

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ЛИГНИНЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

*М.А. Киркор, Е.А. Цед, С.В. Волкова, В.И. Никулин*

Исследовано сбраживание лигнинцеллюлозного сырья при получении биоэтанола. Определены ферментные препараты, оптимальные для проведения процесса сбраживания. Показано, что в технологии получения биоэтанола из недревесного растительного сырья возможен новый способ, исключая предварительный кислотный и щелочной гидролиз целлюлозы при получении сусле, что позволяет существенно упростить технологию получения непищевого этилового спирта.

### Введение

В настоящее время для получения биоэтанола из непищевого сырья используют различные виды растительного сырья – отходы лесопиления, опилки, солому, отходы сельскохозяйственного сырья (хлопковую шелуху, кукурузные кочерыжки, подсолнечную лузгу). Одним из компонентов растительного сырья является лигнин, содержание которого составляет от 15 до 30 % от его массы.

Лигнин (от лат. *lignum* – дерево, древесина) – вещество, характеризующее одревесневшие стенки растительных клеток. Сложное полимерное соединение, содержащееся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослях. Одревесневшие клеточные оболочки обладают ультраструктурой, которую можно сравнить со структурой железобетона: микрофибриллы целлюлозы по своим свойствам соответствуют арматуре, а лигнин, обладающий высокой прочностью на сжатие, – бетону [1].

Цель работы – исследование возможности получения биоэтанола из недревесного растительного сырья, исключая предварительный кислотный и щелочной гидролиз целлюлозы при получении сусле.

### Результаты исследований и их обсуждение

Анализ химического состава недревесных видов растительного сырья показал, что они обладают достаточными характеристиками, предопределяющими их переработку на спирт.

Отличительной особенностью представленных исследований является использование комбинированного воздействия на недревесное растительное сырье двух факторов – механического и ферментативного, без использования традиционно применяемых при получении технического этанола кислотного или щелочного гидролиза.

В качестве сырья были использованы пиллеты из соломы, являющиеся альтернативными видами топлива для производства тепловой энергии. Так как для получения сусле-гидролизата исходный материал должен быть в виде порошка, то на начальной стадии необходимо провести измельчение и классификацию пиллет.

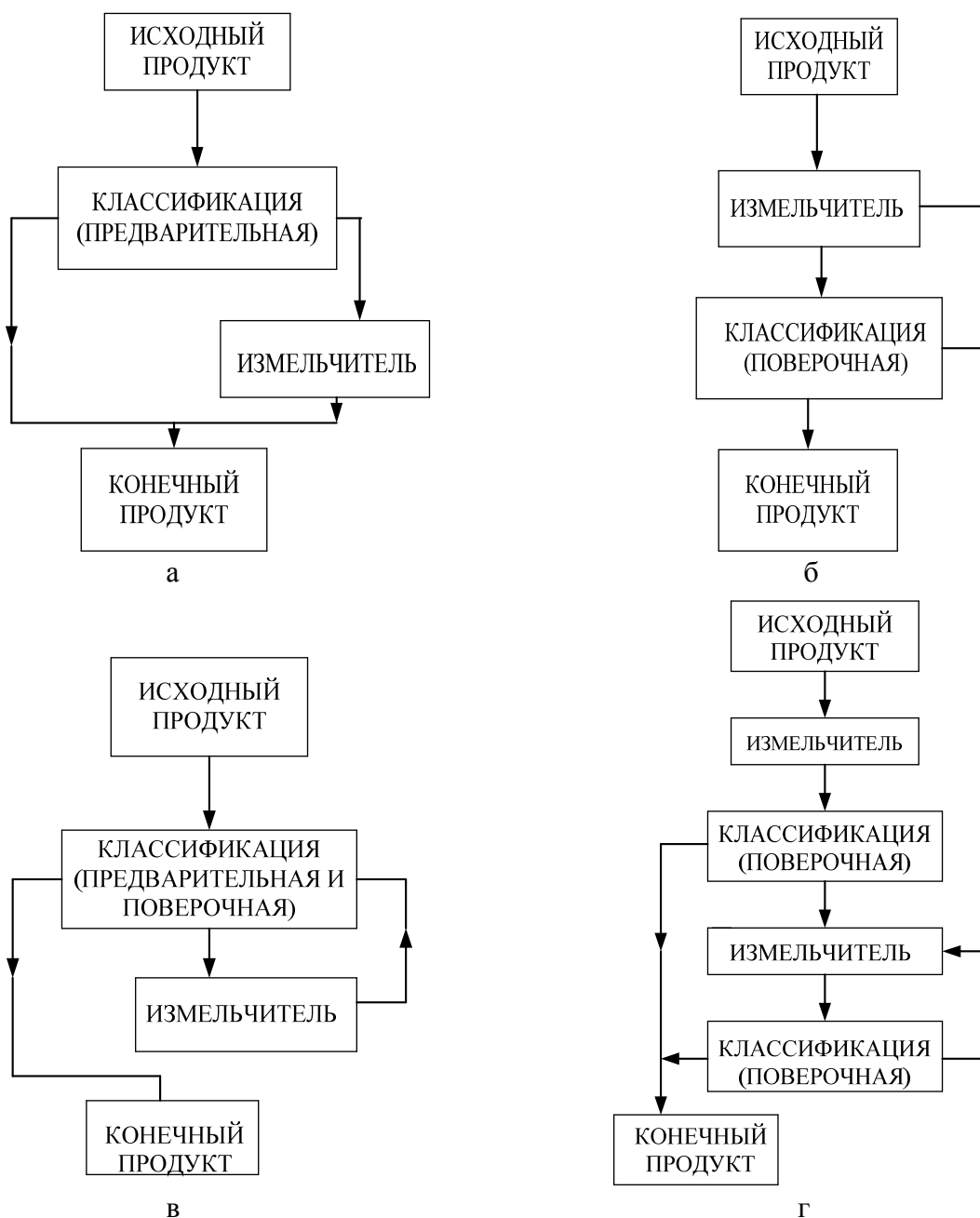
Совместное использование процессов измельчения и классификации может быть проведено по нескольким схемам, которые представлены на рисунке 1 [2, 3].

Во время измельчения в открытом цикле с предварительной классификацией (рисунок 1а) исходный материал сначала поступает на разделение. Если в исходном материале находится мелкая фракция, его предварительно классифицируют. При этом мелкая фракция не подается в аппарат для измельчения, а сразу присоединяется к конечному продукту.

При измельчении в замкнутом цикле (рисунок 1б) исходный материал сначала попадает в измельчающий аппарат. Измельченный продукт поступает в классификатор, где из продукта выделяются частицы размерами больше допустимого предела, которые возвращаются в тот же измельчитель.

При измельчении в замкнутом цикле с совмещенными предварительной и поверочной классификацией (рисунок 1в) исходный продукт сначала попадает в классификатор. В нем из продукта выделяется мелкая фракция, которая по своим размерам соответствует конечному

продукту. Крупная же фракция поступает в измельчитель. Из него продукт, прошедший механическую обработку, поступает на поверочную классификацию. После нее крупная фракция снова поступает в измельчитель.



а – открытый цикл с предварительной классификацией; б – замкнутый цикл;  
 в – замкнутый цикл с совмещенной предварительной и поверочной классификацией;  
 г – замкнутый цикл с несколькими измельчителями.

**Рисунок 1 – Схемы измельчения с использованием классификации**

При работе по замкнутому циклу с несколькими измельчителями (рисунок 1г) исходный продукт сразу поступает в измельчитель, после которого он поступает на поверочную классификацию. Мелкая фракция отводится как конечный продукт. Эта поверочная классификация является предварительной для следующего измельчителя. После второго измельчителя продукт поступает в этот же классификатор, где он разделяется на крупную и мелкую фракции. Крупная фракция снова попадает в измельчитель, то есть для второго измельчителя осуществляется цикл с отдельной предварительной и поверочной классификацией.

Анализируя представленные схемы, можно сделать вывод о нецелесообразности исполь-

зования предварительной классификации при производстве тонкодисперсного порошка из пиллет, т.к. они представляют собой цилиндры, размеры которых во много раз превышают максимальный размер частиц исходного материала, предназначенного для классификации. Таким образом, наиболее оптимальной схемой для данной технологии является схема замкнутого цикла, представленная на рисунке 1б.

Для выявления оптимальных параметров процесса измельчения были проведены экспериментальные исследования для нескольких способов ведения процесса (однократное измельчение, замкнутый цикл с двухкратным измельчением, замкнутый цикл с двухкратным измельчением и с дополнительной продувкой измельчителя). После каждого цикла измельчения определялся гранулометрический состав полученного порошка. В результате исследований был определен оптимальный способ ведения процесса измельчения, которым являлся замкнутый цикл с двухкратным измельчением и с дополнительной продувкой измельчителя.

Экспериментальные исследования по классификации полученного порошка проводились при изменении частоты вращения ротора  $n$  в пределах от 90 об/мин до 2900 об/мин, а расхода воздуха  $Q$  – от 0,0135 м<sup>3</sup>/с до 0,0164 м<sup>3</sup>/с. В результате исследований был получен тонкодисперсный порошок, удовлетворяющий технологическим требованиям, фракционный состав которого представлен на рисунке 2 [4].

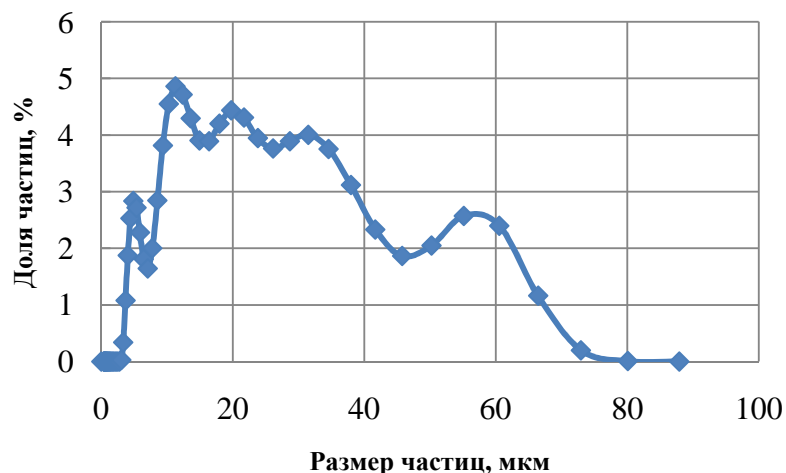


Рисунок 2 – Фракционный состав порошка

Комплексное сочетание тонкодисперсного порошка и воздействия на него соответствующих ферментов целлюлолитического спектра действия должно обеспечить необходимый гидролиз целлюлозы и гемицеллюлоз, входящих в состав соломенных пеллет, до сбраживаемых дрожжами низкомолекулярных сахаров. Это обусловлено тем, что объектом воздействия ферментов целлюлолитического спектра действия является целлюлоза или продукты ее частичной деградации.

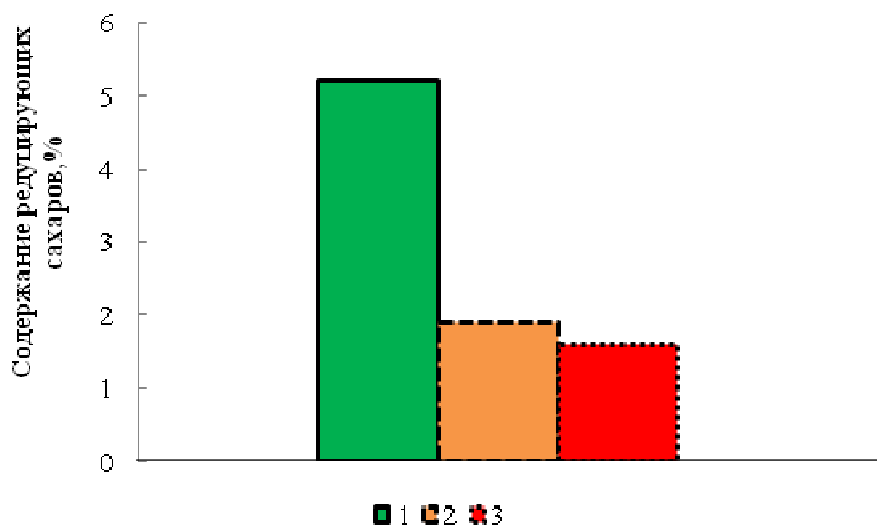
В качестве объектов исследований были выбраны следующие ферментные препараты целлюлолитического спектра действия: фунгамил (Fungamyl 2500 SG); финизим (Finizum 250 L) и ультрофломакс. Перед проведением экспериментальных исследований была определена ферментативная активность вышеуказанных ферментных препаратов. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Ферментативная активность ферментных препаратов

Активность ферментных препаратов	Финизим	Ультрофломакс	Фунгамил
Амилолитическая активность, ед/г	140	175	600
Протеолитическая активность, ед/г	25	20	18
Цитолитическая активность, ед/г	760	800	650

Как следует из полученных данных, исследуемые ферментные препараты характеризуют-

ся достаточно высокими значениями цитолитической и амилалитической активностями. Исходя из этого был проведен сравнительный анализ эффективности воздействия вышеуказанных ферментных препаратов на измельченную массу пеллетов для получения низкомолекулярных сахаров. Для этого измельченную массу сырья заливали ферментным препаратом в соотношении 1:3, добавляли воду и выдерживали в термостате при температуре 30 °С в течение 24 часов. В полученной надосадочной жидкости методом Бертрена определяли содержание редуцирующих сахаров [5]. Результаты исследований представлены на рисунке 3 [6].



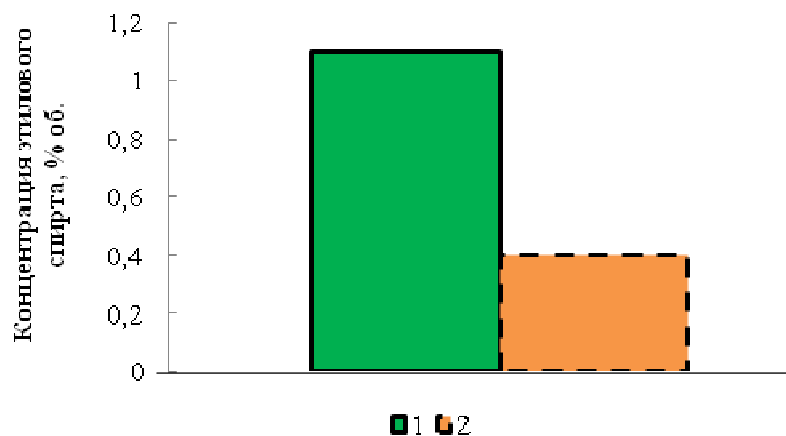
1 – фунгамил; 2 – финизим; 3 – ультрофломакс.

**Рисунок 3 – Содержание редуцирующих сахаров в субстрате в зависимости от вида ферментного препарата**

Анализ полученных данных показывает, что наибольшее количество редуцирующих сахаров образовывалось при использовании ферментного препарата фунгамил, исходя из чего дальнейшие исследования проводили именно с данным препаратом.

Далее была исследована возможность процесса спиртообразования при сбраживании полученного сусла-гидролизата. Для этого были приготовлены образцы сусла с использованием двух ферментных препаратов фунгамил и финизим. Затем в сусло вносили расчетное количество дрожжей и осуществляли сбраживание полученных образцов в течение 3 суток при температуре 30 °С.

В полученных образцах методом хроматографии определяли концентрацию образовавшегося этилового спирта. Результаты исследований представлены на рисунке 4 [6].



1 – фунгамил; 2 – финизим.

**Рисунок 4 – Содержание этилового спирта в субстрате в зависимости от вида ферментного препарата**

Результаты исследований показали, что наибольшее количество этилового спирта образовывалось при использовании ферментного препарата фунгамил, что полностью коррелирует с предыдущими исследованиями.

Далее проводились исследования по определению влияния высокотемпературной обработки на образование редуцирующих веществ в сусле-гидролизате и накопление этилового спирта при последующем его сбраживании. Для этого было приготовлено сусло, при получении которого перед и после обработкой ферментными препаратами была проведена термообработка при температуре 120 °С в течение 20 мин. В качестве контроля служило сусло без высокотемпературной обработки. После охлаждения в полученные образцы сусла вносили расчетное количество дрожжей и осуществляли их сбраживание в течение 3 суток при температуре 30 °С. По истечении указанного времени в полученных образцах определяли концентрацию этилового спирта. Результаты исследований представлены в таблице 2 [6].

Таблица 2 – Показатели качества исследуемых образцов сусла и бражки

Наименование образца	Концентрация сухих веществ, %	Концентрация редуцирующих веществ, %	Концентрация этанола, % об
№1 (Фунгамил + автоклавирование)	9,4	6,12	следы
№2 (Фунгамил)	9,2	4,33	2,0

Как следует из данных таблицы 2, применение термообработки обеспечивает более высокое содержание сухих и редуцирующих веществ в сусле, однако спиртообразование в этом случае практически отсутствует. Это, вероятно, связано с переходом в сусло при высоких температурах ингибиторов дрожжевых клеток, что и приводит к блокировке спиртообразования. Контрольный образец сусла характеризовался более высоким содержанием этанола – 2 % об, что находится практически на уровне концентраций спирта, получаемого по традиционной технологии (1,0–1,5% об). Однако крепость контрольной зрелой бражки существенно ниже крепости бражки, получаемой из зерно-картофельного сырья.

### Заключение

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что возможен новый способ в технологии получения биоэтанола из недревесного растительного сырья, исключая предварительный кислотный и щелочной гидролиз целлюлозы при получении сусла, что позволяет существенно упростить технологию получения непищевого этилового спирта.

### Литература

- 1 Пути глубокой переработки лигнина по безотходной технологии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ekolog.irks.ru/page25.html> – Дата доступа: 10.03.2016.
- 2 Левданский, А.Э. Высокоэффективные проточные процессы и аппараты / А.Э. Левданский, Э.И. Левданский. – Мн.: БГТУ, 2001. – 235 с.
- 3 Маркаў, У.А. Працэсы і апараты хімічнай тэхналогіі. У 2 ч. / У.А. Маркаў, П.Я. Вайцяховіч – Мн.: БДТУ, 2002. – Ч. 1. Гідрамеханічныя і механічныя працэсы. – 300 с.
- 4 Киркор, М.А. Определение оптимальных параметров работы механического оборудования при производстве биоэтанола / М.А. Киркор [и др.] // Энергоэффективность. – 2015. – № 3. – С.24–25.
- 5 Великая, Е.В. Лабораторный практикум по курсу общей технологии бродильных производств / Е.В. Великая, В.Ф. Суходол. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 311с.
- 6 Исследовать эффективность использования лигноцеллюлозного сырья при проведении этанольного брожения и оптимизировать условия процесса получения биоэтанола: отчет о НИР (заключ.) / Мог. гос. ун-т прод.; рук. Г.Н. Роганов. – Могилев, 2014. – 119 с. – № ГР 20132495.

Поступила в редакцию 01.07.2016