води повинні відповідати нормативам, визначеним ДСанПіН для скидання у водойми рибогосподарського призначення або в міську каналізацію (зокрема, БПК, ХПК, суспендовані речовини, азот, фосфор та інші показники). Підприємство здійснює моніторинг якості стоків і має не перевищувати лімітів скиду, прописаних у дозволі на спеціальне водокористування.

5.3.4 Вплив на ґрунти і поводження з ґрунтовими ресурсами

Будівництво та експлуатація біоетанольного виробництва не повинні забруднювати ґрунти. Для цього усі потенційно небезпечні речовини зберігаються на майданчиках із твердим покриттям і хімстойким піддоном

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 77 |

(кислоти – у кислотостійких приямках, паливо – в резервуарах з обвалуванням). Регулярно контролюється стан ґрунту на межі санітарно-захисної зони – відбираються проби на вміст нафтопродуктів, важких металів, рН. У разі виявлення забруднення здійснюються рекультиваційні заходи. Використання кукурудзяних відходів на біоетанол має і позитивний екологічний ефект для ґрунтів, адже зменшує практику спалювання стерні на полях (поширену раніше, що призводило до деградації ґрунту і викидів в атмосферу). Натомість ці відходи використовуються корисно, а після ферментації мінеральні компоненти можуть повертатися у ґрунт з органічними добривами. Загалом, комплексний підхід до екологічної безпеки – ключова вимога сучасного біопаливного виробництва. Технології другого покоління, що базуються на використанні нехарчових залишків рослин, вирішують актуальну екологічну проблему утилізації аграрних відходів. Водночас важливо, щоб сам процес відповідав всім нормативним показникам екологічної безпеки – мінімізував вплив на повітря, воду і земельні ресурси.

5.4 Технічні рішення для мінімізації впливу на довкілля

У проєктуванні і експлуатації біоетанольних заводів передбачені спеціальні технічні та організаційні рішення, спрямовані на зменшення екологічного навантаження та раціональне використання ресурсів.

5.4.1 Повторне використання води і тепла

Застосовуються замкнуті цикли охолодження з градирнями або сухими охолоджувачами, щоб не скидати теплу воду у довкілля. Конденсаційна вода після дистиляції повертається в цикл. Тепло відпрацьованої пари рекуперується: наприклад, використовують тепло браги, що виходить із колони, для підігріву свіжого сусла через теплообмінники (система утилізації низькопотенційного тепла). Це підвищує енергоефективність і знижує споживання пари від котла. Як вже зазначалося, рідкі потоки (декантат барди) повторно вводяться замість чистої води на стадії приготування замісів – економиться вода і одночасно

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 78 |

утилізується органіка.

5.4.2 Енергозбереження та використання відновлюваної енергії

Біоетанольний завод може бути інтегрований з когенераційною установкою – спалювання побічних продуктів (суха барда, біогаз) у когенераційному блоці дозволяє одночасно виробляти електроенергію і тепло (пар, гарячу воду) для власних потреб. Це знижує залежність від зовнішніх джерел енергії та підвищує загальну ефективність паливного циклу. Використання побічних продуктів як палива також зменшує кількість відходів. За достатнього виробництва біогазу можливо покрити значну частину енергопотреб підприємства, а надлишок електроенергії віддавати в мережу. Крім того, встановлення енергоощадного обладнання (частотних перетворювачів на двигунах, світлодіодного освітлення, добре ізольованих ємностей) та оптимізація режимів роботи допомагають скоротити витрати електрики і тепла.

5.4.7 Очищення викидів і стоків перед випуском у довкілля

На трубах вентиляції встановлюють фільтри та скрубери для очистки повітря. Наприклад, щоб усунути запахи і VOC (леткі органічні речовини) з бродильного відділення, повітря пропускають через скрубер із розчином (або біофільтр), де адсорбуються спиртові пари. В котельні на біомасі можуть встановлюватися електрофільтри або тканинні фільтри, що вловлюють золу і сажу з димових газів, доводячи викиди твердих частинок до нормативних рівнів. Стічні води після біологічної очистки можуть додатково проходити через ультрафільтрацію або зворотний осмос – це дає змогу повторно використовувати воду технічної якості, наприклад, для промивання або в системах охолодження, тим самим зменшуючи водозабір і скиди. На випуску очищених вод встановлюються прилади моніторингу (рН-метри, датчики вмісту органіки), що автоматично блокують випуск при відхиленні параметрів.

5.4.8 Біотехнологічні методи утилізації відходів

Окрім згаданого анаеробного зброджування барди у метантенках,

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 79 |

упроваджуються й інші біотехнології. Наприклад, залишкову органіку стічних вод можна доочищувати у ставках-накопичувачах із водними рослинами (фітоочищення) або у біологічних ставках з аерацією. Тверді органічні відходи (фільтр-пресний твердий залишок) можна компостувати із додаванням специфічних мікроорганізмів, отримуючи за кілька місяців безпечний компост для полів. Такі підходи знижують потребу у вивезенні відходів на полігони.

5.4.9 Моніторинг та автоматизація

Сучасні технології дозволяють в режимі реального часу відстежувати екологічні параметри – концентрацію викидів, показники стічних вод, стан ґрунтів – і оперативно реагувати. Автоматизовані системи регулюють подачу реагентів для нейтралізації, увімкнення резервного обладнання для очищення тощо. Це мінімізує людський фактор і забезпечує стабільну роботу очисних комплексів.

5.4.10 Рациональне землекористування та озеленення

Навколо підприємства створюється санітарно-захисна зона, висаджуються дерева і зелені насадження, які служать буфером для пилу та шуму, покращують мікроклімат. Підприємство здійснює моніторинг стану довкілля у цій зоні та не допускає проживання населення ближче визначеної відстані. Озеленення також виконує естетичну функцію та підвищує екологічну привабливість виробництва.

| | | | | | | |
|------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | 80 |

ВИСНОВКИ

У процесі виконання бакалаврського дипломного проєкту на тему «Технологія біоетанолу із застосуванням целюлаз» було досягнуто поставлену мету – розроблено інженерно обґрунтовану технологічну схему виробництва біоетанолу шляхом ферментативного перетворення зернової та целюлозовмісної сировини з використанням ферментів целюлазного комплексу.

У відповідності до завдань проєкту:

1. Проведено аналіз літературних джерел щодо сировини та методів переробки.

Опрацьовано сучасні наукові публікації та технологічні напрацювання щодо використання зерна кукурудзи та її стебел як основної та допоміжної сировини для виробництва біоетанолу. Обґрунтовано доцільність поєднання крохмалевмісної та целюлозовмісної фракцій у єдиному виробничому процесі для підвищення ефективності та зниження витрат. Розглянуто вплив попередньої обробки лігноцелюлозної сировини на ефективність ферментативного гідролізу.

2. Проаналізовано біохімічні основи процесів та описано дію целюлаз.

Встановлено, що до складу целюлаз входять ендоглюканази, екзоглюканази та β -глюкозидази, дія яких забезпечує повноцінний гідроліз целюлозної фракції до глюкози, придатної до подальшого зброджування дріжджами *Saccharomyces cerevisiae*. Оцінено оптимальні параметри гідролізу (рН, температура, тривалість), які закладено в технологічну схему.

3. Описано технологію виробництва біоетанолу із застосуванням целюлаз.

Розроблено деталізовану технологічну та апаратурну схеми, які

| | | | | | | | | |
|----------------|-------------|------------------------|---------------|-------------|--------------------------|---------------|-------------|--|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | <i>Стадія</i> | <i>Арк.</i> | <i>Аркушів</i> |
| <i>Розроб.</i> | | <i>Некрасова Н.В.</i> | | | <i>ВИСНОВКИ</i> | | | <i>89</i> |
| <i>Конс.</i> | | | | | | | | |
| <i>Керівн.</i> | | <i>Маринченко Л.В.</i> | | | | | | |
| <i>Затв.</i> | | | | | | | | <i>КПІ ім. Ігоря Сікорського ФБТ</i> |

4. включають: підготовку сировини, її подрібнення, термообробку, ферментативний гідроліз, приготування поживного середовища, спиртове бродіння та відділення готового продукту. У схемах передбачено змішування крохмалевмісної та целюлозовмісної сировини, повторне використання фільтрату барди, а також інтеграція допоміжних потоків для зменшення споживання води.

5. Виконано технічне обґрунтування та розрахунки.

Проведено конструктивний та тепловий розрахунок бродильного апарата циліндрично-вертикального типу з урахуванням об'ємного навантаження, продуктивності виробництва, температурного режиму та гідродинамічних характеристик. Параметри апарата відповідають умовам сучасного виробництва біоетанолу із змішаних джерел сировини.

6. Розроблено заходи з охорони праці та захисту довкілля.

Визначено потенційні шкідливі фактори виробництва: контакт із хімічними реагентами, вибухонебезпечність спиртових парів, робота з обладнанням під тиском. Запропоновано інженерні рішення щодо безпечної експлуатації об'єктів, систем вентиляції, евакуації, захисту від пожежі. У сфері екології – передбачено повторне використання відходів, очищення стічних вод та мінімізацію викидів.

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 82 |

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Шапошников О. І., Литвиненко Ю. О. Біоенергетика: сучасні підходи до використання целюлозовмісної сировини. – К.: Наукова думка, 2021. – 384 с.
2. Волков І. П. Основи біотехнології рослинної сировини. – Львів: ЛНУ, 2019. – 246 с.
3. Clark J.H., Deswarte F.E.I. Introduction to Chemicals from Biomass. – Wiley, 2015. – 392 p.
4. Shevchenko A. M., Dudka I. M. Perspectives of Non-Food Grains in Bioethanol Production // Bioenergy Research Journal. – 2020. – № 12(3). – С. 88–101.
5. Sun Y., Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review // Bioresource Technology. – 2002. – Vol. 83. – P. 1–11.
6. . О. І. Каратеєва, О. А. Коваль, В. І. Гроза: Технологія переробки побутових відходів та відходів сільського господарства – Миколаїв, 2018. – 44 с.
7. Wyman C. E. Handbook on Bioethanol: Production and Utilization. – Taylor & Francis, 1996. – 424 p.
8. Kamm B., Gruber P. R., Kamm M. Biorefineries – Industrial Processes and Products. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – Vol. 1. – 468 p.
9. Lynd L.R., Weimer P.J., van Zyl W.H., Pretorius I.S. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. – Microbiology and Molecular Biology Reviews. – 2002. – Vol. 66(3). – P. 506–577.
10. Himmel M.E., Ding S.Y., Johnson D.K. et al. Biomass Recalcitrance: Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production. – Science. – 2007. – Vol. 315(5813). – P. 804–807.
11. Galbe M., Zacchi G. A review of the production of ethanol from softwood. – Applied Microbiology and Biotechnology. – 2002. – Vol. 59. – P. 618–628.
12. IEA Bioenergy Task 39. Bioethanol from Lignocellulosic Biomass. Status and Innovation. – International Energy Agency, 2023. – [Електронний ресурс]. –

| | | | | | | | |
|----------------|------------------------|-----------------|---------------|-------------|--|-------------|----------------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | | |
| <i>Розроб.</i> | <i>Некрасова Н.В.</i> | | | | <i>Стадія</i> | <i>Арк.</i> | <i>Аркушів</i> |
| <i>Канс.</i> | | | | | | | 89 |
| <i>Керівн.</i> | <i>Маринченко Л.В.</i> | | | | СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ КПІ ім. Ігоря Сікорського ФБТ | | |
| <i>Затв.</i> | | | | | | | |

Режим доступу: <https://www.ieabioenergy.com>

13. Скиба М. І., Наконечна Т. І. Альтернативні джерела біоенергії: перспективи використання зерна. – К.: Агропромвидав, 2020. – 256 с.

14. ДСТУ 3768:2019. Пшениця. Технічні умови. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=93673

15. Камінська В. І., Литвиненко Ю. О. Біохімія агропромислових відходів. – Харків: УААН, 2021. – 308 с.

16. Lynd L.R., van Zyl W.H., McBride J.E., Laser M. Opportunities and challenges in the conversion of lignocellulose to ethanol. – *Biotechnology Progress*. – 2005. – Vol. 21(4). – P. 777–782.

17. Izydorczyk M.S., Dexter J.E. Barley β -glucans and arabinoxylans: molecular structure, physicochemical properties, and uses in food production. – *Journal of Cereal Science*. – 2008. – Vol. 48. – P. 113–121.

18. Singh V., Johnston D. B. Comparison of conventional and granular starch hydrolyzing enzyme technology for fuel ethanol production. – *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2005. – Vol. 121. – P. 405–416.

19. Nagy V., Tóth Á., Barta Z. Utilization of Fusarium-contaminated maize for ethanol production by enzymatic liquefaction and fermentation. – *Renewable Energy*. – 2021. – Vol. 169. – P. 1172–1180.

20. Чернишов С. В., Вітковський Ю. М. Біомаса в енергетиці України: ресурсний потенціал та напрямки використання. – К.: ІЕЕ НАН України, 2020. – 184 с.

21. Lora E.S., Andrade R.V. Biomass as Energy Source in Brazil. – *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2009. – Vol. 13(4). – P. 777–788.

22. Jung H., Agblevor F., Dawson-Andoh B. Chemical composition and response to acid hydrolysis of different wood species. – *Biomass and Bioenergy*. – 2021. – Vol. 148. – 106018.

23. Sluiter A., Hames B., Ruiz R. et al. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. – National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2020. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.nrel.gov>

| | | | | | | |
|------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| | | | | | | 84 |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | |

24. Міністерство аграрної політики України. Аналітична записка щодо використання аграрних відходів. – Київ: Мінагро, 2023. – 14 с. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/02/Monitoring-Green-Paper_15_02_2022.pdf

25. Bura R., Chandra R., Saddler J.N. Influence of Xylan on the Enzymatic Hydrolysis of Steam-Pre-treated Softwood Substrates. – Enzyme and Microbial Technology. – 2009. – Vol. 43(2). – P. 170–176.

26. Mosier N., Wyman C., Dale B., et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. – Bioresource Technology. – 2005. – Vol. 96. – P. 673–686.

27. Almeida J.R., Modig T., Petersson A., et al. Increased tolerance and conversion of inhibitors in lignocellulosic hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae*. – Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2007. – Vol. 82. – P. 340–349.

28. Singh J., Panesar B.S. Energy potential through agricultural biomass using geographical information system. – Energy Sources. – 2018. – Vol. 40(9). – P. 1122–1132.

29. Klein-Marcuschamer D., Oleskiewicz-Popiel P., Simmons B.A., Blanch H.W. The challenge of enzyme cost in the production of lignocellulosic biofuels. – Biotechnology and Bioengineering. – 2012. – Vol. 109. – P. 1083–1087.

30. European Environment Agency. Biofuels for transport: from field to tank. – EEA Report №3/2013. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.eea.europa.eu>

31. Lal R. Crop residues as soil amendments and feedstock for bioethanol production. – Waste Management. – 2008. – Vol. 28(4). – P. 747–758.

32. International Energy Agency. Advanced Biofuels – Potential for Cost Reduction. – IEA Bioenergy, Task 39. – 2021. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.ieabioenergy.com>

33. Wilson D. B. Cellulases and biofuels. – Current Opinion in Biotechnology. – 2009. – Vol. 20. – P. 295–299.

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 85 |

34. Lynd L.R., Weimer P.J., van Zyl W.H., Pretorius I.S. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. – Microbiology and Molecular Biology Reviews. – 2002. – Vol. 66. – P. 506–577.

35. Bhat M. K., Bhat S. Cellulose degrading enzymes and their potential industrial applications. – Biotechnology Advances. – 1997. – Vol. 15(3–4). – P. 583–620.

36. Singhania R. R., Sukumaran R. K., Patel A. K., et al. Advancement and comparative profiles in the production technologies using solid-state and submerged fermentation for microbial cellulases. – Enzyme Research. – 2010. – Article ID 545837.

37. Payne C. M., Knott B. C., Mayes H. B., et al. Fungal cellulases. – Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 115(3). – P. 1308–1448.

38. Zhang Y. H. P., Himmel M. E., Mielenz J. R. Outlook for cellulase improvement: screening and selection strategies. – Biotechnology Advances. – 2006. – Vol. 24. – P. 452–481.

39. Kubicek C. P., Mikus M., Schuster A., Schmoll M., Seiboth B. Metabolic engineering strategies for improved cellulase production by *Hypocrea jecorina*. – Biotechnology for Biofuels. – 2009. – Vol. 2. – Article 19.

40. Bailey M. J., Biely P., Poutanen K. Interlaboratory testing of methods for assay of xylanase activity. – Journal of Biotechnology. – 1992. – Vol. 23(3). – P. 257–270.

41. van den Brink J., de Vries R. P. Fungal enzyme sets for plant polysaccharide degradation. – Applied Microbiology and Biotechnology. – 2011. – Vol. 91(6). – P. 1477–1492.

42. Novozymes Technical Bulletin: Cellic® CTec2 and HTec2. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.novozymes.com>

43. Percival Zhang Y. H., Himmel M. E. Outlook for cellulase improvement: screening and selection strategies. – Biotechnology Advances. – 2006. – Vol. 24(5). – P. 452–481.

44. Klein-Marcuschamer D., Simmons B. A., Blanch H. W. Techno-economic

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 86 |

analysis of a lignocellulosic ethanol biorefinery with onsite enzyme production. – Biofuel Bioproducts and Biorefining. – 2011. – Vol. 5(5). – P. 562–569.

45. Jönsson L. J., Alriksson B., Nilvebrant N.-O. Bioconversion of lignocellulose: inhibitors and detoxification. – Biotechnology for Biofuels. – 2013. – Vol. 6. – P. 1–10.

46. Tasse L., Bercovici J., Pizzut-Serin S., et al. Functional metagenomics to mine the human gut microbiome for dietary fiber catabolic enzymes. – Genome Research. – 2010. – Vol. 20(11). – P. 1605–1612.

47. Zhao X., Zhang L., Liu D. Biomass recalcitrance. Part II: Fundamentals of different pre-treatments to increase the enzymatic digestibility of lignocellulose. – Biofuels, Bioproducts and Biorefining. – 2012. – Vol. 6(5). – P. 561–579.

48. Humbird D., Davis R., Tao L., et al. Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. – National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2011. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.nrel.gov>

49. Taherzadeh M. J., Karimi K. Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. – BioResources. – 2007. – Vol. 2(4). – P. 707–738.

50. Lynd L.R., van Zyl W.H., McBride J.E. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update. – Current Opinion in Biotechnology. – 2005. – Vol. 16. – P. 577–583.

51. Chen H., Liu Y., Wang H., et al. Integration of cellulase and amylase for one-pot hydrolysis of mixed biomass. – Journal of Renewable Energy. – 2020. – Vol. 152. – P. 815–823.

52. Yang B., Wyman C. E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. – Biofuels, Bioproducts and Biorefining. – 2008. – Vol. 2. – P. 26–40.

53. Alvira P., Tomás-Pejó E., Ballesteros M., Negro M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis. – Bioresource Technology. – 2010. – Vol. 101(13). – P. 4851–4861.

54. Ghose T. K. Measurement of cellulase activities. – Pure and Applied

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 87 |

Chemistry. – 1987. – Vol. 59(2). – P. 257–268.

55. U.S. Department of Energy, Bioenergy Technologies Office. 2016 Billion-Ton Report. – Washington, D.C., 2016. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/2016-billion-ton-report>

56. Zhang Y. H. P., Lynd L. R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. – *Biotechnology and Bioengineering*. – 2004. – Vol. 88(7). – P. 797–824.

57. Brás J. L. A., Cartaxo S. J. M., Lima M. A., et al. Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass and its conversion to ethanol: a review. – *Environmental Chemistry Letters*. – 2020. – Vol. 18. – P. 851–869.

58. Linde M., Galbe M., Zacchi G. Process engineering and cost model for bioethanol production from softwood. – *Bioresource Technology*. – 2007. – Vol. 99(3). – P. 394–404.

59. International Energy Agency. Advanced Biofuels – Gaining Ground. – IEA Bioenergy Report, 2021. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.ieabioenergy.com>

60. Kim S., Dale B.E. Ethanol yields from different biomass resources. *Biomass and Bioenergy*. 2004. Vol. 26. P. 361–375.

62. Menon V., Rao M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012. Vol. 38. P. 522–550.

63. Alvira P., Tomás-Pejó E., Ballesteros M., Negro M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. P. 4851–4861.

64. International Renewable Energy Agency (IRENA). Biofuels for Transport: Technology Brief. – Abu Dhabi, 2016.

65. Олійнічук, С. Т., Данілова, К. О., & Коваль, О. О. (2019). Ферментативний гідроліз крохмале- і целюлозовмісної сировини до зброджуваних цукрів у виробництві біоетанолу. *Продовольчі ресурси*, №13, с. 121–129. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу:

| | | | | | | |
|-----|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| Зм. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | | 88 |

<https://doi.org/10.31073/foodresources2019-13-12>

66. Lallemand Biofuels & Distilled Spirits – Thermosacc® DRY Technical Data Sheet, 2020– [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://www.lbds.com/wp-content/uploads/2012/12/LBDS_Data-Sheet_Thermosacc-DRY_V1.12042019.pdf

67. ДСТУ EN 689:2019 «Визначення експозиції хімічних речовин через інгаляцію та порівняння з граничними значеннями».

68. ДБН В.2.5-67:2013 «Опалення, вентиляція та кондиціонування»

69. ДСТУ EN 13501-2:2015 «Класифікація реакції на вогонь будівельних конструкцій»

| | | | | | | |
|------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|--------------------------|------|
| | | | | | <i>ДП ББ12.19.000 ПЗ</i> | Арк. |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | 89 |