

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА В РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОМ АППАРАТЕ

О.С. Иванов, М.С. Василишин, В.В. Будаева, В.Н. Золотухин,
А.Г. Карпов, Е.И. Макарова, М.Н. Берещинова

Проведено сравнительное исследование процесса щелочной делигнификации целлюлозосодержащего продукта из плодовых оболочек овса в емкостном аппарате с перемешивающим устройством и в роторно-пульсационном аппарате (РПА) промышленного масштаба. Установлено, что РПА имеет ряд преимуществ: обработка в нём происходит за меньшее время, обеспечивая более высокую степень удаления примесей: золы, лигнина и пентозанов. В результате проведения пробного ферментативного гидролиза обнаружены более высокая концентрация редуцирующих веществ (РВ) в гидролизате образца волокнистого продукта, обработанного в РПА, и близкие значения выхода РВ на массу субстрата за вычетом лигниновой составляющей.

Ключевые слова: плодовые оболочки овса, делигнификация, роторно-пульсационный аппарат, зола, лигнин, целлюлоза.

Плодовые оболочки злаков являются концентрированной формой недревесного целлюлозосодержащего сырья. Его глубокая переработка предполагает как выделение целлюлозной составляющей для последующего получения чистой целлюлозы [1, 2] и её эфиров [3], так и освобождение от лигнина с целью обеспечения её эффективного ферментативного гидролиза в растворимые сахара-субстраты [4] для биотоплива [5], молочной кислоты, бактериальной целлюлозы и т.д.

Интенсификация процессов переработки такого сырья неразрывно связана с созданием высокоэффективного оборудования, в том числе и аппаратов роторно-пульсационного типа (РПА) [6, 7, 8]. Ранее нами проводились исследования возможности применения РПА в процессах экстракции арабиногалактана из древесины лиственницы сибирской [9], а также делигнификации российского мискантуса [10].

В этой связи, целью работы является исследование процесса щелочной обработки плодовых оболочек овса (ПОО) в РПА и его сравнение с вариантом реализации процесса в емкостном аппарате с перемешивающим устройством.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – ПОО, предоставленные ОАО «Бийский элеватор» (урожай 2011 г.), подвергались предварительному гидролизу 0,2 %-ной азотной кислотой (гидро модуль М=15) в течение 3–4 ч при температуре 90–95 °С. После сушки полученный таким об-

разом целлюлозосодержащий продукт (ЦСП) обрабатывали в лабораторных условиях щелочным раствором в колбе, а также в стандартном емкостном аппарате с перемешивающим устройством и в РПА.

Обработка в колбе объёмом 3 л, снабжённой перемешивающим устройством ($n=5-8$ об/с), проводилась в следующей последовательности: заливался 2 %-ный водный раствор NaOH и загружался ЦСП (гидро модуль М=40). Суспензия непрерывно перемешивалась в течение 2 или 4 ч при температуре 20–25 °С. Полученные продукты выделялись в следующей последовательности технологических операций: фильтрация, промывка водой, обработка слабой азотной кислотой (декатионирование), отмывка водой, отжим, сушка. Анализ образцов волокнистых продуктов ВП-2ч и ВП-4ч на показатели: зольность, массовая доля (м.д.) кислотонерастворимого лигнина, м.д. целлюлозы по Кюршнеру, м.д. пентозанов в пересчёте на абсолютно сухое вещество (а.с.в.) – проводили по стандартным методикам [11].

Обработку ЦСП в емкостном аппарате проводили в следующем порядке: в аппарат при включенном перемешивающем устройстве ($n=1,5$ об/с) заливали 2 %-ный раствор NaOH в объёме 60 л, затем дозировали сухой ЦСП массой 1,5 кг. Через 30 мин непрерывного перемешивания исходного ЦСП в щелочном растворе отбирали нулевую пробу (№ 0). Температура суспензии составляла 22–25 °С. Далее перемешивающее устройство в емкостном аппарате выключали и включали двигатель РПА

($n=48$ об/с, величина радиального зазора между ротором и статором $\delta=2 \cdot 10^{-3}$ м), в результате чего производили циркуляцию суспензии по схеме «емкостной аппарат – РПА – емкостной аппарат». Через определённые интервалы времени отбирали пробы суспензии объемом 2 л каждая (№ 1–5). Температура во время проведения процесса составляла 38–40 °С.

Отобранные пробы суспензии сразу же подвергались фильтрации, отмывке водой, отжиму, обработке 1 %-ной азотной кислотой (декатионирование), повторной фильтрации, промывке водой и сушке. Полученные таким способом образцы анализировали методом, аналогичным вышеописанному.

По окончании процесса суспензию фильтровали и обрабатывали аналогично пробам с получением целевого волокнистого продукта ВП-РПА.

Методика проведения ферментативного гидролиза аналогична описанной в работе [4]. Исследованы гидролизаты двух субстратов: ВП-2ч и ВП-РПА с применением ферментных препаратов «Брюзайм BGX» и «Целлолюкс-А» в течение 24 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Некоторые физико-химические свойства исходного ЦСП и полученных из него ВП обработкой в различных типах оборудования представлены в таблице 1. Фотографии исходного ЦСП, ВП до РПА (№ 0) и после обработки в РПА через 5 и 10 мин (№ 1 и № 2), соответственно, представлены на рисунке 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства исходного ЦСП и полученных из него ВП обработкой в различных видах оборудования

Обозначение образца	Время обработки, мин.	Зольность, %	М.д. лигнина, %	М.д. пентозанов, %	М.д. целлюлозы, %
ЦСП	–	6,68	22,11	14,60	67,30
Обработка в колбе					
ВП-2ч	120	5,67	17,42	8,90	78,70
ВП-4ч	240	5,07	16,02	7,40	81,60
Обработка в емкостном аппарате					
ВП проба №0	30	6,09	21,98	–	70,40
Обработка в РПА					
ВП-РПА проба №1	5	4,36	18,35	–	75,80

Продолжение Таблицы 1

ВП-РПА проба №2	10	4,12	17,63	–	80,20
ВП-РПА проба №3	15	4,02	15,68	–	80,90
ВП-РПА проба №4	30	3,58	14,14	–	82,60
ВП-РПА проба №5	60	3,52	13,03	9,00	85,10
ВП-РПА	–	3,50	13,00	9,00	85,30

Как следует из полученных экспериментальных данных, обработка ЦСП в колбе, снабжённой перемешивающим устройством, в течение 2 и 4 ч обеспечивает снижение зольности в полученных ВП с 6,68 % до 5,67 % и 5,07 %, соответственно, м.д. лигнина – с 22,11 % до 17,42 % и 16,02 %, м.д. пентозанов – с 14,60 % до 8,90 % и 7,40 %. В результате, м.д. целлюлозы возрастает с 67,30 % до 78,70 % и 81,60 %, соответственно.



Рисунок 1. Фотографии исходного ЦСП, ВП до РПА (№ 0) и после обработки в РПА через 5 и 10 мин (№ 1 и № 2), соответственно.

При использовании емкостного аппарата после перемешивания ЦСП в щелочном растворе в течение 30 мин (ВП проба № 0) зольность снижается на 0,59 % (с 6,68 % до 6,09 %), м.д. лигнина уменьшается всего на 0,13 % (с 22,11 % до 21,98 %), а сам ЦСП набухает и практически не теряет формы (рисунок 1).

При обработке в РПА уже через 5 мин (ВП-РПА проба № 1) наблюдается заметное снижение зольности и м.д. лигнина, а через 10 мин (ВП-РПА проба № 2) происходит практически полная деструкция лигноуглеводной матрицы ЦСП. После обработки в РПА в течение 60 мин (ВП-РПА проба № 5) зольность снизилась до 3,52 %, м.д. лигнина – до 13,03 %. Следует отметить, что за последние 30 мин процесс уда-

ления золы и лигнина существенно замедлился, в связи с чем более длительная обработка в РПА экономически нецелесообразна.

Сравнение результатов обработки ЦСП в РПА и в колбе при перемешивании, показывает, что после обработки в течение 2 ч удаётся снизить м.д. лигнина до того уровня, который в РПА достигается всего за 10 мин, при этом зольность ВП, прошедшего обработку в РПА, заметно ниже. Увеличение времени обработки в колбе до 4 ч незначительно повлияло на качество ВП, но при этом заметно увеличилось потери целевого продукта.

В результате обработки с использованием РПА получен волокнистый продукт со следующими показателями качества: зольность – 3,52 %, м.д. лигнина – 13,03 %, м.д. пентозанов – 9,04 %, м.д. целлюлозы – 85,10 %. Деструкции лигноуглеводной матрицы ПОО и, как следствие, более полного удаления лигнина удалось достичь благодаря комплексному гидромеханическому воздействию, имеющему место в РПА, заключающемуся в диспергировании твёрдой фазы суспензии и высокоградиентном нестационарном течении обрабатываемой среды через прерыватель аппарата.

Результаты исследования ферментативного гидролиза двух субстратов ВП-2ч и ВП-РПА представлены на рисунке 2 в виде зависимости изменения концентрации редуцирующих веществ (РВ) от продолжительности процесса.

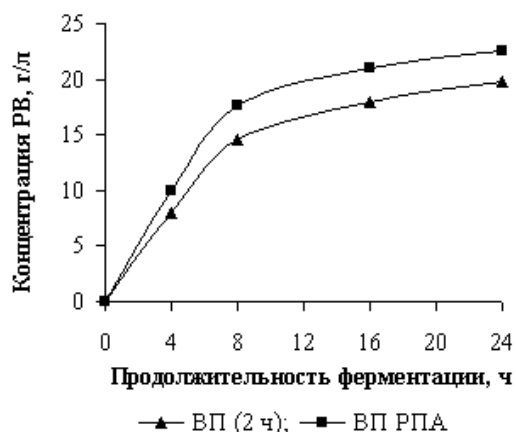


Рисунок 2 – Зависимость концентрации РВ от продолжительности ферментативного гидролиза субстратов ВП-2ч и ВП-РПА

Как следует из представленных данных, концентрация РВ в гидролизате субстрата ВП-РПА значительно выше соответствующих значений субстрата ВП-2ч в течение 24 ч. Спустя указанное время разница концентраций

уменьшается и, в среднем, составляет 1,5 г/л или 4,10 %.

В таблице 2 приведены результаты гидролиза по окончании процесса: выход РВ на массу субстрата без вычета и с вычетом лигнинной составляющей.

Конечные выходы РВ для обоих субстратов свидетельствуют об их близкой реакционной способности (87,00 % у ВП-РПА и 82,60 % у ВП-2ч, соответственно).

Таблица 2 – Выходы РВ на навеску субстрата без вычета и с вычетом лигнинной составляющей для образцов ВП-2ч и ВП-РПА

Обозначение образца	Выход РВ на массу субстрата, %	
	без вычета лигнинной составляющей	с вычетом лигнинной составляющей
ВП-2ч	53,30	64,50
ВП-РПА	57,40	66,00

Близость значений выхода РВ с вычетом лигнинной составляющей для двух субстратов свидетельствует также и о высокой ферментативной активности смеси ферментных препаратов «Брюзайм ВGX» и «Целлолюкс-А» в отношении исследуемых субстратов.

ВЫВОДЫ

В результате исследования процесса щелочной делигнификации целлюлозосодержащего продукта из плодовых оболочек овса в емкостном аппарате с перемешивающим устройством и в роторно-пульсационном аппарате промышленного масштаба установлено, что последний имеет ряд преимуществ: обработка в нём происходит за меньшее время, обеспечивая при этом более высокую степень удаления примесей: золы, лигнина и пентозанов.

Проведение пробного ферментативного гидролиза в течение 24 ч показало более высокую концентрацию РВ в гидролизате образца ВП-РПА и близкие значения выхода РВ за вычетом лигнинной составляющей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотухин В.Н., Будаева В.В. Сравнительная характеристика целлюлоз, полученных щелочной делигнификацией из нетрадиционного сырья / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф., Барнаул, 24 – 26 апреля 2012 / Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – С. 75 – 77.

2. Будаева В.В., Сакович Г.В. Нетрадиционные целлюлозы для технической химии / Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии: сборник научных трудов. – Новосибирск: Наука, 2011. – С. 281 – 295.

3. Будаева В.В., Обрезкова М.В., Томильцева Н.А., Сакович Г.В. Карбоксиметилцеллюлоза из плодовых оболочек овса // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2011. – № 9. – С. 41 – 45.

4. Макарова Е.И., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Использование мультиэнзимных композиций для гидролиза нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4 – 1. – С. 192 – 198.

5. Jordan D.B., Bowman M.J., Braker J.D., Dien B.S., Hector R.E., Lee C.C., Mertens J.A., Wagschal K. Plant cell walls to ethanol // Biochem. J. – 2012. – 442. – P. 241 – 252.

6. Балабудкин М.А. Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности. – М.: Медицина, 1983. – 160 с.

7. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. – М.: Машиностроение – 1. – 2001. – 260 с.

8. Иванов О.С., Василишин М.С., Ахмаде-ев И.Р., Карпов А.Г. Исследование процесса обработки корнеплодов топинамбура в роторно-пульсационном аппарате / Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 2-ой Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Бийск: БТИ (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 14 – 15 мая 2009. – С. 85 – 91.

9. Василишин М.С., Будаева В.В., Кухленко А.А., Карпов А.Г., Иванов О.С., Орлов С.Е., Бабкин В.А., Медведева Е.Н. Экстракция арабиногалактана из опилок лиственницы сибирской в аппарате роторно-пульсационного типа // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4 – 1. – С. 168 – 173.

10. Орлов С.Е., Будаева В.В., Кухленко А.А., Карпов А.Г., Василишин М.С., Золотухин В.Н. Исследование эффективности роторно-пульсационного аппарата в процессе экстракции лигнина из недревесного растительного сырья // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4 – 1. – С. 183 – 188.

11. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 73 – 75, 79 – 80, 106 – 107, 119 – 120, 161 – 164, 200 – 203, 229, 250 – 254.

Иванов Олег Сергеевич, к.т.н., научный сотрудник лаборатории процессов и аппаратов хими-

ческих технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322. E-mail: ipcet@mail.ru

Василишин Михаил Степанович, к.т.н., доцент, заведующий лабораторией процессов и аппаратов химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322. E-mail: ipcet@mail.ru

Будаева Вера Владимировна, к.х.н., заведующая лабораторией биоконверсии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322. E-mail: ipcet@mail.ru

Золотухин Владимир Николаевич, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322. E-mail: ipcet@mail.ru

Карпов Анатолий Геннадьевич, научный сотрудник лаборатории процессов и аппаратов химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322. E-mail: ipcet@mail.ru

Макарова Екатерина Ивановна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322. E-mail: ipcet@mail.ru

Бережинова Марина Николаевна, ведущий инженер лаборатории биоконверсии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322. E-mail: ipcet@mail.ru