

СБРАЖИВАНИЕ НЕЦЕЛЕВЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ С ПОМОЩЬЮ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* (ШТАММ Y-1693)

ВЫВОДЫ

Штамм Y-1693 *Saccharomyces cerevisiae*, полученный из Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов (ФГУП ГОСНИИ Генетики, г. Москва), показал высокую бродильную активность при сбраживании синтетической глюкозо-аммонийной среды.

Нецелевые гидролизаты мискантуса плохо сбраживаются *Saccharomyces cerevisiae* (штамм Y-1693), так как в качестве редуцирующих сахаров содержат преимущественно пентозы. Наряду с редуцирующими веществами нецелевые гидролизаты содержат фурфурол и другие летучие примеси, ингибирующие размножение дрожжей и синтез биоэтанола. Отметим, что нецелевые гидролизаты являются побочными продуктами, поэтому концентрация редуцирующих сахаров в них низкая, а содержание побочных веществ достаточно высоко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Кухаренко, А.Ю. Винаров, Т.Е. Сидоренко, А.И. Бояринов. // Бюллетень «Новые технологии». – М.: Издательско-полиграфическая фирма «Ключ Оракул» – 1999. – 93 с.
2. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. Учебник для вузов. – М.: Лесн. Пром-сть, 1989. – 496 с.
3. Борисова С.В. Использование дрожжей в промышленности – СПб.: ГИОРД, 2008. – 216 с.
4. Бродильные производства / Под. ред. Л.А. Андеркофлера, т.1. М.: Пищепромиздат, 1959. – 453 с.
5. Нетрусов А.И., Практикум по микробиологии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Под ред. А.И. Нетрусова. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 608 с.
6. Градова, Н.Б. Лабораторный практикум по общей микробиологии / М.: ДеЛи принт, 2001. – 131 с.
7. ГОСТ Р 51135-98. Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 27 с.
8. Римарева, Л.В. Микробиологический контроль спиртового и ферментного производств М.: Россельхозакадемия, 2005. – 200 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО АППАРАТА В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ ЛИГНИНА ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

С.Е. Орлов, В.В. Будаева, А.А. Кухленко, А.Г. Карпов, М.С. Василишин, В.Н. Золотухин

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

Разработана математическая модель для расчета кинетики процесса экстракции веществ из пористых частиц. Приведены результаты экспериментов по экстракции лигнина из лигноцеллюлозного материала, полученного из мискантуса, в емкостном аппарате с мешалкой и с использованием роторно-пульсационного аппарата. Проведено сравнение модели с экспериментальными данными.

Ключевые слова: экстракция, роторно-пульсационный аппарат, лигноцеллюлозный материал, техническая целлюлоза, мискантус.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время к дешевому возобновляемому растительному сырью, как источнику волокнистых целлюлозосодержащих материалов, проявляется нарастающий интерес. Существующие промышленные способы получения целлюлозы из древесины, как

правило, не могут быть адаптированы к нетрадиционным источникам в связи с нерешенными экологическими проблемами. Наиболее распространенные сульфатный и сульфитный способы переработки сырья обладают рядом недостатков. В частности, промышленная реализация этих способов ограничена рядом проблем, связанных с

созданием замкнутой системы водооборота, что ведет к загрязнению окружающей среды сернистыми соединениями.

В то же время известен азотнокислый способ получения целлюлозы из отходов переработки злаков, рекомендованный Никитиным Н.И. для выделения волокнистой целлюлозы с высоким содержанием α -целлюлозы еще в середине прошлого века [1]. Сущность способа состоит в обработке растительного сырья разбавленным раствором азотной кислоты при температуре около 100 °С и атмосферном давлении с последующей экстракцией нецеллюлозных примесей разбавленным раствором гидроксида натрия.

С успехом азотнокислый способ был применен авторами [2-4] для получения льняной целлюлозы. В качестве способа выделения радиоактивно чистой целлюлозы авторами [5] предложена «азотнокисло-натронная делигнификация» загрязненных радионуклидами соломы злаковых и масличных культур.

Впервые азотнокислый способ получения целлюлозы был применен в ИПХЭТ СО РАН для обработки плодовых оболочек злаков и «энергетического» растения – мискантуса [6-9].

При обработке азотной кислотой целлюлозосодержащего сырья при температурах, близких к температуре кипения, происходит нитрование лигнина и его окисление азотной кислотой, а также удаление части гемицеллюлоз вследствие гидролиза. В результате такой обработки мискантуса получают лигноцеллюлозный материал (ЛЦМ) с содержанием остаточного лигнина в пределах 9-17 % [10]. Дальнейшее удаление лигнина, а точнее окисленного лигнина, проводят разбавленными растворами гидроксида натрия. Исследование экстракции окисленного лигнина из ЛЦМ и описание методов интенсификации этого процесса в литературе отсутствуют.

Можно предположить, что применение высокоэффективного оборудования такого, как аппараты роторно-пульсационного типа (РПА), позволит интенсифицировать процесс получения чистой технической целлюлозы за счет многофакторного воздействия на обрабатываемую среду: скоростных турбулентных течений, пульсаций давления, кавитационных эффектов, а также измельчения материала.

Целью данной работы является теоретическое и экспериментальное исследование процесса щелочной экстракции окисленного лигнина и сопутствующих продуктов с применением РПА из лигноцеллюлозного материала

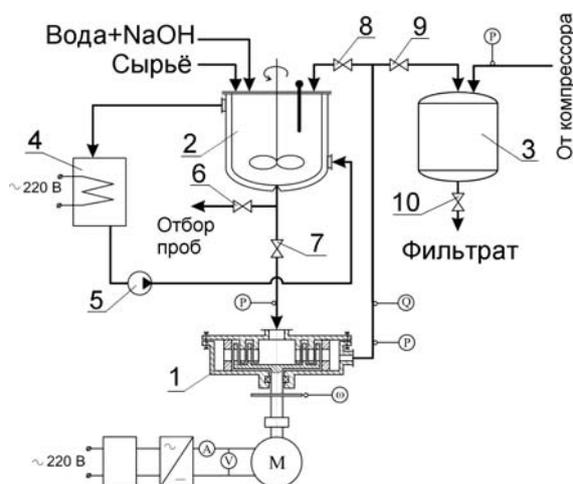
(ЛЦМ), полученного после азотнокислой варки соломы мискантуса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали ЛЦМ, полученный из соломы мискантуса на опытно-промышленной установке в 2010 году.

Анализ влажности, зольности, массовой доли остаточного лигнина в ЛЦМ и технической целлюлозе проводили по стандартным методикам [11].

Экстракцию лигнина из ЛЦМ исследовали на опытно-промышленной установке, схема которой приведена на рисунке 1. Основными элементами установки являются РПА (поз. 1), емкостной аппарат с мешалкой (поз. 2), друк-фильтр (поз. 3) и термостат (поз. 4). В экспериментах использовался РПА, имеющий в своем составе по 2 цилиндра ротора и статора и крыльчатку. Внешний радиус ротора равен 83 мм. Частота вращения ротора составляла 2885 мин⁻¹. Циркуляция обрабатываемой жидкости по контуру «емкостной аппарат – РПА» осуществлялась за счет насосного действия самого РПА.



1 – РПА; 2 – аппарат с мешалкой; 3 – друк-фильтр;
4 – термостат; 5 – насос; 6-10 – вентили

Рисунок 1. Схема экспериментальной установки

Эксперименты проводили в соответствии со следующей последовательностью операций:

1) в емкостной аппарат (поз. 2) заливали 40 л воды, затем включали мешалку и добавляли 0,8 кг NaOH;

2) с помощью термостата (поз. 4) осуществляли нагрев жидкости в аппарате до темпе-

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО АППАРАТА В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ ЛИГНИНА ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ратуры опыта, обеспечивая вместе с тем, полное растворение гидроксида натрия;
 3) открывали вентили поз. 7 и 8 при работающем РПА и производили циркуляцию раствора гидроксида натрия по контуру;
 4) производили загрузку в аппарат 2 ЛЦМ массой 5,3 кг, что при влажности сырья 80 % обеспечивает гидромодуль 1:42. Время загрузки ЛЦМ не превышало 5 мин;
 5) обрабатывали материал в течение часа, в процессе обработки производили отбор проб суспензии через 5, 10, 20, 40 и 60 минут после загрузки сырья в аппарат;
 6) полученную суспензию фильтровали на друк-фильтре (поз. 3) при давлении в 0,3-0,35 МПа, создаваемом компрессором;
 7) отфильтрованную техническую целлюлозу вновь загружали в аппарат и промывали горячей водой при тех же условиях в течение 10 мин;
 8) повторяли процедуру фильтрации (п. 6).

Отобранные пробы суспензии фильтровали в лабораторных условиях, промывали до нейтральной реакции среды, подсушивали и анализировали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки кинетики процесса была построена математическая модель экстракции веществ из пористых частиц.

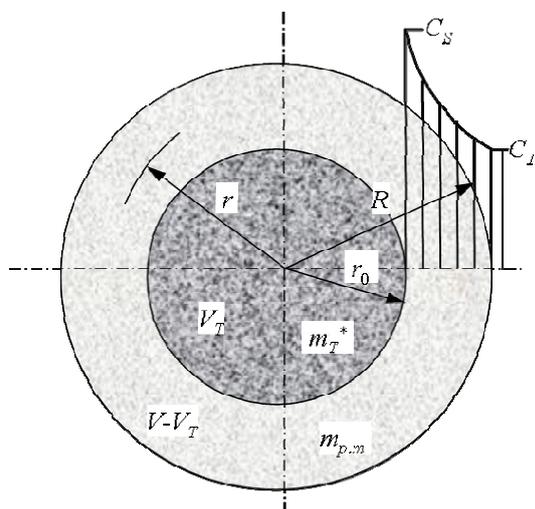


Рисунок 2. Схематическое изображение пористой частицы

Пористые частицы растительного сырья обладают фазовой неоднородностью. Она связана с тем, что часть объема радиусом r_0 (рисунок 2) включает в себя целевой компонент в твердом состоянии и его насыщенный раствор в порах. Другая часть объема, ограниченная областью от r_0 до поверхности час-

тицы лишена извлекаемого вещества в твердом состоянии, но содержит его в растворенном виде.

Уравнения материального баланса вещества внутри пористых частиц записываются в виде системы [12]:

$$\left\{ \begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial t} \int_{(V)} \left[U_T + \left(m_p^* + \frac{U_T - U_T}{\rho_T} \right) C \right] dV &= \\ = -D_i \int_{(F)} \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)_i dF - C_1 \frac{\partial V_A}{\partial t}, \\ -\frac{\partial}{\partial t} \int_{(V)} \left[U_T + \left(m_p^* + \frac{U_T - U_T}{\rho_T} \right) \rho \right] dV &= \\ = -D_i \int_{(F)} \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)_i dF - \rho_1 \frac{\partial V_A}{\partial t} \end{aligned} \right. \quad (1)$$

где t – время; V – объем частицы; U_T – масса извлекаемого твердого вещества в единице объема; m_p – объемная доля пор; ρ_T – плотность извлекаемого вещества; C – концентрация раствора в порах; ρ – плотность раствора с концентрацией C ; D_M – коэффициент массопроводности; $\left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)_i$ – градиент кон-

центрации по нормали на поверхности частицы; F – поверхность частицы; C_1 – концентрация раствора вне частицы; ρ_1 – плотность раствора с концентрацией C_1 ; V_d – дополнительный объем жидкости, проникающий в пористое тело вследствие освобождения объема при растворении; «*» соответствует условно начальному состоянию (после контакта частицы с жидкостью). Первое уравнение описывает баланс извлекаемого вещества, второе – баланс массы твердого вещества и жидкости. Умножая первое уравнение в системе (1) на ρ_1 , второе – на C_1 и вычитая второе из первого, получаем следующее уравнение:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} (U_T^* + m_p^* \psi \Delta C) V_T + \\ &+ \frac{\partial}{\partial t} m_{p.m} \psi \int_{V_T} (C - C_1) dV = \\ &= D_i \int_{(F)} \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)_i dF \end{aligned} \quad (2)$$

Полагая, что структура пористых частиц изотропна, извлекаемое вещество равномерно распределено по объему частицы, а отвод вещества происходит одинаково с каждой точки поверхности частицы, окончательно получаем систему уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\overline{X}_V}{X_{V0}} &= \varphi_0^3 + \frac{m_{p,m}}{U_{T,01} + m_{p,01}C_S} \times \\ &\times \left[\frac{\Delta C}{2} \varphi_0 (1 - \varphi_0) (1 + 2\varphi_0) + C_1 (1 - \varphi_0^3) \right]; \\ \tau &= \frac{1}{6} \frac{\varphi_0^2}{2} + \frac{\varphi_0^3}{3} - \frac{\delta}{6} (\ln \varphi_0 + \varphi_0 - \varphi_0^2); \\ \tau &= \frac{D_i t}{R^2} \cdot \frac{\Lambda}{m_{T,01} (1 - \psi \Lambda)}; \\ \delta &= \frac{m_{p,m} \psi \Lambda}{m_{T,01} (1 - \psi \Lambda)}; \Lambda = \frac{\Delta C}{\rho_T}; \end{aligned} \right. \quad (3)$$

где \overline{X}_V , X_{V0} – соответственно среднее и начальное объемное содержание вещества в частицах; $\varphi_0 = \frac{r_0}{R}$ – параметр, исключаемый

при определении функции $\frac{\overline{X}_V}{X_{V0}} = f(t)$;

$m_{p,m} = m_{p,0} + m_{T,0}$ – максимальная объемная доля пор, заполненных жидкостью (раствором); $m_{p,0}$ – объемная доля пор до контакта с жидкостью; $m_{T,0}$ – доля объема, занятая извлекаемым твердым веществом, до контакта

с жидкостью; $m_p^* = \frac{m_{p,0}}{1 - \lambda}$, $m_T^* = m_{T,0} - m_{p,0} \frac{\lambda}{1 - \lambda}$,

$\lambda = \frac{\rho_1 C_S - \rho_S C_1}{\rho_T (\rho_1 - C_1)} \approx \frac{C_S - C_1}{\rho_T}$, $\Delta C = C_S - C_1$;

$\psi = \frac{\rho_1 - \alpha C_1}{\rho_1 - C_1}$, $\rho_1 = \rho_0 + \alpha C_1$ – плотность раствора, соответствующая концентрации C_1 ,

ρ_0 – плотность растворителя, ρ_T – плотность извлекаемого вещества, $\rho_S = \rho_0 + \alpha C_S$ – плотность насыщенного раствора; α – опытный коэффициент; C_S – концентрация насыщения, R – радиус частицы; $U_T = m_T \cdot \rho_T$.

Массовая доля остаточного лигнина в исходном сырье – ЛЦМ из мискантуса – составила 8,60 % в пересчете на абсолютно сухое сырье. На рисунке 3 приведены фото ЛЦМ до РПА и технической целлюлозы после РПА, полученные с помощью электронного микроскопа.

На рисунке 3 видно, что исходный ЛЦМ представляет собой конгломераты растительных волокон, с толщиной порядка 300-400 мкм и различной длины. После обработки в РПА группы волокон практически полностью разъединяются на отдельные моноволокна, которые, кроме того, дополнительно измельчаются и укорачиваются. Толщина таких волокон составляет порядка 30 мкм.

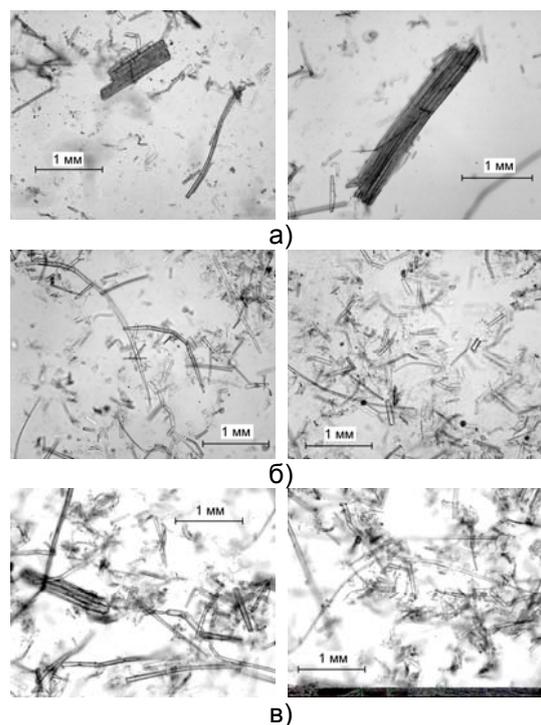


Рисунок 3. Фото ЛЦМ до обработки в РПА (а) и технической целлюлозы (ТЦ) после обработки в РПА (б, в), полученные с помощью электронного микроскопа: а – ЛЦМ до РПА; б – ТЦ после обработки в РПА с зазором 0,5 мм; в – ТЦ после обработки в РПА с зазором 2 мм.

Одним из основных параметров РПА, влияющих на степень измельчения материала и определяющих гидродинамическую обстановку в аппарате, является величина радиального зазора между ротором и статором. Из внешних факторов, ускоряющих большинство массообменных процессов, можно выделить повышение температуры. С другой стороны, из литературных источников [13, 14] известно, что повышение температуры в РПА приводит к снижению воздействия импульсного давления, генерируемого в каналах ротора и статора. Это происходит вследствие увеличения демпфирующего эффекта паровых пузырьков, содержащихся в жидкости. Так как оптимальная температура для развития кавитационных эффектов по [13] составляет 20-30 °С, то при такой температуре можно ожидать повышения скорости экстракции. В связи с этим эксперименты проводились в РПА с величиной радиального зазора 0,5 и 2 мм. Температура в разных опытах поддерживалась на уровне 30 и 60 °С.

Результаты определения зольности в исходном сырье и полученных образцах приведены в таблице 1, результаты определения

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО АППАРАТА В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ ЛИГНИНА ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

массовой доли остаточного лигнина приведены на рисунке 4 в виде графиков.

Как следует из данных таблицы 1 ни изменение способов обработки, ни изменение режимов не отражается на зольности образцов технических целлюлоз. Это связано с тем, что основным компонентом зольности являются соли кремниевой кислоты, которые возможно удалить из волокнистых продуктов только при использовании более концентрированного раствора гидроксида натрия.

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 4, следует, что основное влияние на качество (содержание остаточного лигнина) конечного продукта оказывает температура процесса.

При уменьшении температуры конечное содержание лигнина заметно повышается вследствие снижения его растворимости в растворе гидроксида натрия. Для сравнения эффективности РПА был проведен опыт по экстракции в емкостном аппарате с мешалкой (поз. 2) без циркуляции обрабатываемой суспензии по контуру. После часа обработки при температуре 60 °С содержание остаточного лигнина в технической целлюлозе составило 3,09 %.

На рисунке 4 показаны теоретические кривые и экспериментальные точки кинетики извлечения лигнина из ЛЦМ.

Таблица 1

Зольность в исходном ЛЦМ и технической целлюлозе* (масс. %)

Опыт	ЛЦМ	Время отбора пробы, мин				
		5	10	20	40	60
РПА (зазор=0,5 мм; температура=60 °С)	3,9	4,1	4,0	4,1	4,0	4,1
РПА (зазор=2,0 мм; температура=60 °С)	3,9	4,1	4,2	4,2	4,1	4,2
РПА (зазор=0,5 мм; температура=30 °С)	3,9	4,0	4,1	4,1	3,9	4,0

* в процентах в пересчете на массу абсолютно сухого материала

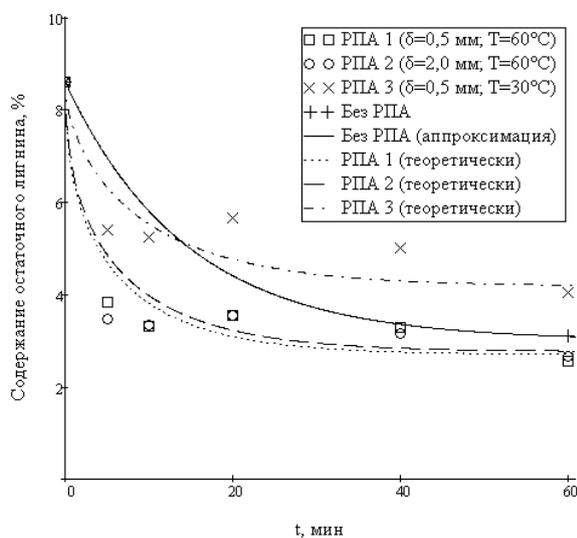


Рисунок 4. Зависимость экспериментальных и теоретических значений содержания остаточного лигнина от времени экстракции

В качестве исходных данных для модели использовались следующие значения. Плотность растворителя (вода) – $\rho_0 = 1000 \text{ кг/м}^3$; плотность извлекаемого вещества (лигнин) – $\rho_T = 1300 \text{ кг/м}^3$; доля объема, занятая извлекаемым твердым веществом, до контакта с жидкостью – $m_{T,0} = 0,086$ – принята равным относительно содержанию лигнина в сы-

рье; концентрация насыщения раствора – $C_S \approx 1,6 \text{ кг/м}^3$ (при 60 °С) и $C_S \approx 1,2 \text{ кг/м}^3$ (при 30 °С) – рассчитывалась исходя из объема растворителя и убыли лигнина в последних пробах; коэффициент α не оказывает существенного влияния и принят равным нулю, так как $\rho_1 \gg C_1$; радиус твердых частиц – $R=30 \text{ мкм}$ – принят исходя из дисперсного анализа ЛЦМ. Коэффициент массопроводности D_M и концентрация раствора в аппарате C_1 определялись по экспериментальным данным. Чтобы аппроксимировать данные эксперимента без РПА, они были дополнены еще одной точкой с концентрацией, соответствующей равновесной концентрации, в момент времени, равным бесконечности.

Как следует из результатов, приведенных на рисунке 4, при использовании РПА основная часть лигнина извлекается уже в первые 5-10 мин после начала обработки.

Исходя из данных по кинетике процесса экстракции, можно сделать вывод, что при обработке сырья в РПА происходит значительная интенсификация процесса по сравнению с обработкой в емкостном аппарате с мешалкой: ускорение процесса экстракции лигнина и повышение качества (снижение содержания остаточного лигнина) целевой технической целлюлозы. Содержание лигнина, получаемое после 40-60 мин обработки в

емкостном аппарате, достигается в РПА уже через 5-10 мин. Таким образом, процесс экстракции ускоряется более чем в 5 раз.

Из представленных результатов видно, что при повышении температуры с 30 °С до 60 °С содержание остаточного лигнина уменьшается примерно в 1,5 раза, что может значительно сказаться на качестве продукта при более низких значениях гидромодуля экстракции.

ВЫВОДЫ

Впервые проведены исследования процесса экстракции окисленного лигнина из лигноцеллюлозного материала мискантуса на опытно-промышленной установке с использованием РПА.

На основании анализа полученных экспериментальных данных и теоретических кривых показано, что обработка ЛЦМ в РПА значительно интенсифицирует процесс экстракции лигнина (более чем в 5 раз) в сравнении с обработкой в емкостном аппарате с мешалкой. При этом также повышается качество целевой технической целлюлозы (снижается содержание остаточного лигнина). Повышение температуры с 30 °С до 60 °С ведет к уменьшению количества остаточного лигнина в сырье в 1,5 раза.

Работа выполнена в рамках проекта 5 программы 19 Президиума РАН «Химическое обогащение возобновляемого «концентрированного» целлюлозосодержащего сырья».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин Н.И.. Химия древесины и целлюлозы. – М.-Л.: Изд-во АН СССР. – 1962. – 711 с.

2. Яруллин Р.И., Архипов А.И., Нусинович Д.С. и др. // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – С. 133-136.

3. Прусов А.Н., Прусова С.М., Голубев А.Е. // Оборонная техника. – № 4-5. – 2009. – С. 97-103.

4. Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г. и др. // Патент РФ № 2353626. – Оpubл. 27.04.2009.

5. Торгашов В.И., Герт Е.В., Зубец О.В., Капуцкий Ф.Н. // Химия растительного сырья. 2009. – № 4. – С. 45-54.

6. Золотухин В.Н., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. // Химия и технология растительных веществ: Материалы VI Всеросс. конф., Санкт-Петербург, 14-18 июня 2010 г. – Санкт-Петербург: ООО Сборка, 2010. – С. 37.

7. Золотухин В.Н., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. // Синтез и разработка технологии компонентов высокоэнергетических составов и химических продуктов гражданского применения: тезисы докладов научно-технической конференции, посвященной 50-летию отдела 20 ФГУП «ФНПЦ «Алтай» (17-18 июня 2010 г., г. Бийск). – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – С. 55-57.

8. Будаева В.В. Золотухин В.Н., Томильцева Н.А., Севодина А.А. // Ползуновский вестник, 2010. – № 3. – С. 231-236.

9. Будаева В.В., Золотухин В.Н., Митрофанов Р.Ю., Архипова О.С. // Ползуновский вестник, 2010. – № 3. – С. 240-245.

10. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 328-335.

11. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

12. Аксельруд, Г. А. Экстрагирование (система твердое тело – жидкость) – Л.: Химия. – 1974 – 256 с.

13. Промтов, М. А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика – М.: Машиностроение-1, 2001. – 264 с.

14. Зимин, А. И. Прикладная механика прерывистых течений – М.: Фолиант, 1997. – 305 с.