

М.В. Постникова, М.Е. Митракова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

МАКУЛАТУРА – СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОЭТАНОЛА

Исследованы процессы предобработки и гидролиза макулатурного сырья с целью получения сахаров для производства биоэтанола. Показано, что для использования макулатуры в качестве сырья для производства биоэтанола отсортированная макулатура должна пройти подготовку (роспуск, подмол и термохимическую обработку) к ферментативному гидролизу.

В настоящее время во всем мире наблюдается рост производства этилового спирта. Это связано с применением его в качестве автомобильного топлива (биоэтанола) и сырья для многих органических синтезов.

Традиционно этиловый спирт получают брожением сахаров, чаще всего глюкозы, под влиянием энзимов и дрожжей. Глюкозу обычно получают гидролизом полисахаридов – крахмала и клетчатки. Для замены пищевых продуктов (зерна) в производстве биоэтанола ведутся активные поиски экономически и экологически приемлемой технологии получения биоэтанола из целлюлозы, содержащейся в отходах лесной, целлюлозной и деревообрабатывающей промышленности.

Биоэтанол, который рассматривается как возобновляемый, экологически безопасный источник энергии, уменьшает уровень атмосферного загрязнения и выбросы токсичных газов, так как в его состав входит кислород, оказывающий благоприятное воздействие на окружающую среду. Производство биоэтанола – это энергосберегающий процесс. Для России вопрос производства биотоплива так остро, как для других стран, не стоит, но имеет важное значение.

Во многих странах этанол в качестве топлива может частично заменить нефть и нефтяные продукты. Особенностью современного периода является постоянный рост цен на нефть и продукты ее переработки, что служит мощным экономическим фактором развития альтернативной биотопливной индустрии. В отличие от ископаемых источников

органического сырья запасы биомассы возобновляются. Таким образом, актуальными являются исследования получения этилового спирта (биоэтанола) из целлюлозосодержащего сырья [1, 2].

Для производства альтернативных видов топлива кроме древесины, соломы и других целлюлозосодержащих растений представляет интерес макулатурная масса. Вторичное волокнистое сырье – макулатура представляет собой бывшие в употреблении бумажные и картонные изделия или печатную продукцию из бумаги и картона, а также отходы их производства и переработки [3, 4]. Макулатурное сырье может быть источником сахаров, необходимых в производстве биоэтанола.

Прочное небеленое целлюлозное волокно содержится в различных видах картона, поэтому использованную картонную тару можно рассматривать как источник целлюлозы для получения сахаров, в том числе глюкозы, необходимой для технологии биоэтанола. В последние годы макулатура широко используется в композиции разных видов бумаги и картона. Однако скорость накопления макулатуры значительно превышает объем ее использования, поэтому она представляет большой интерес как экономически доступное сырье для получения глюкозы, дальнейшего получения биоэтанола, биобутанола и других полезных продуктов. При многократном использовании макулатурного сырья в процессах производства картона и бумаги происходят деструктивные изменения с вторичными макулатурными волокнами, что отрицательно влияет на бумагообразующие свойства вторичных волокон и приводит к необходимости выводить из производственного цикла ту часть волокон, которая не представляет интереса для производства бумаги [5]. Такая волокнистая макулатурная масса может быть благоприятной для последующего ферментативного гидролиза в производстве биоэтанола.

Использованную картонную тару можно рассматривать как источник целлюлозы для получения сахаров. В данной работе проводилось изучение процесса осахаривания макулатурной массы (макулатуры) с целью получения сахаров для производства биоэтанола.

Для получения из макулатурного сырья сахаров для производства биоэтанола была использована макулатура, содержащая гофрированный картон и тару из него. Этот вид картона изготавливается обычно из полуцеллюлозы, макулатуры и частично из сульфатной целлюлозы. При изучении условий подготовки данного макулатурного сырья к гидролизу для получения сахаров были изучены операции: измельчение картонной тары, разволокнение в водной среде с добавкой реагентов

(2 % NaOH + 0,5 % H₂O₂) и без реагентов, подмол и термообработка в щелочной среде при температуре 95–120 °С [6].

Результаты изучения влияния условий подготовки макулатурного сырья на выход волокнистого полуфабриката приведены в табл. 1. Условия получения волокнистого полуфабриката из макулатурного сырья приведены в табл. 2. Для роспуска использовалась быстроходная мешалка. Роспуск осуществлялся при концентрации массы 5–8 % и температуре 20–40 °С. Продолжительность разволокнения составляла 90–120 мин. Разволокнение проводилось в нейтральной и щелочной среде. При этом расход щелочного реагента составлял 2–3 %, а перекиси водорода 0,5 %. Щелочные реагенты использовались для разволокнения, но эти реагенты могут положительно влиять на отделение краски от волокон.

При роспуске картонного макулатурного сырья при 20 °С и при продолжительности 30–120 мин без добавки щелочного реагента не получено качественное разволокнение макулатурного сырья (образцы 1–4).

Таблица 1

Изучение условий подготовки макулатурного сырья к гидролизу

Номер образца	Разволокнение			Термообработка			Выход твердого остатка, % от абс. сух. макулатуры
	расход реагентов, % от абс. сух. макулатуры	температура, °С	продолжительность, мин	расход реагентов, % от абс. сух. макулатуры	температура, °С	продолжительность, мин	
1	–	20	30–	–	–	–	Недостаточное разволокнение
2	–	20	60	–	–	–	
3	–	20	90	–	–	–	
4	–	20	120	–	–	–	
5	–	40	120	–	–	–	Разволокнение лучше
6	–	40	90	NaOH + H ₂ O ₂ 2,0 + 2,0	95	90	93,5
7	NaOH + H ₂ O ₂ 2,0 + 0,5	40	90	NaOH + H ₂ O ₂ 2,0 + 2,0	95	120	91,8
8	NaOH + H ₂ O ₂ 2,0 + 0,5	40	90	NaOH + H ₂ O ₂ 2,0 + 2,0	120	120	90,1
9	NaOH + H ₂ O ₂ 2,0 + 0,5	40	90	NaOH + H ₂ O ₂ 4,0 + 3,0	120	120	82,3
10	NaOH + H ₂ O ₂ 3,0 + 0,5	40	90	NaOH + H ₂ O ₂ 3,0 + 2,0	120	180	83,7
11	NaOH + H ₂ O ₂ 2,0 + 0,5	40	90	NaOH + H ₂ O ₂ 3,0 + 2,0	120	150	84,2

Условия получения волокнистого полуфабриката из макулатуры

№ п/п	Операции	Параметры операций
1	<i>Роспуск</i> (разволокнение): температура, °С продолжительность, мин расход химикатов, % от абс. сухого волокна: NaOH H ₂ O ₂ концентрация массы, %	20 и 40 30–120 2,0–3,0 0,5 5,0–8,0
2	<i>Подмол массы</i> , °ШР	До 20–30
3	<i>Термообработка</i> : температура, °С продолжительность, мин расход химикатов, % от абс. сухого волокна: NaOH H ₂ O ₂ Na ₂ SiO ₃	95 и 120 90; 120; 150; 180 2–4 2–3 3

Только повышение температуры до 40 °С при роспуске и использование термообработки позволили получить волокнистый материал с выходом 93,5 %. Проведение термообработки разволокненной массы (образец 7) с расходом щелочного реагента на термообработку 2 % NaOH + 2 % H₂O₂ несколько снижает выход получаемого полуфабриката.

Щелочную термообработку при повышенной температуре (120 °С) можно считать процессом делигнификации макулатуры. Увеличение расхода щелочных реагентов при разволокнении (роспуск макулатуры) до 3,0 % NaOH + 0,5 % H₂O₂ и при термообработке до 3 % NaOH + 2 % H₂O₂ при 120 °С в течение 180 мин (образец 10) позволяет получить хорошо разработанный образец с выходом 83,7 %. Повышение расхода щелочных реагентов (образец 9) способствует не только улучшению однородности массы, но и снижению выхода до 82,3 % получаемого полуфабриката.

В табл. 3 приведена характеристика образцов волокнистых материалов из макулатурного сырья, полученных путем его разволокнения и термообработки. Выход при этом составлял 82,3–93,5 % от абсолютно сухого макулатурного сырья. Содержание основных компонентов в полученном волокнистом материале, подготовленном для гидролиза: целлюлозы 63,2–68,5 %, лигнина 10,2–12,9 %, пентозанов 10,2–12,9 %.

Несколько образцов (7 и 9) макулатурного сырья после предобработки (разволокнение – подмол – термообработка) были обработаны разбавленной серной кислотой (2%-ный раствор H₂SO₄) при температуре 95–98 °С.

Таблица 3

Характеристика образцов волокнистого полуфабриката
из макулатурного сырья

Номер образца	Выход твердого остатка, % от абс. сух. массы	Содержание твердого остатка, %		
		целлюлозы	лигнина	пентозанов
6	93,5	63,2	12,4	12,9
7	91,8	65,1	10,5	11,7
8	90,1	67,3	9,3	10,8
9	82,3	68,5	8,1	10,2
10	83,7	67,6	9,2	11,0
11	84,2	67,5	9,7	11,2

Результаты извлечения сахаров из макулатурной массы (кислотный гидролиз волокнистого полуфабриката) приведены в табл. 4. Характеристика образцов, взятых для кислотного гидролиза, приведена в табл. 3. В этих образцах содержание целлюлозы 65,1 и 68,5 %, а лигнина 10,5 и 8,1 %. Из данных табл. 4 видно, что увеличение продолжительности гидролиза макулатурной массы способствует накоплению сахаров в гидролизате. Концентрация РВ в растворе составляет 0,72–0,75 % при продолжительности гидролиза 1 ч, 1,35–1,64 % при продолжительности 2 ч, а при продолжительности 4 ч можно получить содержание РВ 2,5–2,8 %. Гидролизаты с содержанием редуцирующих сахаров 1,5–2,8 % можно использовать на микробиологическую переработку [5, 6]. Твердый остаток после гидролиза представляет собой порошок материал, который в дальнейшем предполагается подвергать ферментативному гидролизу с целью выделения целлюлозных сахаров, необходимых для получения биоэтанола. Был проведен также

Таблица 4

Результаты извлечения сахаров из макулатурной массы
при кислотном гидролизе

Номер образца	Продолжительность гидролиза, ч	Концентрация РВ в растворе, %	РВ, % от абс. сух. вещества
9	1	0,75	11,7
	2	1,64	23,8
	3	1,98	28,8
	4	2,8	30,4
7	1	0,72	11,2
	2	1,35	19,8
	3	1,49	21,9
	4	2,5	27,3

ферментативный гидролиз макулатурного сырья после предобработки (образец 9) (см. табл. 1, 3). Для ферментативного гидролиза был использован экспериментальный фермент «Целлюлозим ультра», целлюлазная активность которого составляла 519,7 ед/г [7, 8].

Условия ферментативного гидролиза рН 4,7 (0,1 М ацетатный буфер), концентрация субстрата 10 г/л. О ферментативной гидролизуемости полученного субстрата на основе макулатурного сырья судили по накоплению редуцирующих сахаров в гидролизате [9], мг/см³ ($\cdot 10^{-2}$): через 1 сут – 2,1; через 2 сут – 2,8; через 3 сут – 3,2; через 4 сут – 3,8.

Наблюдение за ферментативным гидролизом показало, что накопление сахаров происходило в незначительном количестве. Однако применение данного экспериментального ферментативного препарата даже с низкой целлюлазной активностью позволяет судить о пригодности макулатурного сырья для получения сахаров. Возможность применения полученных сахаров для сбраживания в спирт и получение биоэтанола – это предмет отдельного исследования. Однако в данной работе было установлено, что для кислотного и ферментативного гидролиза макулатурное сырье должно пройти стадию подготовки.

Таким образом, проведенным исследованием показана возможность получения из макулатурного сырья сахаров для производства биоэтанола.

В ходе исследований проведено изучение стадий подготовки макулатурного сырья для производства биоэтанола. Отсортированное макулатурное сырье из картонной тары обычно поступает на предприятия ЦБП в виде кип. В работе установлено, что макулатурное сырье для использования в процессах гидролиза с целью получения сахаров необходимо подвергать роспуску и разволокнутию. Разволокнутие рекомендуется проводить в щелочной среде с добавкой перекиси водорода в быстросходной мешалке. Установлено, что при таком роспуске можно отделять от волокна частицы краски и клея. Последующий подмол до 20–25 °ШР распущенной массы позволит продолжить процесс фибриллирования волокна макулатурной массы, что особенно важно для последующего ферментативного гидролиза, при котором необходим контакт (адсорбция) фермента с субстратом [8].

Так как картонная тара из тарного и гофрированного картона представляет собой композиционный материал из волокон грубого волокна (полуцеллюлозы, сульфатной целлюлозы, макулатуры) был изучен процесс термообработки распущенной и подмолотой макулатурной массы.

Термообработку при температуре 120 °С можно рассматривать как процесс доварки макулатурного сырья, содержащего кроме целлюлозы лигнин. Лучшим материалом для ферментативного гидролиза можно считать образец 9 (см. табл. 3), в котором содержание целлюлозы 68,5 % и лигнина 8,1 %, при этом выход такого волокнистого материала после предобработки макулатурного сырья (ропуск, подмол, термообработка) составляет 82,3 %.

Проведенное исследование кислотного гидролиза макулатурной массы показало, что при кислотном гидролизе при температуре 95–98 °С с использованием 2%-ного раствора серной кислоты можно выделить до 27,3–30,4 % сахаров (РВ) от абсолютно сухих веществ, концентрация РВ в гидролизате при этом составляет 0,75–2,8 % (см. табл. 4). Установлено, что данный гидролизат в основном содержит гемицеллюлозные сахара [9]. Для выделения целлюлозных сахаров необходимо использовать или концентрированные кислоты, или ферментативный гидролиз. Нами предлагается макулатурный материал после гидролиза разбавленной кислотой подвергать получаемый твердый остаток (целлолигнин) вместо гидролиза концентрированной кислотой ферментативному гидролизу.

Проведенный ферментативный гидролиз показал, что возможно использование макулатурного сырья после предобработки (ропуск в щелочной среде, подмол и термообработка в щелочной среде с добавкой перекиси водорода) в качестве субстрата для ферментативного гидролиза с целью получения сахаров для производства биоэтанола.

Таким образом, проведенное исследование показало, что для использования макулатуры из коробочного и гофрированного картона в качестве лигноцеллюлозного материала в производстве биоэтанола необходимо:

- ◆ макулатурное сырье подвергать предобработке, включающей в себя ропуск в гидроразбивателях в щелочной среде с последующей грубой очисткой и подмолем до 20–25 °ШР макулатурного сырья, а также термообработку при 95–120 °С в щелочной среде с добавкой перекиси водорода;

- ◆ промытый после термообработки макулатурный материал направлять на ферментативный или кислотный гидролиз для осахаривания;

- ◆ гексозные сахара, полученные ферментативным или кислотным гидролизом, сбрасывать на спирт (биоэтанол), неутилизированные пентозные сахара перерабатывать на дрожжи.

Данным исследованием подтверждается, что картонная макулатура может быть сырьем в производстве биоэтанола. В результате про-

веденного исследования предложена схема предобработки макулатурного сырья из картонной тары для производства биоэтанола. Данное исследование будет продолжено в направлении оптимизации процесса подготовки макулатуры и процесса ферментативного гидролиза с целью повышения выхода сахаров для производства биоэтанола. Необходимо также изучить возможность применения в качестве сырья для биоэтанола газетной и книжно-журнальной макулатуры.

Список литературы

1. Арутюнов В.С. Биотопливо: pro et contra // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). – 2007. – Т. L1, № 6. – С. 94–99.
2. Василев Р.Г. Перспективы развития производства биотоплива в России. Сообщение 2: биоэтанол // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии. – 2007. – Т. 3, № 2. – С. 50–60.
3. Селиванов А.С. Комплексная переработка целлюлозных отходов. Биотехнология на рубеже веков: проблемы и перспективы. – Киров, 2006. – С. 89–91.
4. Биотехнологическая переработка отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности / М.М. Шамцян, Б.А. Колесников, А.А. Клепиков, В.В. Касьян // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). – 2011. – Т. L1, № 1. – С. 17–25.
5. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. – Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2007. – 118 с.
6. Ванчаков М.В., Кулешов А.В., Коновалова Г.Н. Технология и оборудование для переработки макулатуры. – СПб., 2010. – 210 с.
7. Бычков А.М., Ломовский О.И. Влияние механической обработки на активность целлюлозолитического препарата // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, вып. 6. – С. 1051–1053.
8. Новые целлюлазы для высокоэффективного гидролиза лигно-целлюлозной биомассы / А.А. Скомаровский, А.В. Марков, А.В. Гусakov [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 674–680.
9. Изучение процесса подготовки лигноцеллюлозного материала для ферментативного гидролиза / М.В. Постникова, Е.В. Могрицкая, А.В. Виноградова, А.П. Павлова // Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. – Пермь, 2011. – № 12. – С. 186–197.

Получено 20.06.2012