

ТЕПЛОМАСООБМІННІ ПРОЦЕСИ ПРИ ДЕЛІГНІФІКАЦІЇ ПШЕНИЧНОЇ СОЛОМИ В РОТОРНО-ПУЛЬСАЦІЙНОМУ АПАРАТІ

О. О. Ободович, доктор технічних наук, професор

Інститут технічної теплофізики НАН України

E-mail: tdsittf@ukr.net

В. Г. Горобець, доктор технічних наук, професор

Національний університет біоресурсів і природокористування України

E-mail: gorobetsv@ukr.net

В. В. Сидоренко, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник

E-mail: tdsittf@ukr.net

***О. О. Переяславцева, кандидат технічних наук, провідний науковий
співробітник***

E-mail: tdsittf@ukr.net

Т. А. Резакова, кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник

E-mail: tdsittf@ukr.net

Інститут технічної теплофізики НАН України

Анотація. При виробництві біопалива на території України найбільш широко використовується пшениця і соняшник. Виробництво біоетанолу з лігноцелюлозної сировини (пшеничної соломи) має як ряд переваг, так і недоліків порівняно з традиційною сировиною, що містить крохмаль, що обумовлено складною структурою лігноцелюлозної біомаси. Обов'язковим етапом переробки сировини є попередня підготовка її до гідролізу.

Одним із завдань дослідження є делігніфікація пшеничної соломи та підвищення ефективності попередньої обробки лігноцелюлозної сировини при використанні фізичних ефектів, що відбуваються при русі в'язкої рідини в роторно-пульсаційних апаратах. Як об'єкт для досліджень була пшенична солома. Кількість виділеного лігніну визначалось ваговим методом.

Результати проведених експериментальних досліджень показали, що при обробці водної дисперсії соломи в роторно-пульсаційному апараті відбувається її нагрівання до температури, при якій забезпечується інтенсивне вивільнення лігніну. Основним механізмом цих процесів є дисипація кінетичної енергії обертання ротора. Показано, що застосування роторно-пульсаційних апаратів для розігрівання сировини, призначеної для гідролізу, є ефективним замінником зовнішніх теплових джерел енергії. Знайдено, що обробка водної дисперсії соломи у

співвідношенні 1:10 протягом 70 хв призводить до вивільнення 42 % лігніну. Зміна гідромодуля з 1:10 до 1:5 збільшує процентний вихід лігніну до 58 %.

Ключові слова: *пшенична солома, делігніфікація, попередня підготовка, роторно-пульсаційний апарат, дисипація енергії*

Актуальність. Використання відновлювальних джерел енергії є одним із важливих напрямків енергетичної політики України, спрямованої на заощадження традиційних паливно-енергетичних ресурсів та поліпшення стану навколишнього природного середовища. Збільшення обсягів використання відновлювальних джерел енергії в енергетичному балансі України дає змогу підвищити рівень диверсифікації джерел енергоносіїв, що сприятиме зміцненню енергетичної незалежності держави. У транспортній сфері використання відновлювальних джерел енергії полягає в поступовому збільшенні виробництва альтернативних видів палива, а саме біодизелю та біоетанолу.

Виробництво біоетанолу з лігноцелюлозної сировини має як ряд переваг, так і недоліків порівняно з традиційною сировиною, що містить крохмаль. Перевагами лігноцелюлозної сировини є те, що це зазвичай відходи або цілеспрямовано вирощені енергетичні культури, зібрані з маргінальних земель, непридатних для інших культур.

Клітинна стінка рослини складається з мережі мікрофібрил целюлози та зшиваючих гліканів, вбудованих у високорозгалужену матрицю пектинових полісахаридів. Найпоширенішим додатковим полімером у вторинних стінках є лігнін, складна мережа фенольних сполук. Через складну структуру та неподатливу природу лігноцелюлозної біомаси обов'язковим етапом її переробки є етап попередньої підготовки до гідролізу.

У результаті попередньої підготовки складні лігноцелюлозні структури перетворюються на прості компоненти (целюлозу, геміцелюлози та лігнін), що, як правило, супроводжується видаленням лігніну, збереженням геміцелюлоз, зниженням кристалічності целюлози та збільшенням пористості матеріалу. Наявність лігніну та геміцелюлози перешкоджає доступу гідролітичних ферментів до поверхні целюлозних волокон у технології ферментативного гідролізу. Основна

мета процесу попередньої обробки є видалення лігніну та геміцелюлози, зниження кристалічності целюлози та збільшення пористості лігноцелюлозних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Серед багатьох методів впливу на лігноцелюлозну сировину під час попередньої підготовки в промисловому виробництві впроваджено декілька, а саме паровий вибух, одно- та двоступенева обробка розбавленими кислотами, обробка аміаком у поєднанні з обробкою парою [1]. Процес лужної попередньої обробки сировини в целюлозно-паперовій промисловості є класичним.

Основними факторами, що визначають ефективність процесу попередньої підготовки, є механічний вплив, температура, тиск, гідравлічний модуль, тривалість процесу, концентрація хімічного агента.

Механічна обробка збільшує площу поверхні оброблюваної сировини, яка доступна для целюлолітичних ферментів. Доведено, що тонке подрібнення сировини дозволяє збільшити вихід редукуючих речовин при її гідролізі [2].

Іншим фактором є температура процесу попередньої обробки. У технології парового вибуху підвищення температури від 120 до 270 °C призводить до більшої солюбілізації геміцелюлози [3] Визначено, що підвищення температури процесу при попередній обробці сировини розчином сірчаної кислоти, розчином гідроксиду натрію або використанні технології hot water pretreatment призводить до збільшення ступеню конверсії целюлози. Залежність виходу лігніну від температури та часу обробки в автоклаві пшеничної соломи при наявності 2,5 % розчину гідроксиду натрію вивчалися Asghar U, Irfan M, Iram M та іншими авторами [4]. Результати досліджень показали, що час обробки сировини протягом 90 хв при 121 °C сильно впливає на субстрат, досягаючи максимального вмісту целюлози 83 %, делігніфікації 81 % та вмісту геміцелюлози 10,5 %.

Всі вищезгадані способи попередньої обробки лігноцелюлозної сировини до гідролізу проводилися із зовнішнім підведенням теплової енергії.

Одним зі шляхів підвищення ефективності попередньої обробки лігноцелюлозної сировини є використання теплофізичних ефектів, що відбуваються при русі в'язкої рідини в роторно-пульсаційних апаратах [5].

Мета дослідження – вивчення ступеня делігніфікації пшеничної соломи та підвищення ефективності попередньої обробки лігноцелюлозної сировини при використанні фізичних ефектів, що відбуваються при русі в'язкого рідинного середовища в роторно-пульсаційних апаратах.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

- визначити вплив гідромодуля водної дисперсії соломи пшеничної на ступінь делігніфікації лігноцелюлозної сировини протягом її обробки в роторно-пульсаційному апараті із застосуванням луку як реагенту;
- визначити вплив температури отриманої дисперсії на ступінь вивільнення лігніну.

Матеріали та методи дослідження. Сировиною для досліджень була вибрана пшенична солома з середнім розміром частинок 100 мікрон. Дослідження проводилися на експериментальній установці, опис та принцип роботи якої наведено в роботі [6].

Наважку соломи в кількості, визначеній умовами експерименту, замочували у двох літрах водопровідної води. Решту води змішували з гідроксидом натрію в кількості 1 % від загальної маси. Отриманим розчином заповнювали приймальну ємкість та роторно-пульсаційний апарат. Встановлювали необхідну частоту обертання ротора та додавали необхідну решту води. Запускали двигун. Протягом визначеного часу обробки отримана водна дисперсія соломи циркулювала в замкнутому контурі, що включає приймальну ємність і роторно-пульсаційний апарат. Проби для досліджень відбирали через визначені проміжки. Фільтруванням розділяли тверду частину та фільтрат.

Для визначення вмісту лігніну у фільтрат додавали сірчану кислоту при перемішуванні до значень $\text{pH} = 2$, який необхідний для виділення лігніну з розчину, після чого суспензію фільтрували через попередньо зважений паперовий фільтр. Висушений фільтр із залишком лігніну зважували на вагах з точністю 0,001 г [7].

При досягненні досліджуваним субстратом температури, достатньої для здійснення необхідних хімічних перетворень, рідинний субстрат шляхом багатократної циркуляції оброблювався в роторно-пульсаційному апараті. Субстрат після обробки в апараті надходив до приймальної ємкості системою трубопроводів.

У трубопроводах і в приймальній ємкості відбувалось його часткове охолодження внаслідок теплових втрат із зовнішніх поверхонь обладнання. Додаткові втрати теплоти відбувалися також безпосередньо з поверхні апарату.

Результати досліджень та їх обговорення. На рис.1 представлено динаміку зміни температури води та суміші в залежності від часу обробки в експериментальній установці зі швидкістю обертання ротора 47,75 об/с при різному співвідношенні компонент тверда речовина/вода.

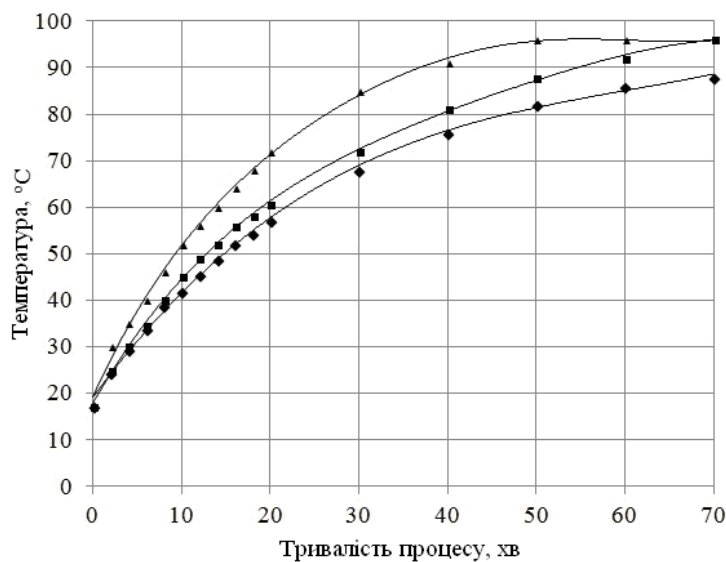


Рис. 1. Динаміка зміни температури водної дисперсії соломи в залежності від часу обробки при співвідношенні тверда речовина / вода:
■ - 1:10; ▲ - 1: 5; ♦ - вода

За вказаних умов обробки відбирались зразки досліджуваного субстрату через кожні 10 хв. З отриманих залежностей (рис. 1) випливає, що при обробці протягом 60 хв водної дисперсії соломи зі співвідношенням тверда речовина / вода 1:10 її температура підвищується з 20 °C до 87,5 °C. Якщо зазначене співвідношення становить 1:5, то при однаковому часі обробки водна дисперсія розігрівається до 97,7 °C. Проведені дослідження вказують на доцільність застосування роторно-пульсаційних апаратів для розігрівання сировини, яка використовується для її гідролізу.

Дані про кількість вилученого лігніну наведено в таблиці.

Залежність кількості лігніну при різній концентрації твердого компонента від тривалості обробки при швидкості обертання ротора 47,75 об/с

Тверда речовина/вода 1:10							
Номер досліду	1	2	3	4	5	6	7
Тривалість процесу, хв	10	20	30	40	50	60	70
% виходу лігніну	10	18	25	32	38	41	42
Тверда речовина/вода 1:5							
% виходу лігніну	18	29	36	45	50	55	58

На підставі даних, наведених в табл. 1, можна зробити висновок, що обробка водної суспензії соломи в роторно-пульсаційному апараті дозволяє видаляти до 42 % лігніну протягом 70 хв при атмосферному тиску без витрат теплової енергії зовнішнім джерелом.

Зміна гідромодуля водної дисперсії соломи від значення 1:10 до 1:5 призводить до збільшення кількості виділеного лігніну, оскільки температура суміші зростає більш інтенсивно.

Подальше збільшення вмісту соломи в суміші призводить до значного споживання енергії та нестабільної роботи вибраної конструкції роторно-пульсаційного апарата.

Як показали дослідження, підвищення температури середовища, що обробляється в роторно-пульсаційному апараті, здійснюється за рахунок дисипації механічної енергії в робочому об'ємі апарату. Результати досліджень [8] показали, що процес дисипації найбільш інтенсивний в зазорі між ротором та статором, де відбуваються найбільш суттєві зміни деформації швидкості та турбулізація потоку в рідинному середовищі.

Висновки і перспективи.

1. За результатами експериментальних досліджень встановлено, що для розігріву водної дисперсії соломи до температури, при якій інтенсивно відбувається вивільнення лігніну, доцільно використовувати роторно-пульсаційні апарати. При цьому зменшуються енергетичні витрати, що обумовлено використанням зовнішньої подачі теплової енергії для підігрівання оброблюваної сировини.

2. Встановлено, що обробка водної дисперсії соломи в співвідношенні 1:10 за рахунок дисипації енергії протягом 70 хв призводить до вивільнення 42 % лігніну. Зміна гідромодулю з 1:10 до 1:5 призводить до збільшення процентного виходу лігніну до 58 %.

Список використаних джерел

1. Valdivia M., Galan J. L., Laffarga J., Ramos J. L. (2016). Biofuels 2020: Biorefineries based on lignocellulosic materials. *Microb Biotechnol*, 9(5), pp. 585-594.
2. Nurtdinov R. M., Valeeva R. T., Mukhachev S. G., Kharina M. V. (2011). Predvaritelnaia obrabotka rastitelnogo syria i otkhodov selskokhoziaistvennogo proizvodstva s tseliu povysheniia vykhoda redutsiruiushchikh veshchestv. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 9, pp. 264-267.
3. Duff S. J. B., Murray W. D. (1996), Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review. *Bioresour. Technol.*, 55, pp. 1-33.
4. Asghar, U., Irfan, M., Iram, M., et al. (2015). Effect of alkaline pretreatment on delignification of wheat straw. *Nat Prod Res.*9(2), pp. 125-131. doi:10.1080/14786419.2014.964712
5. Долинский А. А., Иваницкий Г. К. Тепломассобмен и гидродинамика парожидкостных дисперсных средах. *Теплофизические основы дискретно-импульсного ввода энергии*, К.: Наукова думка, 2008.
6. Larysa A. Sablii, Oleksandr M. Obodovych, Vitalii V. Sydorenko, Tamila, V. Sheyko (2019), Study of wheat straw delignification in a rotary-pulsation apparatus. *Acta Periodica Technologica*. Vol. 51, pp. 103-111.
7. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для ВУЗов, М.: Экология, 1991.
8. Басок Б. И., Давиденко Б. В., Ободович А. Н., Пироженко И. А. Диссипация энергии в активной зоне роторно-пульсационного аппарата. *Доповіді НАН України*. 2006. 12. С. 81-87.

References

1. Valdivia, M., Galan, J. L., Laffarga, J., Ramos, J. L. (2016). Biofuels 2020: Biorefineries based on lignocellulosic materials. *Microb Biotechnol*, 9(5), 585-594.
2. Nurtdinov, R. M., Valeeva, R. T., Mukhachev, S. G., Kharina, M. V. (2011). Predvaritelnaia obrabotka rastitelnogo syria i otkhodov selskokhoziaistvennogo proizvodstva s tseliu povysheniia vykhoda redutsiruiushchikh veshchestv, *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 9, 264-267.
3. Duff, S. J. B., Murray, W. D. (1996). Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review. *Bioresour. Technol.*, 55, 1-33.
4. Asghar, U., Irfan, M., Iram, M., et al. (2015), Effect of alkaline pretreatment on delignification of wheat straw. *Nat Prod Res.*9(2), 125-131. doi:10.1080/14786419.2014.964712
5. Dolinsky, A. A., Ivanitsky, G. K. (2008). *Teplomassobmen i gidrodinamika parozhidkostnykh dispersnykh sredakh. Teplofizicheskiye osnovy diskretno-impul'snogo*

vvoda energii, [Heat and mass transfer and hydrodynamics of vapor-liquid dispersed media. Thermophysical fundamentals of discrete-pulse energy input]. Kyiv: Naukova Dumka.

6. Sablii, L. A., Obodovych, O. M., Sydorenko, V. V., Sheyko, T. V. (2019). Study of wheat straw delignification in a rotary-pulsation apparatus. *Acta Periodica Technologica*, 51, 103-111.

7. Obolenskaya, A. V., Elnitskaya, Z. P., Leonovich, A. A. (1991). *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow: Ecology.

8. Basok, B. I., Davidenko, B. V., Obodovich, A. N., Pirozhenko, I. A. (2006). Dissipatsiya energii v aktivnoy zone rotorno-pul'satsionnogo apparata [Energy dissipation in the core of a rotary pulsation apparatus]. *Dopovidi NAS of Ukraine*, 12, 81-87.

HEAT AND MASS EXCHANGE PROCESSES DURING THE DELIGNIFICATION OF WHEAT STRAW IN THE ROTOR-PULSATION APPARATUS

O. Obodovich, V. Gorobets, V. Sydorenko, E. Pereiaslavl'tseva, T. Rezakova

Abstract. *In the production of biofuel in Ukraine, wheat and sunflower are most widely used. The production of bioethanol from lignocellulosic raw materials (wheat straw) has both a number of advantages and disadvantages compared to traditional raw materials containing starch, due to the complex structure of lignocellulosic biomass. A mandatory stage of raw material processing is its preliminary preparation for hydrolysis.*

One of the tasks of the research is the delignification of wheat straw and the improvement of the efficiency of the preliminary treatment of lignocellulosic raw materials using the physical effects that occur during the movement of a viscous liquid in rotary-pulsation devices. Wheat straw was used as an object for research. The amount of isolated lignin was determined by the weight method.

The results of the experimental studies showed that during the processing of the aqueous dispersion of straw in the rotary-pulsation apparatus, it is heated to a temperature at which intensive release of lignin is ensured. The main mechanism of these processes is the dissipation of the kinetic energy of the rotor rotation. It is shown that the use of rotary-pulsation devices for heating raw materials intended for hydrolysis is an effective substitute for external thermal energy sources. It was found that the treatment of aqueous dispersion of straw in a ratio of 1:10 for 70 min. leads to the release of 42 % of lignin. Changing the hydromodulus from 1:10 to 1:5 increases the percentage yield of lignin to 58 %.

Key words: *wheat straw, delignification, preliminary preparation, rotary pulsation apparatus, energy dissipation*