

УДК 661.722.098.4

И. Н. Кузнецов, аспирант, ассистент (БГТУ);
Н. С. Ручай, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
А. И. Лембович, студент (БГТУ); **М. А. Сазановец**, студентка (БГТУ)

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ ПРИ АНАЭРОБНОЙ И ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКЕ

Исследован процесс анаэробной переработки барды и фугата барды в мезофильном (30°C) и термофильном (50°C) условиях. Установлено, что в сравнении с бардой степень биотрансформации сухих веществ фугата барды на 22–25% выше, что связано с присутствием в барде труднорасщепляемых взвешенных веществ, в частности клетчатки. Термофильные условия повышают скорость анаэробного расщепления органического вещества барды и фугата в среднем в 1,3 раза. Во столько же раз выход биогаза из барды выше, чем из фугата барды.

Химический и термogravиметрический анализ показал, что при анаэробной переработке барды расщепляется около 50% клетчатки. Остаточное содержание клетчатки в термофильно сброженной барде составляет около 7% от сухого вещества. Ферментативная обработка барды снижает содержание клетчатки на 40% и повышает концентрацию редуцирующих веществ с 0,27 до 1,5%.

Предварительное ферментативное расщепление клетчатки открывает возможность целенаправленного накопления биомассы анаэробных микроорганизмов на стадии преацидификации барды и получения высокобелкового кормового продукта.

The process of anaerobic treatment of stillage and thin stillage in mesophilic (30°C) and thermophilic (50°C) conditions were developed. It was established that degree of solids biotransformation of thin stillage in 22–25% higher than stillage. It is connected with the presence of difficult to split suspended solids, in particular cellulose. Thermophilic anaerobic conditions nearly in 1,3 times increases splitting of organic matter. At the same time the biogas production from stillage is higher than thin stillage.

Assimilation of 50% of cellulose during the anaerobic fermentation was shown by chemical and termogravimetric analysis. The residual cellulose content in thermophilic digested stillage is about 7% from solids. Enzymatic treatment of stillage reduces cellulose content of 40% and increases concentration of reducing substances from 0.27 to 1.5%.

Preliminary enzymatic splitting of cellulose opens up the possibility of purposeful accumulation biomass of anaerobic microorganisms at preacidification stage of stillage and receiving high-protein feed product.

Введение. В крупнотоннажном производстве этанола требует решения проблема переработки жидкого отхода – послеспиртовой барды, что связано как с негативным техногенным воздействием отхода на окружающую среду, так и с необходимостью максимально полного использования продовольственного сырья. Несмотря на разнообразие существующих в мировой практике методов переработки послеспиртовой барды, проблема создания экономической технологии остается актуальной, особенно для отечественных производителей этанола, не располагающих современными технологиями переработки органических отходов. Анализ мирового опыта [1] свидетельствует, что послеспиртовая барда имеет наибольшие перспективы как сырье для получения белоксодержащей кормовой добавки и биогаза. Оба продукта востребованы на внутреннем рынке и способны обеспечить рентабельность микробиологической переработки послеспиртовой барды.

Цель настоящей работы состоит в исследовании процессов, направленных на создание

экономичной технологии комплексной переработки послеспиртовой барды.

Основная часть. Объектами исследования являлись ржаная послеспиртовая барда, а также продукты механического разделения барды – кек (дробина) и фугат. Фугат получали центрифугированием барды при 5000 мин⁻¹ в течение 30 мин с последующей декантацией жидкой фазы.

Процесс анаэробной переработки барды и фугата моделировали в биореакторах периодического действия объемом 0,5 л, функционирующих в мезофильном ((30 ± 0,5)°C) и термофильном ((50 ± 0,5)°C) режимах и оснащенных устройством для измерения объема образующегося газа MGC-1, Ritter (Германия). Биореакторы инокулировали концентрированным анаэробным активным илом (в объеме 30 мл), предварительно накопленным на послеспиртовой барде. Контроль процесса анаэробной переработки барды и фугата осуществляли по изменению содержания сухих веществ, показателем химического потребления кислорода (ХПК),

величины рН сбрасываемой массы и по количеству выделившегося биогаза. Содержание сухих веществ в барде и фугате, а также редуцирующих веществ определяли стандартными методами [2].

Термогравиметрический анализ микрообразцов сухих веществ барды проводили на термоанализаторе TA-4000, Mettler Toledo STARE System (Швейцария) в интервале 25–600°C при скорости нагревания 5°/мин. Результаты анализа обрабатывались в автоматическом режиме по программе STARE с математическим преобразованием интегральной кривой потери массы образца (ТГ) в дифференциальную кривую (ДТГ) изменения массы исследуемого вещества ($dP/dT = f(T)$). Кривая зависимости изменения массы анализируемого образца от температуры (ТГ) позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, о термостабильности промежуточных продуктов термоокислительной деструкции компонентов и остаточной зольности вещества.

Общий белок определяли по методу Кьельдаля [2] на анализаторе, состоящем из дигестора Behrotest InLjel 625 M и дистиллятора S3 Behr (Германия), в автоматическом режиме.

Для количественного определения клетчатки в сухом веществе барды использовали метод Кюршнера и Ганака, основанный на обработке образца смесью уксусной и азотной кислот с последующим весовым определением клетчатки.

Ферментативную обработку послеспиртовой барды осуществляли комплексным ферментным препаратом для кормовой промышленности «Ровабио Эксель АП» (Адиссео, Франция), расщепляющим клетчатку и некрахмалистые полисахариды. Основными ферментами препарата являются: эндо-1,4-ксилаза с минимальной активностью 1400 ед. АХС; эндо-1,3(4)-β-глюканаза с минимальной активностью 2000 AGL ед./г, а также целлюлаза. Ферментный препарат в виде 1%-ного раствора вносили в послеспиртовую барду в количестве 0,05–1,0 мл на 100 мл барды (рН = 4,5) с последующей выдержкой в течение суток при температурах 40 и 50°C. Степень ферментативного расщепления полисахаридов барды оценивали по содержанию редуцирующих веществ в растворе и доле клетчатки во взвешенных веществах (кеке).

Проведенные исследования состава после спиртовой барды показали (табл. 1), что сухие вещества барды на 56% представлены взвешенными веществами, содержащими главным образом протеин и клетчатку, присутствие которых замедляет процесс анаэробного разложения органических компонентов барды. Технология комплексной переработки послеспиртовой барды должна обеспечить максимальное

использование сухих веществ барды для получения ценных продуктов. В связи с этим представляется целесообразным использование взвешенных веществ барды для получения кормового продукта с последующей биотрансформацией растворенных веществ в биогаз.

Таблица 1
Состав ржаной послеспиртовой барды

| Наименование показателя | Численное значение |
|---|--------------------|
| рН | 4,4–4,6 |
| Сухие вещества, г/л | 80,8 |
| Взвешенные вещества, г/л | 45,7 |
| Растворенные вещества, г/л | 34,5 |
| Остаточные редуцирующие вещества барды, % | 0,42 |
| Клетчатка, % к сухому веществу барды | 13,4 |
| Количество влажной дробины, % от массы барды, отделяющейся на сите: – с размером отверстий 1 мм – с размером отверстий 2 мм | 26,7 14,3 |
| Содержание сухого вещества в дробине %, отделяющейся на сите: – с размером отверстий 1 мм – с размером отверстий 2 мм | 14,6 16,0 |
| Сырой протеин дробины, % к сухому веществу дробины | 31,3 |
| Количество влажного осадка, образующегося при отстаивании барды в течение 12 ч, % от объема барды | 86,0 |

На первом этапе исследований моделировали процесс анаэробной переработки барды и фугата в биореакторах периодического действия в присутствии микроорганизмов, спонтанно развивающихся в мезофильных (30°C) и термофильных (50°C) условиях.

Полученные данные по степени конверсии сухих веществ барды и фугата анаэробными микроорганизмами (табл. 2) свидетельствуют о преимуществе термофильного режима по скорости процесса перед мезофильным. В сравнении с фугатом выход биогаза при переработке барды выше в 1,4 раза. Однако степень биотрансформации сухих веществ барды, обрабатываемой в мезофильном и термофильном режимах (43,1; 55,6%) существенно ниже соответствующих показателей для фугата барды (52,4; 69,0%). При термофильном сбрасывании фугата барды показатель ХПК снижается на 82,2% (против 57,6% для барды), что значительно упрощает задачу последующей очистки сброженного раствора.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что для рационального использования компонентов барды целесообразна анаэробная переработка фугата барды.

Таблица 2

**Анаэробная переработка послеспиртовой барды и фугата
в биореакторе периодического действия (продолжительность 60 сут)**

| Показатель | Барда | | | Фугат | | |
|---|----------|--------------------------|--------------------------|----------|--------------------------|--------------------------|
| | исходная | после обработки при 30°C | после обработки при 50°C | исходный | после обработки при 30°C | после обработки при 50°C |
| Сухие вещества, % | 7,2 | 4,1 | 3,2 | 4,2 | 2,0 | 1,3 |
| ХПК, мг/л | 66 000 | 35 600 | 28 000 | 37 000 | 12 600 | 6 600 |
| Количество биогаза, мл | – | 4 800 | 6 200 | – | 3 500 | 4 600 |
| Выход биогаза на единицу объема жидкой фазы, м ³ /м ³ | – | 12,0 | 16,0 | – | 8,8 | 11,5 |
| Степень биотрансформации сухих веществ, % | – | 43,1 | 55,6 | – | 52,4 | 69,0 |
| Степень биотрансформации компонентов по показателю ХПК, % | – | 46,1 | 57,6 | – | 65,9 | 82,2 |

Ускорить процесс анаэробного расщепления компонентов послеспиртовой барды возможно преацидификацией, которая заключается в выдержке барды в течение 3–5 сут для обеспечения развития кислотогенных микроорганизмов, осуществляющих гидролитическое расщепление биополимеров (белка, клетчатки, пектиновых веществ). В связи с этим исследовали состав сухих веществ преацидифицированной и сброженной барды (табл. 3).

Как следует из полученных данных, преацидификация барды при 50°C в течение 5 сут приводит к снижению содержания сухих веществ на 12%. Преацидифицированная барда более эффективно в сравнении с натуральной осветляется отстаиванием и центрифугированием. Доля сырого протеина после преацидификации барды практически не меняется, а содержание клетчатки снижается с 13,4 до 11,6%.

Термогравиметрический анализ показал, что в процессе термофильной анаэробной переработки барды происходят существенные изменения в компонентном составе сухих веществ, о чем свидетельствуют сравнительные данные по потере массы сухого вещества ис-

ходной и сброженной барды при термической обработке (рис. 1, 2). В частности, на участке № 4 ТГ-кривой, соответствующем разложению клетчатки, потеря массы сухого вещества исходной барды составила 12,294%, а для сброженной барды – 6,310%, что соответствует уменьшению содержания этого компонента в сухом веществе сброженной барды в 1,9 раза.

Как следует из термограмм, доля минеральных веществ в процессе сбраживания барды возрастает в 4 раза – с 8,162 до 33,542%, что подтверждает достаточно интенсивную биотрансформацию органического вещества. В то же время следует отметить, что часть клетчатки (7,4% от сухого вещества) в сброженной барде остается нерасщепленной, а значит, неиспользованной.

В связи с этим провели эксперименты по ферментативной обработке барды с использованием высокоэффективного ферментного препарата «Ровабио Эксель АП» (Адиссео, Франция), содержащего комплекс гидролитических ферментов, расщепляющих полисахариды. На рис. 3 представлены данные по ферментативной обработке послеспиртовой барды при 40 и 50°C.

Таблица 3

Изменение состава сухих веществ послеспиртовой ржаной барды в процессе термофильной (50°C) анаэробной переработки

| Компоненты барды, % от сухого вещества | Натуральная барда | Преацидифицированная барда | Сброженная барда |
|--|-------------------|----------------------------|------------------|
| Сухие вещества, % | 7,2 ± 0,4 | 6,4 ± 0,3 | 3,2 ± 0,5 |
| Минеральные вещества | 7,9 ± 0,1 | 8,2 ± 0,1 | 33,5 ± 0,1 |
| Органические вещества (расчетная величина) | 92,1 | 91,8 | 66,5 |
| Сырой протеин | 29,1 ± 0,4 | 30,1 ± 0,4 | 26,7 ± 0,4 |
| Клетчатка | 13,4 ± 0,5 | 11,6 ± 0,5 | 7,4 ± 0,5 |

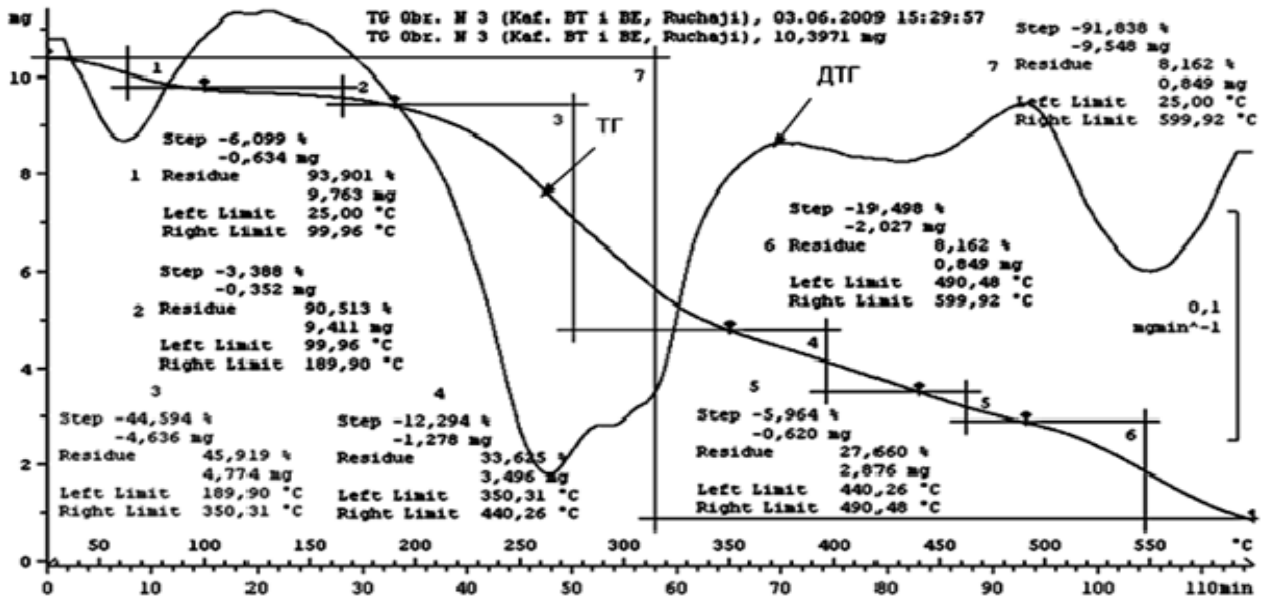


Рис. 1. Термограмма преацидифицированной барды

Экспериментальным путем определено, что максимальное количество редуцирующих веществ, которое может быть получено при полном гидролизе полисахаридов послеспиртовой барды, составляет 3,0%. Как следует из полученных экспериментальных данных, повышенная температура (50°C) ускоряет процессы ферментативного расщепления полисахаридов. При длительности процесса ферментативной обработки барды 24 ч концентрация редуцирующих веществ в барде возрастает с 0,25 до 1,5%, что составляет 50% от потенциального количества редуцирующих веществ, образующихся из полисахаридов послеспиртовой барды.

Содержание клетчатки в сухом веществе барды снижается под воздействием фермента на 40% (рис. 4). Дальнейший процесс расщеп-

ления клетчатки затормаживается ингибированием ферментов продуктами ферментализации. Совмещение процессов ферментативной обработки и преацидификации барды позволит нивелировать ингибирование ферментов за счет потребления редуцирующих веществ кислотными микроорганизмами и повысить степень расщепления клетчатки.

Учитывая высокое содержание моносахаридов в ферментативно обработанной барде, целесообразно на стадии преацидификации провести целенаправленное инокулирование ферментализованной барды термофильными микроорганизмами – продуцентами белка, накопленная биомасса которых повысит качество кормового продукта, получаемого на основе взвешенных веществ барды.

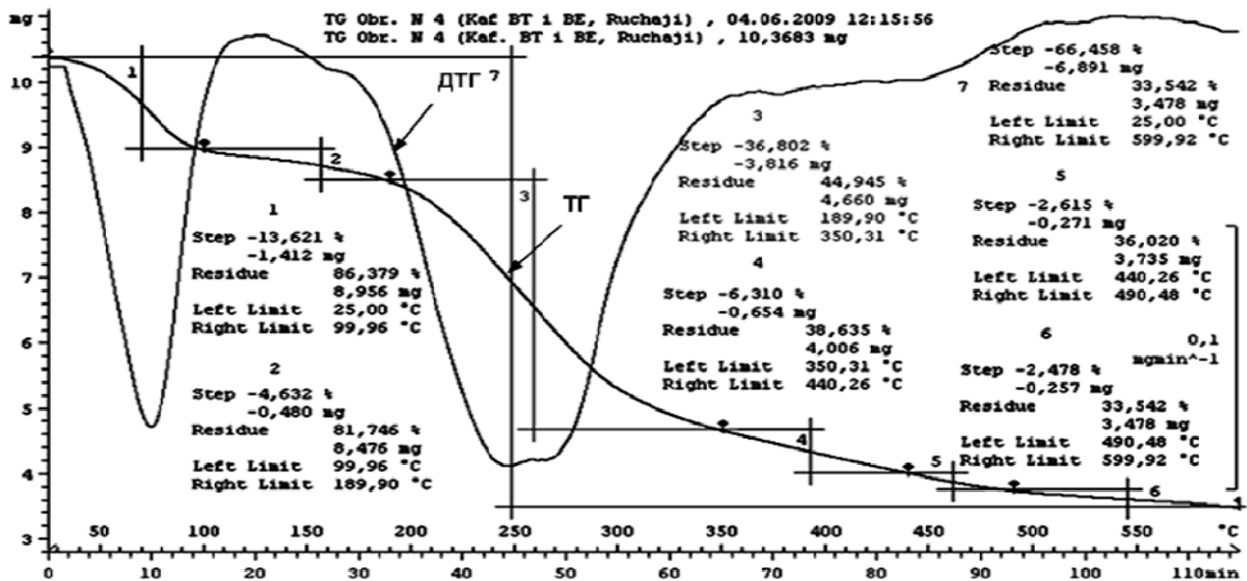
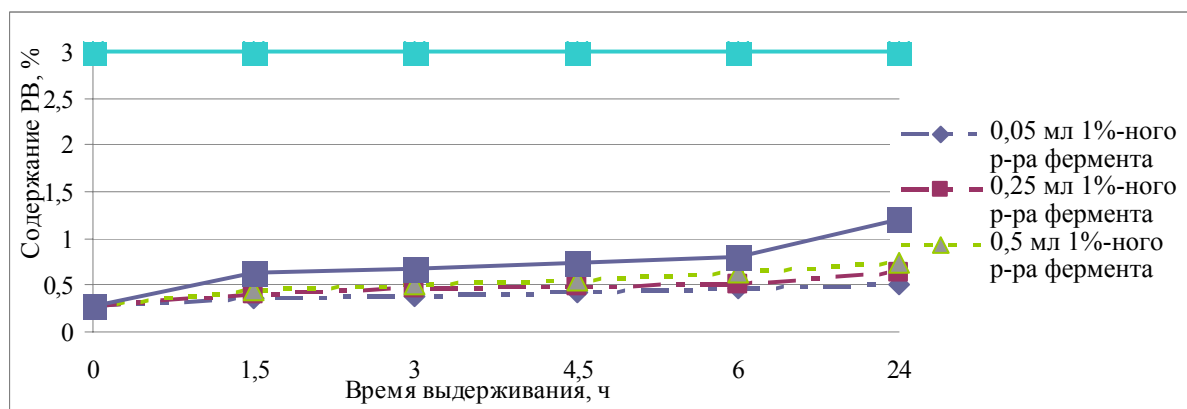
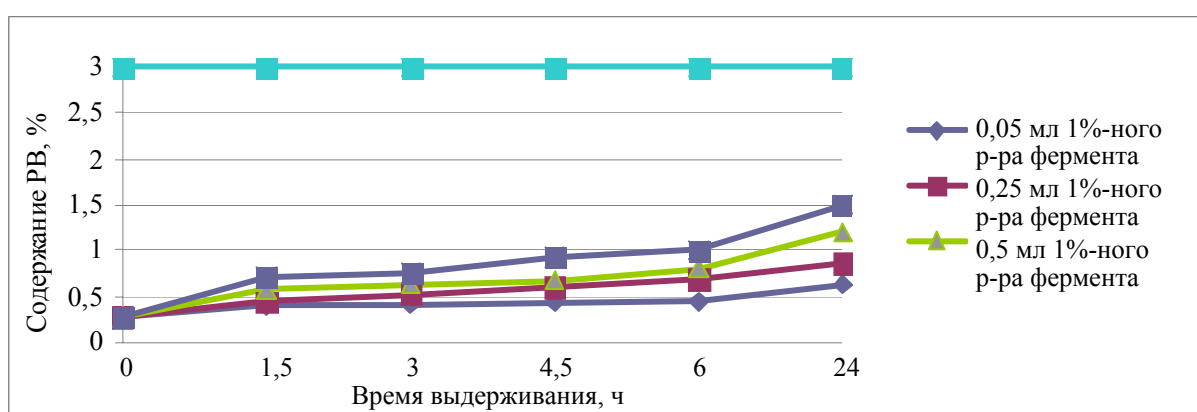


Рис. 2. Термограмма термофильно сброженной барды



а



б

Рис. 3. Динамика накопления редуцирующих веществ при ферментативной обработке барды (рН = 4,5): а – температура обработки 40°С; б – температура обработки 50°С

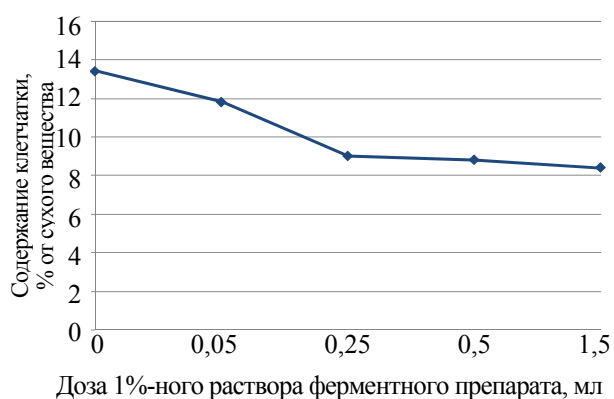


Рис. 4. Изменение содержания клетчатки в результате ферментативной обработки барды при температуре 50°С

Заключение. Для максимального и эффективного использования сухих веществ после-спиртовой барды целесообразна раздельная переработка взвешенных и растворенных веществ с получением кормового продукта и биогаза.

При анаэробной переработке барды трудно-расщепляемым компонентом является клетчат-

ка. Для повышения скорости процесса и степени анаэробного расщепления клетчатки целесообразна предварительная ферментативная обработка исходной барды. Показано, что в результате воздействия фермента содержание клетчатки в сухом веществе барды снижается на 40%, концентрация редуцирующих веществ возрастает с 0,27 до 1,5%.

Предварительное ферментативное расщепление клетчатки открывает возможность целенаправленного накопления биомассы анаэробных бактерий на стадии преацидификации барды и получения высокобелкового кормового продукта.

Литература

1. Кузнецов, И. Н. Анализ мирового опыта в технологии переработки послеспиртовой барды / И. Н. Кузнецов, Н. С. Ручай // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 204–301.

2. Емельянова, И. З. Химико-технический контроль гидролизных производств / И. З. Емельянова. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 328 с.

Поступила 07.03.2011