

УДК 536.24: 634.0.863.021

Л.В. Зысин, Л.П. Стешенков

ВОПРОСЫ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОЭТАНОЛА

L. V. Zyssin, L. P. Steshenkov

QUESTIONS THERMOPHYSICAL IMPROVE BIOETHANOL PRODUCTION

Рассматриваются специфические особенности некоторых рабочих сред промышленной биотехнологии – как объектов теплофизического исследования. Приводятся обобщённые данные экспериментальных исследований теплопроводности, теплоёмкости, вязкости для гидролизатов, нейтрализатов, культуральной жидкости – основных жидкостных потоков производства биоэтанола.

ТЕПЛОФИЗИКА, БИОТЕХНОЛОГИЯ, БИОЭТАНОЛ, ГИДРОЛИЗАТ, НЕЙТРАЛИЗАТ, ВЯЗКОСТЬ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ТЕПЛОЁМКОСТЬ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ОБОБЩЕНИЕ

Discusses specific features of some operating environments of industrial biotechnology - as objects of thermophysical studies. Summarises experimental studies of thermal conductivity, heat capacity, viscosity for hydrolysates, neutralization, cultural liquid - core liquid flows bioethanol production.

THERMOPHYSICS, BIOTECHNOLOGY, ETHANOL FUEL, HYDROLYSATE, NEUTRALIST, VISCOSITY, THERMAL CONDUCTIVITY, HEAT CAPACITY, EXPERIMENT, GENERALIZATIO

ZYSSIN Leonid V. - Integrative Research Institute (IRI), Department of Energodynamics;
34600, Geula Str. 39, Haifa. Israel; e-mail:lv_zyssin@mail.ru

STESHENKOV Leonid P. - St. Petersburg State Polytechnical University; 195221,
Polytechnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail:steshenkov@spbstu.ru

Постановка задачи исследования. Биоэтанол, или топливный спирт - обычный этанол, получаемый в процессе переработки растительного сырья методами биотехнологии. Он широко используется в смеси с моторным топливом (или в чистом виде) в Бразилии и США. В последнее время интерес к нему проявили Италия, Литва и некоторые другие европейские страны [1, 2, 3]. Существует ошибочное мнение об отрицательном энергетическом балансе производства этанола. В действительности – энергетические затраты, связанные с его производством (включая сбор и доставку сырья), на лучших заводах США примерно в два раза ниже, энергетической эффективности производимого биотоплива. Другое дело, что отечественные гидролизные заводы, аппаратное оформление которых сложилось в тридцатые годы прошлого века, отличаются крайне низкой тепловой эффективностью. Так среднеотраслевой расход тепловой энергии на производство гидролизного спирта (по данным на 1985 г.) составлял 114 ГДж/т – это примерно в 4 раза больше тепловой эффективности получаемого биоэтанола.

Вопросы определяющей роли теплогидравлических процессов на тепловую эффективность данной технологии и необходимость их изучения поднимались в технической литературе не однократно [4, 5]. Однако длительное время основное внимание исследователей уделялось совершенствованию технологических процессов перкаляционного гидролиза [6, 7]. Из теплофизических процессов изучались только термодинамика растворов, связанная с ректификацией спирта. [8], а среди процессов определяющих уровень теплопотребления систематически изучались лишь процессы сушки и сжигания отходов.

В результате сложилась практика проектирования, когда теплогидравлические процессы, оказывающие решающую роль на тепловую экономичность производства, рассматривались на основании зависимостей, полученных для воды. Теплофизические особенности субстратов биологических производств - не учитывались. Сложилось представление, что погрешности теплового расчёта могут быть скомпенсированы путём установки дополнительных теплообменников. Такой подход вёл к повышению капитальных и эксплуатационных затрат – на некоторых предприятиях было шестикратное завышение конвективных поверхностей. Кроме того, принятый подход вёл к нарушению оптимального теплового баланса в системе теплоиспользования, и, как следствие - к росту термодинамической необратимости в целом. Отсюда непосредственно вытекает наблюдаемое существенное увеличение энергетическими затратами.

Обследование ряда отечественных гидролизных производств, результаты которого представлены на рис.1, наглядно показало - к каким ошибкам может привести традиционный подход. На рисунке приведены соотношения экспериментальных показателей коэффициентов теплопередачи $k_{эф}$ к k . Данные относятся к различным теплоиспользующим узлам и

различным субстратам. В качестве переменного параметра на рис.1 принята концентрация (весовая доля) абсолютно сухих веществ ($асв$) в растворе, обозначенная как C . Опыты проводились после промывки теплообменников, что позволяло исключить влияние дополнительного термического сопротивления на теплообмен. Отдельные точки на рис.1 соответствуют теплообменникам одного типа и отличаются схемой включения, технологической стадией и биохимическими условиями производства. Значение $k_{эф} / k$ для каждой точки получено путём осреднения результатов 3-5 опытов на различных производствах. Промышленные условия эксплуатации позволяли определять только средние значения коэффициентов теплопередачи. В результате не было возможности детализировать отдельные тепломассообменные процессы. Полученные результаты носят, в известной мере, качественный характер, но они показывают, что в ряде случаев эффективный уровень теплопередачи почти в два раза ниже, принятого при проектировании.

На основании изложенного, в настоящей работе предпринята попытка анализа характерных субстратов производства биоэтанола, как самостоятельного объекта теплофизического исследования, подходов к обобщению опытных данных по их конвективному теплообмену и теплофизическим свойствам.

Субстраты биотехнологии как объекты теплофизического исследования. Особенностью микробиологических технологий, по сравнению с другими промышленными производствами, является использование наряду с обычными такой специфической формы движения матери как биологическая. Присутствие биологического начала делает процесс культивирования ключевой стадией технологического процесса [9]. Но в промышленном производстве наряду с этой стадией осуществляется целый ряд сопутствующих процессов, в не меньшей степени определяющих эффективность технологии. Среди таких стадий, сопровождающихся интенсивными теплообменными процессами, можно указать: подготовку субстратов (питательных), очистка, выделение, концентрирование продукта и др. Все жидкости, перерабатываемые на этих стадиях, с полным основанием можно отнести к *микробиологическим средам*.

Состав, классификация, общие и индивидуальные *биохимические* свойства различных микробиологических сред рассматриваются в обширной специальной литературе, например: [6, 7, 9]. На её основе можно назвать ряд специфических особенностей, которые должны учитываться при теплотехнических расчётах и исследованиях:

1. Наличие биологически действующего начала предопределяет значительно большую по сравнению с химико-технологическими процессами вариабельность: в ходе биосинтеза образуется ряд промежуточных не идентифицированных продуктов, т.е. веществ с неизвестным составом и

свойствами. Это исключает в некоторых случаях возможность использовать в исследованиях модельных жидкостей - требует вести исследования на средах, полученных в промышленных условиях.

2. Большинство микробиологических сред имеют водную основу, в которой содержатся многокомпонентные группы сложных органических и минеральных веществ, которые могут образовывать истинные растворы, находиться в коллоидном состоянии или в виде суспензий, некоторые среды имеют непостоянный состав. Теплофизические и термодинамические свойства этих сред мало изучены.

3. Ряд биополимеров в микробиологических средах (белки, углеводы, липиды, ферменты, витамины, гормоны) образуют макромолекулы, молекулярная масса которых меняется в широких пределах [9].

Например, молекула β -лактоглобина имеет формулу $C_{1864}H_{5012}N_{465}S_{21}$, за счёт межмолекулярных связей размеры молекул могут быть ещё больше.

4. В тоже время - целые классы веществ (аминокислоты, жирные кислоты, продукты обмена веществ и др.) имеют молекулярную массу ниже 1000. Молекулам многих из них свойственна конформация, обусловленная биологической активностью. В зависимости от химического состава среды и температуры молекулы белков подвержены денатурации, при которой за счёт разрыва нековалентных внутримолекулярных контактов форма молекулы меняется – спираль расплетается. Указанные явления могут приводить к переменным реологическим свойствам.

5. Специфической особенностью белков является наличие одновременно коллоидных и амфотерных свойств. В присутствии щелочей они ведут себя как кислоты, а в присутствии кислот – как основания. Отсюда следует, что ход биохимических процессов в значительной степени связан с окислительно-восстановительным потенциалом окружающей среды (pH).

6. Биохимические процессы осуществляются в относительно узком диапазоне температур и сопровождаются выделением тепловой энергии.

7. Скорость биохимических реакций существенно ниже, чем в органической химии, что позволяет предположить их незначительное влияние на процессы конвективного теплообмена.

8. Вопросы моделирования в микробиологических средах, в том числе моделирования их теплофизических и термодинамических свойств пока только ставятся [9], одновременно отмечается своеобразный характер модельных и масштабных переходов в них.

На основании изложенного можно заключить, что в ближайшее время трудно ожидать появления адекватных аналитических моделей тепловых и термодинамических процессов в оборудовании микробиологических производств. Поэтому в изучении таких процессов долгое время будет преобладать теплофизический эксперимент, максимально приближенный к условиям промышленной технологии, на средах, полученных из промышленного сырья и материалов.

Следует отметить, что применительно к проблемам медицины исследования теплогидравлических процессов ведутся уже несколько десятилетий. Например, изучение реологических свойств крови стало одним из источников успеха соответствующей области медицины,

Подходы к обобщению данных по теплообмену субстратов.

Не вдаваясь в недостаточно изученные процессы энергетического взаимодействия в биологических системах, кинетику и термодинамику биологических процессов, из самых общих соображений на основании изложенных выше данных можно предположить, что суммарные характеристики конвективного теплообмена микробиологических сред наряду с общепринятыми зависимостями гидродинамического и теплового подобия будут определяться следующими параметрами:

- концентрацией взвешенных $C_{вз}$ и растворённых $C_{рас}$ веществ, обуславливающими природу макро- и микромолекулярных взаимодействий в разбавленных растворах [9],
- характеристикой окислительно-восстановительного потенциала среды (pH),
- температурой как характеристикой денатурации, разложения и ряда других особенностей белковой среды.

В отдельных случаях можно предположить также влияние временной характеристики τ .

Возможность в ряде случаев на основе такого упрощённого подхода обобщить экспериментальных данных по теплообмену для ряда микробиологических сред продемонстрирована в работах [10, 11].

Так, например, для сред, не подчиняющихся известным зависимостям по кипению, обобщение опытных данных получено введением переменного эмпирического коэффициента $K_c = f(C)$. Для исследованного диапазона режимных параметров при кипении дрожжевых суспензий была использована аппроксимация

$$K_c = \exp b(\ln C), \quad (1)$$

где C – весовая концентрация абсолютно сухих веществ в растворе.

В результате удалось получить ряд расчётных формул, пригодных для инженерных расчётов. В частности, для определения коэффициента теплоотдачи при развитом кипении культуральной жидкости (дрожжевой суспензии) конкретная формула приняла вид [11].:

$$\alpha_{00} = \left(\frac{\lambda^2}{\nu \sigma T} \right)^{1/3} q^{2/3} \exp 0,187 \left(47,3 + \frac{1}{\ln C} \right), \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}). \quad (2)$$

Здесь: λ – теплопроводность, ν - динамическая вязкость, σ - поверхностное натяжение, T – температура.

Обобщение экспериментальных данных по конвективному теплообмену при вынужденном течении ряда гидролизных субстратов удалось с помощью введения параметра pH [10]. Так, например, для турбулентного режима течения гидролизате получена следующая формула:

$$Nu = 0.91Re^{0.47}(pH)^{-0.16}, \quad (3)$$

которая аппроксимирует опытные данные с погрешностью, не превышающей $\pm 20\%$, в области $7 \cdot 10^3 < Re < 10^6$, $1 < pH < 4,5$.

Здесь необходимо отметить, что подобные подходы не позволяют строить физические модели процесса. В частности, можно ожидать, что параметр pH определяет молекулярное взаимодействие на границе раздела фаз растворов, содержащих поверхностно-активные вещества, и тем самым характеризует устойчивость пенных структур - в такой постановке становится понятным его влияние pH на теплообмен. Однако, можно связать отмеченные отклонения также с изменением физических свойств жидкостей и структурной вязкостью эмульсий - влияние pH при этом будет носить косвенный характер. Окончательный ответ может быть получен только на основе детальных исследований локальных характеристик потока и структуры течения.

Теплофизические свойства некоторых субстратов. Применение зависимостей, подобных формулам (2) или (3), требует задания соответствующих теплофизических констант. Поэтому изучение закономерностей теплообмена должно сочетаться с определением теплофизических свойств. В рассматриваемом случае: плотности, вязкости, теплоёмкости, теплопроводности, поверхностного натяжения. Для исследуемых сред мало пригодны методы обобщённой проводимости, основанные на характеристиках чистых веществ, и другие методы. Здесь, также как и при изучении теплообмена, требуются экспериментальные исследования на реальных промышленных средах. Так изучение теплофизических свойств микробиологических сред становится ещё одним самостоятельным направлением теплофизического исследования в данной области.

В литературе можно найти сведения о теплофизических свойствах некоторых сред гидролизно-дрожжевых производств [7, 12, 13]. Однако эти данные разрозненные и неполные. Для подтверждения их адекватности и расширения объёма имеющейся информации в теплотехнической лаборатории Института гидролиза растительных материалов (ВНИИГидролиз) были проведены специальные исследования на

промышленных средах. В ходе этих опытов исследовались: гидролизаты, нейтрализаты, культуральные жидкости (дрожжевые суспензии) и отработанная дрожжевая суспензия (после дрожжевая бражка). Определялись их следующие теплофизические свойства: кинематическая вязкость μ , динамическая вязкость ν , плотность ρ , теплопроводность λ и теплоёмкость c_p . Опыты проводились сотрудниками института И.Я. Мароне, Б.С. Гутковским при участии Э.А.Козловой. Методики исследования использовались стандартные: вязкость определялась электровискозиметром ЭВИ-56ПЛ, теплоёмкость – методом калориметрирования, теплопроводность – по методу цилиндрического слоя, плотность – пикнометрами. К обобщению были также привлечены обширные данные, полученные в Институте лесохимической промышленности (ЦНИЛХИ) В.В. Заводчиковой. Для тестирования экспериментальной информации привлекались результаты, приведенные в работе [14].

В таблицах 1, 2, 3 и 4 приведены результаты обобщения всей собранной информации о теплофизических свойствах микробиологических сред, использованных для анализа. Максимальная погрешность при аппроксимации опытных данных формулами, приведенными в указанных таблицах, не превышает величины 4,8%, что позволяет заключить о возможности использования полученных эмпирических формул в инженерных расчётах.

Следует отметить, что пока – в силу определённых методических трудностей – не для всех упомянутых сред удалось определить физические константы объёмах, достаточных для обобщения (в частности – коэффициент поверхностного натяжения).

Выводы.

1. Учёт при проектировании биотехнологических производств реальных теплогидравлических процессов - позволяет снизить энергетические затраты и фондёмкость в производстве биоэтанола – перспективного энергетического ресурса, получаемого из возобновляемого (растительного) сырья.

2. Особенность биотехнологии, по сравнению с другими промышленными производствами, заключается в использовании - наряду с обычными формами движения материи - биологическую форму движения материи. Как следствие – среды биотехнологии образуют специальную группу теплоносителей, требующую особых подходов при проведении экспериментов и обобщении опытных данных.

3. Для ряда субстратов опытные данные по теплообмену удаётся обобщить введением параметров, зависящих от концентрацией взвешенных $C_{вз}$ или растворённых $C_{рас}$ веществ, а также характеристикой окислительно-восстановительного потенциала среды (pH). Такой подход позволяет получить формулы, пригодные для инженерных расчетов, однако не даёт

нужной информации для построения адекватных физических моделей. Для создания таких моделей потребуются дальнейшие совместные теплофизические и биохимические исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Карпов, С.А.** Современное состояние и тенденции развития мирового рынка производства биоэтанола [Текст] /С.А. Карпов // Нефтепереработка и нефтехимия, 2010, №5. С - 6-17.
2. **U.S. Ethanol Industry Production Capacity Outlook.** // California Energy Commission. STAFF REPORT, 2005. 11 pp.
3. **John M. Urbanchuk.** Consumer Impacts of the Renewable Fuel Standard. // LECG, LLC, May 2003, 16 pp.
4. **Ефимов, В.М.** Недостатки тепловой схемы гидролизных заводов и пути их устранения [Текст] / В.М. Ефимов // Гидролизная промышленность СССР, 1953, №2. - С.15-17.
5. **Зысин, Л.В.** Проблемы теплообмена при разработке оборудования микробиологических производств [Текст] / Л.В.Зысин // Тезисы докладов VII-ой Всесоюзной конф. «Двухфазный поток в энергетических машинах и аппаратах» т.3. Л.: 1985. - С.19-21.
6. **Бирюков, В.В.** Оптимизация периодических процессов микробиологического синтеза [Текст] / В.В. Бирюков, В.М. Кантерс // М.: Наука, 1985. – 238с.
7. **Корольков, И.И.** Перколяционный гидролиз растительного сырья [Текст] / И.И. Корольков // М.: Лесная промышленность, 1991. – 262с.
8. **Цирлин, Ю.А.** Ректификация фурфурола [Текст] / Ю.А. Цирлин // М.: Лесная промышленность, 1991. – 190с.
9. **Джоунс, М. (ред.)** Биохимическая термодинамика: пер. с англ. [Текст] / М. Джоунс / М.: Мир, 1982. – 440с.
10. **Зысин, Л.В.** Особенности теплообмена при вынужденной конвекции микробиологических сред [Текст] / Л.В. Зысин, Л.П. Стешенков // Научно-технические ведомости СПбПУ. – 2013. №4(183). – С. 320-326.
11. **Зысин, Л.В.** Обобщённые результаты экспериментальных исследований теплообмена при развитии пузырькового кипения ряда микробиологических сред и модельных жидкостей [Текст] / Л.В. Зысин, Л.П. Стешенков // Научно-технические ведомости СПбПУ. – 2015. №4(...). – С. ...-.....
12. **Вайнер, А.С.** Некоторые физические константы дрожжевой суспензии [Текст] / А.С. Вайнер, Н.С. Куплёнова // Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1968, №4. – С .14.

13. **Гутковский, Б.С.** Исследование работы установок по упариванию последрожжевой бражки [Текст]/ Б.С. Гутковский // Сб. тр. ВНИИГидролиз, вып.28, Л.:1978. - С. 87-97.

14. **Wakao Noriaki.** Современные теплоносители в химической технологии [Текст] /Noriaki Wakao // Кагаку кодзё (Chem. Factory), 1975, 19, №1. - С.10-41 (япон.)

REFERENCEС

1. **Karpov S. A.** current status and development trends of the world market for bioethanol production [Text] // Refining and petrochemicals, 2010, No. 5, S. 6-17. (rus.)

2. **U.S. Ethanol Industry Production Capacity Outlook.** // California Energy Commission. STAFF REPORT, 2005. 11 pp.

3. **John M. Urbanchuk.** Consumer Impacts of the Renewable Fuel Standard. // LECG, LLC, May 2003, 16 pp.

4. **Efimov V. M.** Disadvantages of the thermal scheme of the hydrolysis of plants and their remedies [Text] // Hydrolysis industry of the USSR, 1953, No. 2. - S. 15-17. (rus.)

5. **Zyssin L. V., Stechenkov L.P.** Problems of heat transfer in equipment development of microbiological production [Text] // Abstracts of VII-th all-Union Conf. "Two-phase flow in energy machines and devices" so 3. L.: 1985. – S.19-21. (rus.)

6. **Biryukov V.V., Canters V.M.** Optimization of periodic processes of microbiological synthesis [Text]. - M.: Nauka, 1985. – 238 s. (rus.)

7. **Korolkov I. I.** Percolation hydrolysis of plant materials [Text]. - M.: Forest industry, 1991. – 262 s. (rus.)

8. **Tzirlin Y.A.** Rectification of furfural [Text]. - M.: Forest industry, 1991. – 190 s. (rus.)

9. **M. Jones** (ed) Biochemical thermodynamics/ - M.: Mir, 1882. – 440 s. (rus.)

10. **Zyssin L.V., Stechenkov L.P.** Features of heat exchange during forced convection of microbiological fluids [Text]. // Scientific and technical Bulletin of SPBU. – 2013, No 4(183). - S. 320-326. (rus.)

11. **Zyssin L.V., Stechenkov L.P.** Summary of the results of experimental investigations of heat transfer in fully developed nucleate boiling range of microbiological media and model liquids [Text] // Scientific and technical Bulletin of SPBU. – 2015, No 4(...). - C.... -.... (rus.)

12. **Weiner A. C., Kuplanova N.C.** Some physical constants yeast suspension [Text] // Hydrolytic and chemical industry, - 1968, No. 4. - S.14. (rus.)

13. **Gutkowski B. C.** The Study of plants by process of evaporation of poslerostovoi brew [Text] // Sat. Tr. Niigidroliz, vol.28. - L.: 1978. - S. 87-97. (rus.)

14. **Wakao Noriaki.** Modern heat transfer in chemical engineering [Text] /Noriaki Wakao // Kagaku Koza (Chem. Factory). - 1975, 19, No 1. - S. 10-41 (jap.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЗЫСИН Леонид Владимирович – доктор технических наук научный сотрудник отделения энергодинамики Института интегративных исследований; 34600, ул. Геула, 39, г. Хайфа. Израиль; e-mail:lv_zyssin@mail.ru

СТЕШЕНКОВ Леонид Петрович – кандидат технических наук профессор кафедры атомной и тепловой энергетики Санкт-Петербургского государственного Политехнического университета; 195221, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: steshenkov@spbstu.ru

AUTHORS

ZYSSIN Leonid V. - Integrative Resarch Institute (IRI), Department of Energodynamics; 34600, Geula Str. 39, Haifa. Israel; e-mail:lv_zyssin@mail.ru

STECHENKOV Leonid P. - St. Petersburg State Polytechnical University; 195221, Polytechnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail:steshenkov@spbstu.ru

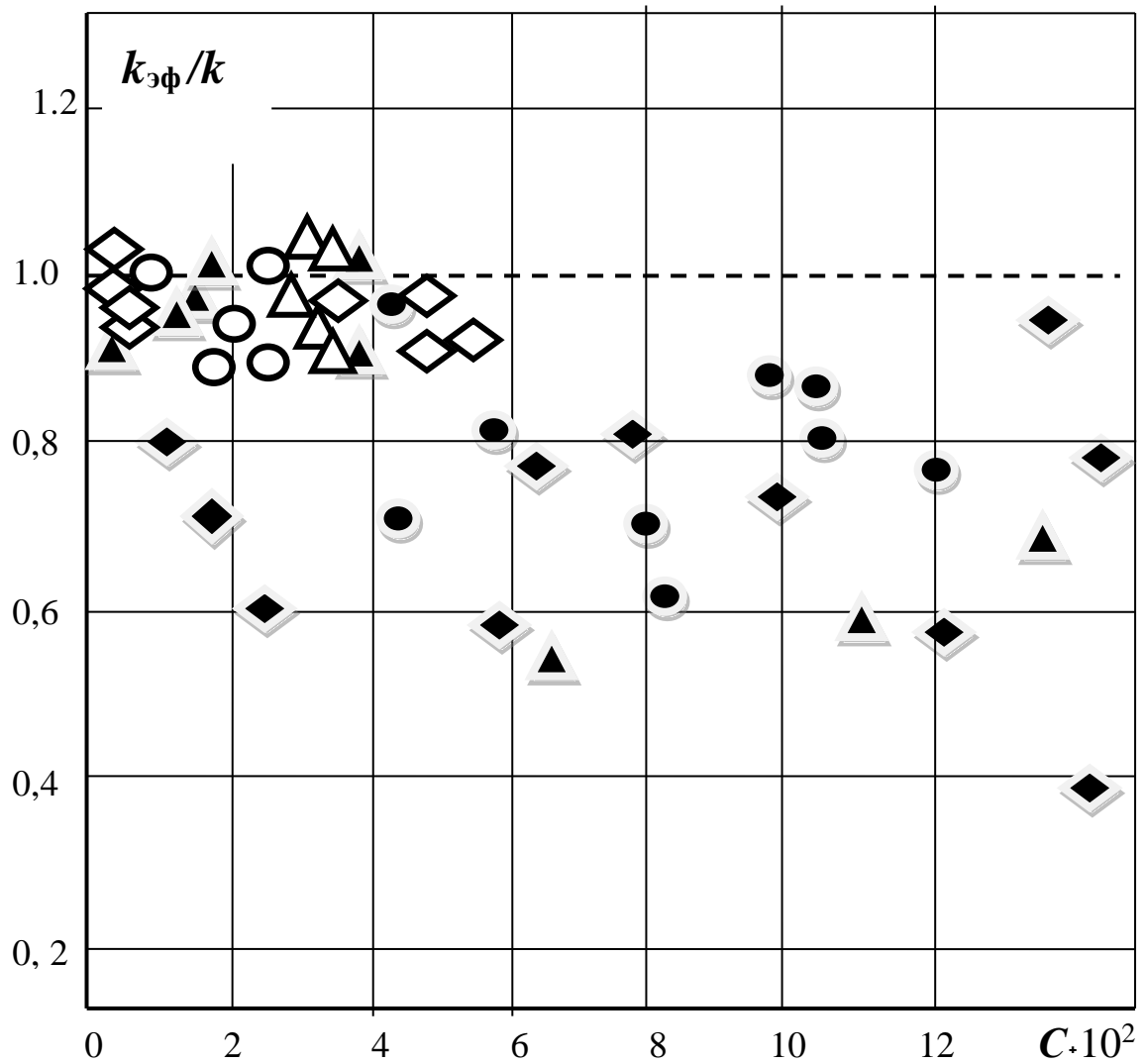


Рис.1. Достоверность расчётов теплопередач в теплообменном оборудовании отечественных гидролизных заводов

- | | | | |
|---|--|---|--|
|  | - греющие камеры
выпарных установок |  | - охладители нейтрализата |
|  | - дрожжевые
теплообменники |  | - конденсаторы фурфурол
содержащего пара |
|  | - охладители барды, лютера,
сусла |  | - теплообменники
отработанной культуральной
жидкости |