

УДК 621.647.23

О.Ф. Луговський**А.В. Мовчанюк****О.О. Семінський***(Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»)*

ВПРОВАДЖЕННЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ КАВІТАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ В ПРОЦЕСАХ ПЕРЕРОБКИ ЦЕЛЮЛОЗОВМІСНОЇ СИРОВИНИ

В статті приведено аналіз технологічних процесів, використовуваних при виробництві рідкого біотоплива. Показано, що найбільшою перспективністю володіють технологічні процеси отримання біоетанолу. Вони розвиваються опережуючими, порівняно з технологіями отримання біодизеля, темпами. Детально розглянуто біотехнологічний метод отримання етанолу. Показано шлях підвищення ефективності цього методу за рахунок застосування ультразвукової кавітації.

The article summarizes the process used in the production of liquid biofuels. It is shown that the greatest prospect process technological processes of production of bioethanol. They are evolving faster than the technology biodiesel, and the pace. Discussed in detail biotechnological method of producing ethanol. Shown to improve the efficiency of this method by using ultrasonic cavitation.

Вступ

Незважаючи на великий потенціал власного нафтовидобування і виробництва рідких енергоносіїв, на сьогоднішній день Україна не може забезпечити зростаючих потреб в цих видах продукції. Необхідність імпорту нафти та паливно-мастильних матеріалів відчутно впливає на бюджет країни і гальмує розвиток економіки. Досвід прогресивних країн свідчить про те, що ефективним шляхом вирішення цієї проблеми може бути використання в якості енергоносія рідкого біопалива [1, 2]. Такий підхід, окрім скорочення попиту на нафту та нафтопродукти, дозволяє скоротити викиди парникових газів та знизити забруднення повітря, підвищити якість палив, забезпечити додаткові робочі місця. За прогнозами Міжнародної енергетичної асоціації (IEA) у 2030 р. світове виробництво біопалива становитиме 92 147 млн. т енергетичного еквівалента нафти, а щорічні темпи збільшення виробництва становитимуть 7,9 %. При цьому найбільшим буде приріст виробництва етанолу, оскільки витрати на його виробництво будуть скорочуватись швидше, ніж на біодизель. На сьогоднішній день лідерами виробництва біоетанолу [3] є США, Бразилія, Китай та Індія. Багато уваги цьому питанню приділяється в країнах ЄС. У більшості з цих країн на державному рівні діють програми виробництва паливного етанолу, що дозволяє їм заощаджувати значні кошти. Вигоди від використання етанолу в якості енергоносія настільки суттєві, що наразі вже більше половини світового виробництва етанолу використовується для одержання паливних композицій. До переваг етанолу слід віднести майже невичерпні та легко відновлювані сировинні ресурси для його одержання, відсутність необхідності зміни конструкцій силових агрегатів при використанні паливних сумішей з використанням етанолу, екологічність та конкурентну вартість. Ціна одиниці продукції є одним з найважливіших факторів, який зумовлює попит. За існуючими технологіями повна вартість виробництва 1 літру етанолу не перевищує \$ 0,6, а в країнах-лідерах виробництва знаходиться на рівні \$ 0,23...0,29 [1]. В найближчі роки за рахунок підвищення ефективності технологій виробництва прогнозується зниження собівартості етанолу до \$ 0,19 за 1 літр.

Сировиною для одержання етанолу найчастіше виступає продукція сільськогосподарства [3, 4], особливо цукровий буряк, цукрова осика, кукурудза, картопля, пшениця, рис. Однак, інтенсивне використання для одержання етанолу сільськогосподарських культур промислового призначення призводить до конкуренції між продовольчим та енергетичним

секторами економіки за врожаї, що негативно позначається на цінах і доступності продовольчих товарів [5]. Виходом з ситуації, що склалась є одержання етанолу з целюлозовмісних відходів насамперед лісової, лісопереробної, сільськогосподарської та харчової галузей промисловості та твердих побутових відходів.

Україна володіє значним потенціалом біомаси, доступної для виробництва енергії. Згідно експертних оцінок [6], технічно досяжний потенціал біомаси в Україні складає 36 млн. т у.п., економічно доцільний - 27 млн. т у.п. Виходячи з теперішнього рівня загального споживання первинних енергоносіїв, економічний потенціал біомаси може задовольнити близько 13 % потреби країни в енергії. Таке становище вивело диверсифікацію виробництва відновлюваних джерел енергії на рівень стратегічної задачі розвитку держави і надало поштовх для розробки і прийняття ряду програм та стратегій, спрямованих на розвиток виробництва, в тому числі і біоетанолу.

На сьогоднішній день світове виробництво етанолу з рослинної сировини базується на біотехнологічному методі одержання продукту, в основі якого лежить ферментативний гідроліз [7, 8]. До переваг цього методу слід віднести [9] відсутність побічних хімічних процесів, більш м'які умови проведення процесу, відсутність необхідності використання зовнішніх джерел енергії, маловідходність, безпечність до навколишнього середовища і можливість створення підприємств різної потужності безпосередньо поблизу сировинної бази. Стримуючим фактором для широкого промислового застосування ферментативного гідролізу є відсутність високопродуктивних та економічно ефективних технологій, що зумовлено [10]: 1) високою вартістю ферментних препаратів; 2) відсутністю дешевого і ефективного крупномасштабного способу попередньої обробки целюлозовмісних матеріалів; 3) відсутність технологій біоконверсії целюлози в асептичних умовах, які б дозволили одержувати продуктивність, що відповідає продуктивності хімічної технології. Враховуючи зростання обсягів виробництва етанолу та попит на високоефективні технології виробництва вирішення вказаних задач є актуальним.

Мета статті

Аналіз біотехнологічного методу виробництва біоетанолу та шляхів підвищення його ефективності.

Основна частина

При виробництві етанолу за біотехнологічним методом [11] (рис. 1) на першому етапі проводиться подрібнення та попередня обробка біомаси. Після цього, геміцелюлози та целюлозні полімери гідролізуються за допомогою ферментів або кислот для вивільнення мономерних цукрів. Одержані цукри ферментуються бактеріями, дріжджами або міцеліальними грибами. (Слід зазначити, що ферментативний гідроліз і ферментація можуть бути проведені як окремо, так і одночасно.) Одержана субстанція проходить очищення, після якого збирається готовий до використання етанол. Відокремлений від відходів виробництва лігнін є цінним співпродуктом [7, 11]. Виходячи з економічної доцільності, він може бути або спалений для отримання тепла та електроенергії, частина яких піде на енергозабезпечення виробництва, або використаний для інших потреб (наприклад, для одержання беззольного твердого палива, добрив, будівельних матеріалів). Твердий залишок також може бути використаний для виробництва енергії.

Лігноцелюлоза стійка до дії ферментів (ступінь її ферментативної конверсії не перевищує 10...15 %). Ферментативному гідролізу целюлози заважають супутні біополімери (лігніни, геміцелюлози, пектини), а також кристалічність целюлози, оскільки не всі ферменти здатні каталізувати гідроліз кристалічної целюлози. Збільшення реакційної здатності біомаси, а отже збільшення швидкості протікання біохімічних процесів і зменшення кількості ферментних препаратів, може бути досягнуто за рахунок його попередньої обробки з метою видалення лігнінів і геміцелюлоз із рослинної і руйнування кристалічної структури целюлози.

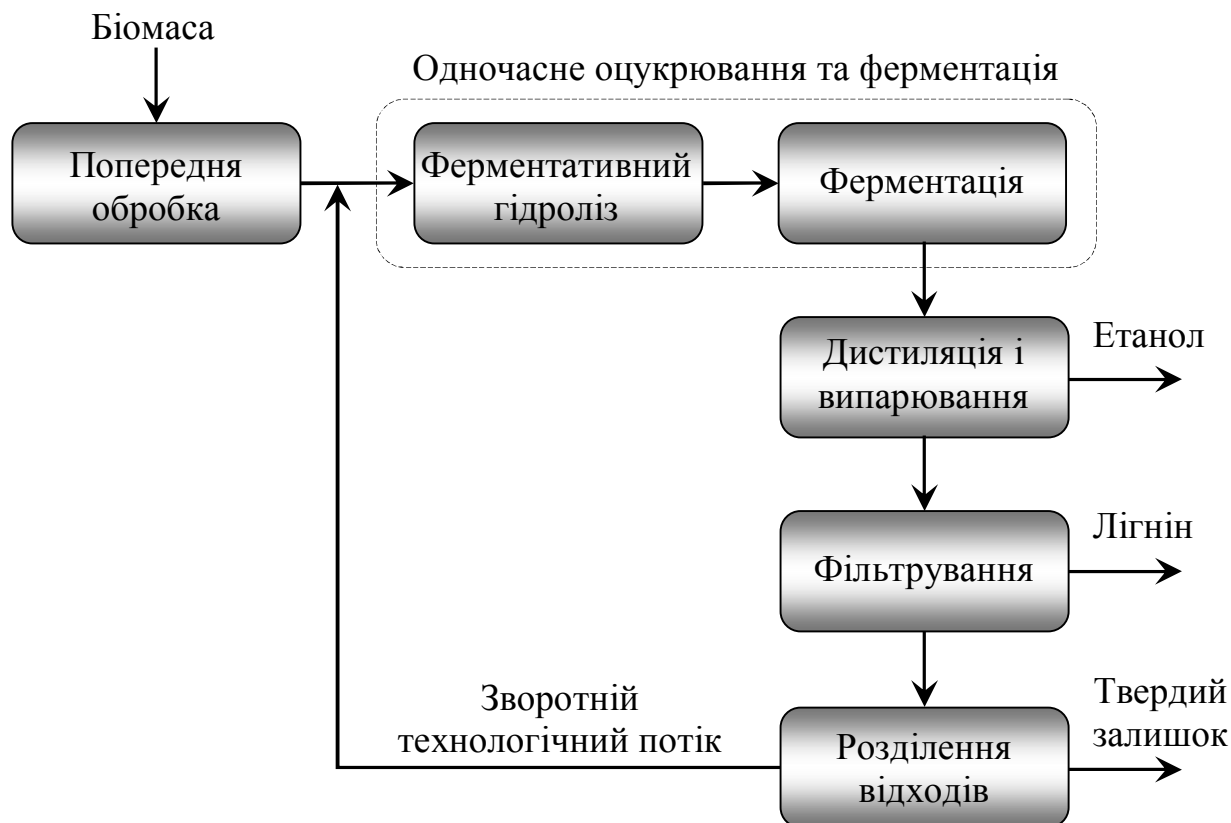


Рис. 1. Схема виробництва етанолу з біомаси

Існує велика кількість методів проведення попередньої обробки [3, 8, 12, 13]: фізичні (розмелювання, ультразвукова обробка, опромінення, електронне бомбування, мікрохвильова обробка, гідротермічна обробка, обробка паром, піроліз, екструзія), хімічні (обробка кислотами, лугами, газами, окислювальними агентами, озонем, екстракція лігніну), фізико-хімічні (вибухові методи з використанням аміаку, CO_2 або SO_2 , механічна обробка в лужному середовищі) та біологічні. Найбільш ефективними з наведених є методи механічного впливу (розмелювання, ультразвукова обробка) [8, 9], які дозволяють значно збільшити реакційну здатність целюлозовмісної сировини, не призводять до деградації цукрів і утворення побічних продуктів, сорбцію молекул білку лігнінами, збільшення ступеня кристалічності в процесі гідролізу. Але застосування цих методів обробки пов'язане з необхідністю кропіткого підбору параметрів процесу і контролю за його протіканням, оскільки завеликі механічні навантаження спричиняють інактивацію ферментів. Крім того, проведення розмелювання матеріалу потребує значних витрат енергії. Зменшити енерговитрати на попередню обробку та контролювати щільність потоку енергії можливо при ультразвуковій обробці.

Ультразвукова активація гідролізу пояснюється розупорядкуванням целюлозного субстрату, прискоренням масообміну і видаленням продуктів реакції з поверхні целюлозного субстрату [9, 14]. Ультразвукова обробка целюлози в розчині ферменту сприяє прониканню ферменту в целюлозну матрицю за рахунок звукокапілярного ефекту. Крім того, під дією ультразвуку в системі фермент-субстрат відбувається розпушення целюлози та збільшення доступної для молекул білка поверхні целюлози, що інтенсифікує їх дифузію.

Сучасне ультразвукове технологічне обладнання дозволяє кавітаційно обробити рідину як в потоці, так і в статичному стані [15]. В залежності від інтенсивності ультразвукових коливань в рідині можливо виникнення малоамплітудної або високоамплітудної кавітації.

При інтенсивності до 10 Вт/см^2 кавітаційні бульбашки, що утворюються із зародків в фазі розрідження ультразвукової хвилі, руйнуються в першій або наступній фазах стиснення. При цьому в бульбашку із рідини встигає дифузійно потрапити тільки незначна кількість газу. Мала кількість паро-газової суміші в бульбашці робить її жорсткою щодо супротиву зусиллю стиснення ультразвукової хвилі. Тому бульбашка не встигає значно збільшитися в розмірах і руйнується з утворенням потужних ударних хвиль, кумулятивних струменів та мікротечій. Такі бульбашки здатні активно диспергувати різні, навіть кавітаційно стійкі, речовини та матеріали (рис.2).

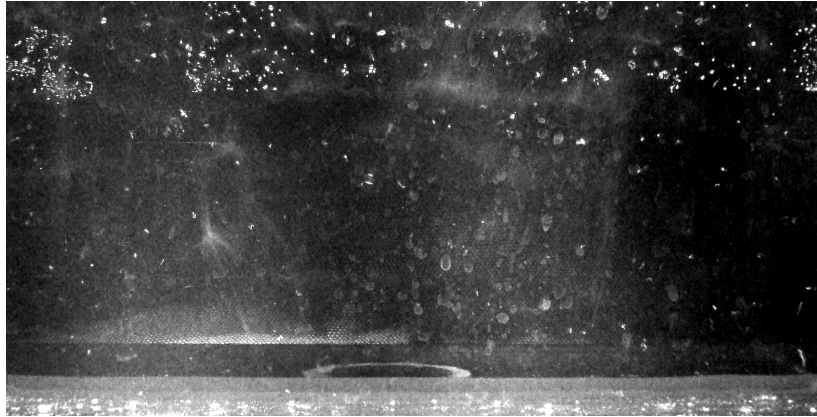


Рис. 2. Кавітаційна область, що утворюється при введенні в рідину через донну поверхню ультразвукової хвилі з інтенсивністю до 10 Вт/см^2

Збільшення інтенсивності ультразвукових коливань призводить до того, що внаслідок великих значень звукового тиску, бульбашки не встигають руйнуватися в фазі стиснення, починають коливатися в такт з ультразвуковою хвилею, збільшуючись до розмірів, які можливо спостерігати неозброєним оком (рис.3).

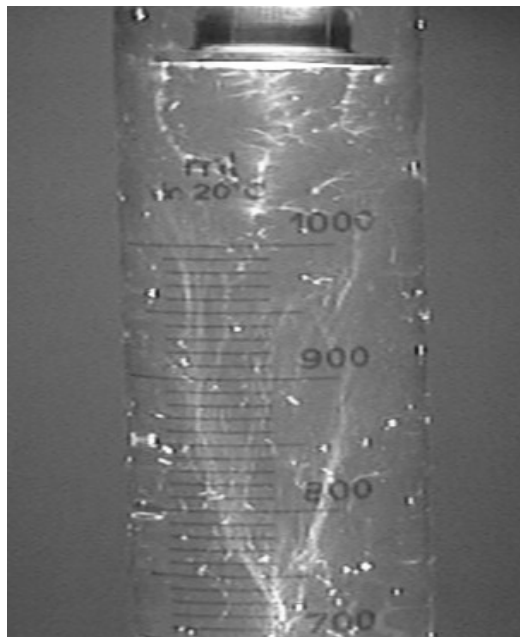


Рис. 3. Кавітаційна область, що утворюється при випромінюванні в рідину ультразвукових коливань інтенсивністю 18 Вт/см^2

При зростанні бульбашки за рахунок збільшення площі її поверхні в неї активно дифундує із рідини газ та випаровується рідинна, що робить її пружною, здатною витримати

декілька фаз стиснення. Коливання таких бульбашок призводять до виникнення потужних мікротечій в рідині, що забезпечує інтенсивне переміщення компонентів технологічної рідини з утворенням високоякісних емульсій. Але при руйнуванні такі бульбашки утворюють слабкі, щодо можливості диспергування твердих поверхонь, ударні хвилі. Крім того, значно зменшується і кількість таких руйнувань, оскільки зменшується кількість зародків кавітації, які додатково утворюються при руйнуванні бульбашок.

В технологічному процесі виробництва етанолу з біомаси доречно застосувати проточні ультразвукові кавітаційні апарати, які працюють на радіальних або радіально-згинальних резонансних коливаннях (рис. 4). Такі апарати дозволяють значно підвищити ефективність кавітаційної обробки за рахунок збільшення статичного тиску та дозволяють створити потужне промислове технологічне устаткування.

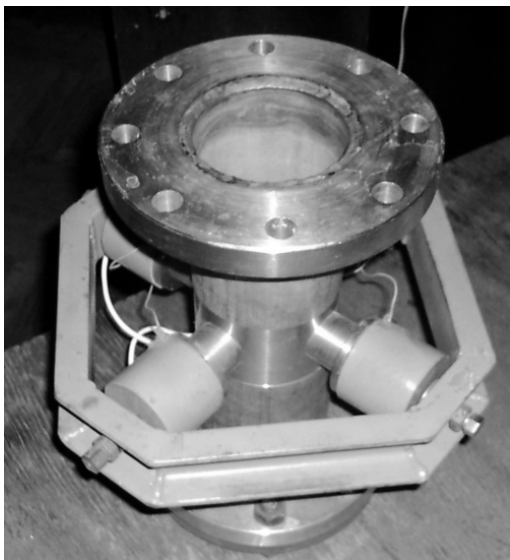


Рис. 4. Ультразвукові резонансні проточні кавітаційні апарати різної потужності

Висновки

Застосування ультразвукової кавітаційної обробки в технологічному процесі виробництва рідкого біопалива дозволяє вивести перспективне виробництво на необхідний рівень рентабельності. Експериментально доведено, що при ультразвуковій кавітаційній обробці лігноцелюлозних субстратів при виробництві етанолу за біотехнологічним методом вдалося збільшити ступінь конверсії целюлози в розчинні вуглеводні до 70 % та в 2..3 рази збільшити швидкість реакції.

Література

1. *BIOFUELS FOR TRANSPORT: An International Perspective / International Energy Agency, 2004. – 216 p.*
2. *БИОЭНЕРГЕТИКА: мировой опыт и прогноз развития. Научный аналитический обзор. / Министерство сельского хозяйства Российской Федерации, 2007. – 204 с.*
3. *Balat M. Progress in bioethanol processing / M. Balat, H. Balat, C. Öz // Progress in Energy and Combustion Science. – 2008. – vol. 34. – P. 551–573.*
4. *Чернова Н.И. Биомасса как источник энергии / Н.И. Чернова, Т.П. Коробкова, С.В. Киселева // Вестник российской академии естественных наук. – 2010. -№1. – С. 54-60.*
5. *Лунева Г. Жидкое биотопливо – панацея для одних и голод для других? / Г. Лунева // Рециклинг отходов. – 2007. - № 5. – С. 2-7.*
6. *План дій по біомасі для України / Міністерство аграрної політики України, Агентство SenterNovem з питань стійкого розвитку та інновацій Міністерства економіки Нідерландів, 2009. – 44 с.*
7. *Третьяков В.Ф. Каталитические превращения биоэтанола. Обзор / В.Ф. Третьяков, Ю.И. Макаффи, Р.М. Тальшинский, Н.А. Французова, К.В. Третьяков // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 4. – С. 5-22.*
8. *Будаева В.В. Исследование ферментативного гидролиза отходов переработки злаков / В.В. Будаева, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 322-327.*
9. *Голязимова О.В. Механическая активация ферментативного гидролиза целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: спец. 02.00.21 «Химия твердого тела» / О.В. Голязимова. – Новосибирск, 2010. – 24 с.*
10. *Селиванов А.С. Стабильность ферментных препаратов в условиях, моделирующих распылительную сушку / А.С. Селиванов // Химия растительного сырья. – 2002. - № 2. – С. 121–127.*
11. *Hahn-Hägerdal B. Bio-ethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today / B. Hahn-Hägerdal, M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Lidén, G. Zacchi // Trends in Biotechnology. – 2006. – Vol. 24, No. 12. – P. 549-556.*
12. *Harmsen P., Huijgen W., Bermudez L., Bakker R. Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. - Wageningen UR Food & Biobased Research, 2010. – 54 p.*
13. *Taherzadeh M.J. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production / M.J. Taherzadeh, K. Karimi // Int. J. Mol. Sci. – 2008. – No. 9. – P. 1621-1651.*
14. *Toma M. Ultrasonically assisted conversion of lignocellulosic biomass to ethanol / M. Toma, H. Bando, M. Vinatoru, Y. Maeda // Proceedings of AIChE Annual Meeting, 2006. - 6 p.*
15. *Луговской А.Ф. Ультразвуковая кавитация в современных технологиях / А. Ф. Луговской, Н. В. Чухраев. - К. : ВПЦ «Київ. ун-т», 2007. - 244 с.*