

DYNAMICS OF TRANSITION PROCESSES IN SYSTEMS OF ANAEROBIC FERMENTATION

O. Shevchenko, A. Sokolenko, O. Stepanets, O. Boiko, I. Vinnichenko

National University of Food Technologies

Key words:

Anaerobic fermentation
Solubility
Saturation
Gas phase
Mass transfer
Gas-liquid medium
potential
Altitude gradient

Article history:

Received 06.11.2017
Received in revised form
27.11.2017
Accepted 14.12.2017

Corresponding author:

O. Shevchenko

E-mail:

[npnuht@ukr.net](mailto:npuht@ukr.net)

DOI: 10.24263/2225-2924-2017-23-6-10

ABSTRACT

The article presents the results of the phenomenological analysis of the flow of aggregate processes under conditions of anaerobic fermentation, examines the differences that accompany them in the brewing and alcohol industries. The estimation of energy potentials is carried out, recommendations of their use are offered. Firstly, it is formulated the position on the formation of the gas-liquid medium formed as a result of synthesis of CO₂ and the formation of a dispersed gas phase. It is indicated on the existence of the high-altitude gradient for saturation of the liquid phase on CO₂ because of the expense of hydrostatic pressure. The estimated data are also provided.

ДИНАМІКА ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ У СИСТЕМАХ АНАЕРОБНОГО БРОДІННЯ

О.Ю. Шевченко, А.І. Соколенко, О.І. Степанець, О.О. Бойко, І.М. Вінніченко

Національний університет харчових технологій

У статті викладено результати феноменологічного аналізу перебігу сукупності процесів в умовах анаеробного бродіння, розглянуто відмінності, що супроводжують їх у пивоварінні і спиртовій галузях. Виконано оцінку енергетичних потенціалів, запропоновано рекомендації щодо їх використання. Вперше сформульовано положення про формування потенціалу газорідного середовища, що виникає в результаті синтезу CO₂ і утворення диспергованої газової фази, а також вказано на існування висотного градієнта по насиченню рідинної фази на CO₂ за рахунок гідростатичного тиску. Наведено відповідні розрахункові дані.

Ключові слова: анаеробне бродіння, розчинність, насичення, газова фаза, масообмін, потенціал газорідного середовища, висотний градієнт.

Постановка проблеми. Зазвичай, до перехідних процесів анаеробного і аеробного бродіння відносяться режими лаг-фази і доброджування, які характеризуються обмеженими проявами життєдіяльності дріжджових культур. Лаг-фаза обумовлюється необхідністю адаптації дріжджів-цукроміцетів до нових умов середовища з подоланням осмотичних, температурних і хімічних шоків, а режим доброджування пов'язується з низькою концентрацією живильних речовин і осмотичними тисками. Останнє у більшості випадків стосується етилового спирту і діоксиду вуглецю, динаміка накопичень яких пов'язана з алгоритмами основного етапу бродіння.

До числа недоліків анаеробного бродіння відносяться обмежена кінцева концентрація етилового спирту на рівні 8...10% і матеріальний баланс біохімічного процесу, за яким близько 50% глюкози як живильного середовища перетворюється в діоксид вуглецю. Ці головні і незмінні недоліки супроводжуються трьома похідними від них, що стосуються необхідності використання значних об'ємів культуральних середовищ, синтезу біологічної теплоти бродіння, значних енерговитрат на перегонку.

Численні зусилля мікробіологів у напрямку створення осмофільних дріжджів-цукроміцетів залишаються нереалізованими, за винятком обмежених успіхів у технологіях вторинного зброджування виноматеріалів з досягненням 12-відсоткової концентрації C_2H_5OH [1—3]. Однак у виробництві шампанського технологічною особливістю є необхідність одержання концентрації CO_2 на рівні 10 г/л, тоді як вміст етилового спирту корегується додаванням у шампанізований матеріал коньячного спирту.

У пивоварній галузі проблеми накопичення етилу і діоксиду вуглецю практично подолані, тоді як виробництво етилового спирту потребує втручання хоча б на рівні вказаних похідних недоліків. Розв'язання таких завдань доцільно здійснювати в напрямку використання внутрішніх енергетичних потенціалів газорідних середовищ.

Метою статті є аналіз і оцінка енергетичних потенціалів культуральних середовищ у процесах анаеробного бродіння та розробка рекомендацій щодо реалізації їх використання.

Методика дослідження передбачає поглиблений аналіз гідродинамічного стану газорідних культуральних середовищ на основі положень гідромеханіки і термодинаміки.

Викладення основних результатів дослідження. До внутрішніх енергетичних потенціалів зброджуваних культуральних середовищ відносяться:

- потенціальна енергія набухлого шару за рахунок газотримувальної здатності;
- потенціальна енергія газового надрідного об'єму;
- кінетична енергія самоплинних або організованих циркуляційних контурів;
- потенціал середовища за градієнтом насичення середовища по гідростатичному тиску;
- біологічна теплота ендogenous синтезу спирту і діоксиду вуглецю;
- робота розширення диспергованої газової фази.

Названі потенціали наявні в газорідних середовищах і мають прояви в самоплинних процесах, рушійні фактори яких у більшості пов'язані з утворенням диспергованої газової фази. Першопричиною їх появи є синтез діоксиду вуглецю (закон Гей-Люссака) з подальшим переліком процесів масообміну на границі поділу фаз, насичення ним рідинної фази (закон Генрі), утворення диспергованої газової фази, прояви законів Архімеда і Стокса з утворенням динамічної газотримувальної здатності, відповідальної за потенціальну енергію набухлого шару і кінетичну енергію циркуляційних контурів.

Утворення потенціалу середовища по градієнту насичення рідинної фази діоксидом вуглецю пояснюється законами Генрі і гідростатичного тиску. Однак наявність такого градієнта в умовах самоплинного хаотичного процесу за існування циркуляційних контурів помітно обмежує прояв його потенціалу.

З наведеного переліку енергетичних потенціалів зброджуваних середовищ лише біологічна теплота синтезу C_2H_5OH і CO_2 зовнішньо випадає із загальної сукупності взаємодій інших енергетичних потенціалів, хоча вона є логічним супроводом останніх. Самоплинність названих процесів енергетичною основою має хімічну енергію неперервного розпаду і трансформації цукрів у спирт і діоксид вуглецю.

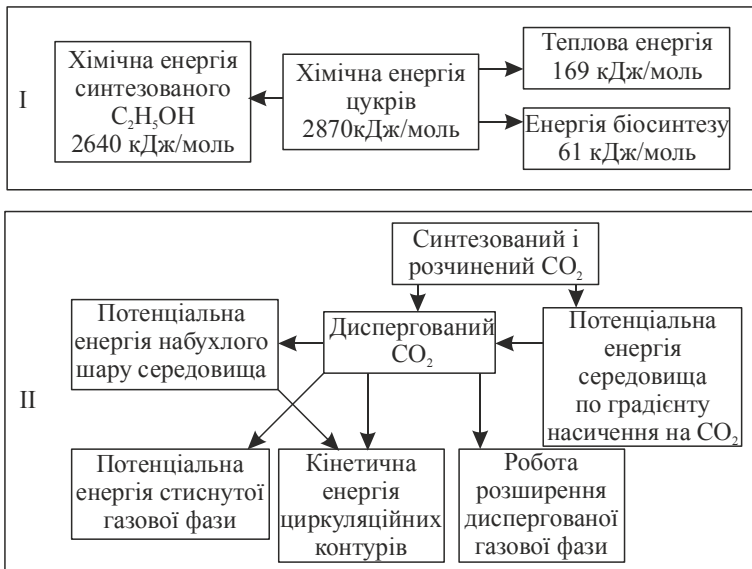


Рис. 1. Структура енергетичних потенціалів зброджуваних середовищ

На рис. 1 схематично показана структура енергетичних потенціалів, що складається з двох блоків, перший з яких представлений хімічною енергією розчинених цукрів з балансом хімічної енергії синтезованих C_2H_5OH і енергії біохімічного синтезу. Вказані тут співвідношення є загальнознаменними [1; 3; 4] і супроводжуються кількісними показниками, тоді як блок II сформовано на основі феноменологічних висновків. Його першопричиною прийнято вважати синтезований і розчинений діоксид вуглецю, енергетич-

ний потенціал якого не має проявів від початку зброджування середовищ до досягнення стану насичення. Рушійний градієнт у зростанні концентрації розчиненого CO_2 стосується двох факторів — атмосферного тиску та прояву гравітаційного поля у формі гідростатичного тиску, і визначається різницею граничного насичення рідинної фази на CO_2 і плинного значення цього показника.

За сучасними уявленнями, зброджувальні властивості дріжджів-цукроміцетів помітно обмежено реагують на збільшення фізичних тисків і на цій підставі можливо припустити існування рівномірності процесу бродіння у повному об'ємі технологічного апарата. При цьому видно (табл.), що стала насичення середовища на CO_2 помітно залежить від гідростатичного тиску, що визначає існування висотного градієнта за показником c_n .

Таблиця. Залежність граничної насиченості рідинної фази на CO_2 від гідростатичного тиску середовища при зовнішньому тиску 0,1 МПа і температурі 30° С

Гранична насиченість, кг/м ³	1,554	1,628	1,776	1,924	2,072	2,220	2,368	2,516	2,664	2,812	2,960
Гідростатичний тиску рідинної фази, м в. ст.	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Прояви дії названих енергетичних потенціалів починаються від моментів досягнення стану насичення й утворення диспергованої газової фази. Остання під дією архімедових сил починає спливання, відбувається набухання газорідинного середовища. Поступово утворення диспергованої газової фази продовжується в напрямку заглиблення, що завершується газоутворенням у повному об'ємі.

На рис. 2 наведена графічна інтерпретація залежності граничної розчинності c_n діоксиду вуглецю від гідростатичного тиску і температури рідинної фази середовища. Аналізуючи графіки, можна зробити висновок про перспективи використання градієнтів насиченості середовищ для інтенсифікації процесів масообміну в напрямках організованих циркуляційних контурів і режимах зміни температур.

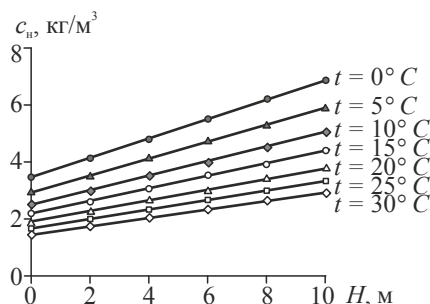


Рис. 2. Залежність сталої насичення на CO_2 середовища від висоти рідинного шару при сталій швидкості бродіння і зовнішньому тиску 0,1 МПа

Динаміка насичення середовища пов'язана зі швидкістю зброджування цукрів $dG_{\text{ц}}/d\tau$ і, відповідно, зі швидкістю синтезу CO_2 у формі:

$$\frac{dG_{\text{CO}_2}}{d\tau} = \frac{dG_{\text{ц}}}{d\tau} \cdot \frac{2 \cdot 44}{180} = 0,48 \frac{dG_{\text{ц}}}{d\tau}, \quad (1)$$

де dG_{CO_2} і $dG_{\text{ц}}$ — відповідно, концентрації цукрів і діоксиду вуглецю в режимі бродиння і насичення середовища; 180 і 44 — молекулярні маси глюкози і діоксиду вуглецю; τ — час перебігу процесу.

За умов $dG_{\text{ц}}/d\tau = \text{const}$ і $dG_{\text{CO}_2}/d\tau = \text{const}$ можливим є визначення часу насичення на різних глибинах H рідинного середовища:

$$\tau_{(к)} = \frac{c_{\text{н}}(H)}{0,489 \frac{dG_{\text{ц}}}{d\tau}}. \quad (2)$$

За первинної концентрації цукрів 160 кг/м^3 і подовженням часу бродиння до 72 год середня швидкість процесу складає:

$$\frac{dG_{\text{ц}}}{d\tau} = \frac{G_{\text{ц}}}{\tau} = \frac{160}{3600 \cdot 72} = 0,00062 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}). \quad (3)$$

Відповідно, отримуємо:

$$\frac{dG_{\text{CO}_2}}{d\tau} = 0,489 \cdot 0,00062 = 0,000303 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}). \quad (4)$$

Оскільки для значень H від 1 до 10 м граничні значення $c_{\text{н}}$ складають $1,628$ і $2,96 \text{ кг/м}^3$, то кінцевий час насичення досягається за:

$$\tau_{(к)1} = \frac{1,628}{0,489 \cdot 0,00062} = 5369,7, \quad c = 1,49 \text{ год}; \quad (5)$$

$$\tau_{(к)10} = \frac{2,69}{0,489 \cdot 0,00062} = 88,73, \quad c = 2,46 \text{ год}. \quad (6)$$

Існування градієнта насичення в діапазоні значень $H = 1 \text{ м}$ і $H = 10 \text{ м}$ розпочинається від моменту досягнення $\tau_{(к)1}$ в зростаючому варіанті до $\tau_{(к)10}$. У загальному випадку висотний градієнт визначається залежністю:

$$\text{grad } c_{\text{н}} = \frac{\Delta c_{\text{н}}}{\Delta H}. \quad (7)$$

Відповідно, за умови температури середовища 30°C отримуємо:

$$\text{grad } c_{\text{н } 30^\circ \text{C}} = \frac{c_{\text{н}10} - c_{\text{н}1}}{10 - 1} = \frac{2,96 - 1,68}{9} = 0,148 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} / \text{м}, \quad (8)$$

а при $t = 0^\circ \text{C}$ градієнт зростає до значення:

$$\text{grad } c_{\text{н } 0^\circ \text{C}} = \frac{6,886 - 3,784}{9} = 0,344 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} / \text{м}. \quad (9)$$

Розраховані значення градієнтів повної висоти рідинної фази від нуля до 10 м складають за значень таких температур:

$$t = 0^\circ \text{C} \text{ grad } c_{\text{H } 0^\circ \text{C}} = 0,344 \frac{\text{кг}}{\text{М}^3} / \text{м}; \quad t = 15^\circ \text{C} \text{ grad } c_{\text{H } 15^\circ \text{C}} = 0,219 \frac{\text{кг}}{\text{М}^3} / \text{м};$$

$$t = 5^\circ \text{C} \text{ grad } c_{\text{H } 5^\circ \text{C}} = 0,294 \frac{\text{кг}}{\text{М}^3} / \text{м}; \quad t = 20^\circ \text{C} \text{ grad } c_{\text{H } 20^\circ \text{C}} = 0,191 \frac{\text{кг}}{\text{М}^3} / \text{м};$$

$$t = 10^\circ \text{C} \text{ grad } c_{\text{H } 10^\circ \text{C}} = 0,252 \frac{\text{кг}}{\text{М}^3} / \text{м}; \quad t = 25^\circ \text{C} \text{ grad } c_{\text{H } 25^\circ \text{C}} = 0,167 \frac{\text{кг}}{\text{М}^3} / \text{м}.$$

Наведені співвідношення та їх графічна інтерпретація (рис. 3) вказують на зростання градієнта зі зниженням температури, що за інших рівних умов відповідає фізичній суті закону Генрі.

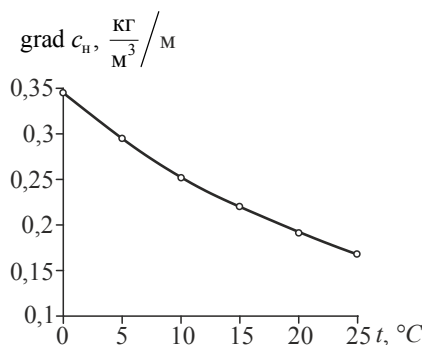


Рис. 3. Графік залежності градієнта насиченості від температури середовища

Це одночасно означає зростання енергетичного потенціалу газонасиченого середовища, у тому числі при перебуванні його в стані статичної рівноваги. Прояв такого потенціалу з трансформацією в потенціальну і кінетичну енергію можливий лише за зовнішнього збурення у формі зниження тиску або підвищення температури. Очевидно, що перший з них технічно легко реалізується, тоді як другий є значно інертнішим у реалізації.

За перебігу звичайного процесу бродіння від досягнення граничного насичення середовища в повному об'ємі починається активна фаза виведення CO₂ у кількості масового потоку, що відповідає його синтезу:

$$\frac{dG'_{\text{CO}_2}}{d\tau} = 0,489 \frac{dG_{\text{II}}}{d\tau} V_{\text{р.ф.}} \text{ кг/с}, \quad (10)$$

де $V_{\text{р.ф.}}$ — об'єм рідинної фази в апараті, м³.

Об'ємний потік на межі поділу газорідинного середовища і надрідинної газової фази становить:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{dG'_{\text{CO}_2}}{d\tau} / \rho \text{ м}^3/\text{с}, \quad (11)$$

де ρ — питома маса CO₂, кг/м³.

Об'ємний газовий потік V_{CO_2} дає змогу оцінити приведену швидкість газової фази:

$$w_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{F} = \frac{dG'}{d\tau} / (F\rho) \text{ м/с}, \quad (12)$$

де F — площа поперечного перерізу бродильного апарата.

У більшості технологій, пов'язаних із взаємодією газових і рідинних фаз, із завданнями сорбції або десорбції саме показник приведенної швидкості використовується для моделювання гідродинамічних режимів і повноцінних характеристик процесів [5; 6]. Практично він нівелює вплив геометричних параметрів апаратів аеробного й анаеробного синтезу, хімічних реакторів, десорберів тощо за рахунок введення у формулу (12) площі поперечного перерізу апарата.

Важливим доповненням до приведенної швидкості газової фази в оцінках гідродинамічного стану газорідинних середовищ є їх газотримувальна здатність. Оскільки остання є об'ємом газової фази, що одночасно знаходиться в середовищі, то це означає, що вона визначає величини поверхні та інтенсивність масопередачі, потенціальну енергію набухання газорідинної суміші та кінетичну енергію циркуляційних контурів. За відомого об'ємного потоку V_{CO_2} , що синтезується в середовищі, газотримувальна здатність визначається залежністю:

$$u = V_{\text{CO}_2} \frac{H'}{w_{\text{сплив}}} \text{ м}^3, \quad (13)$$

де $w_{\text{сплив}}$ — абсолютна швидкість спливання диспергованої газової фази, м/с; H' — повна висота середовища.

Вказана швидкість $w_{\text{сплив}}$ є сумою відносної швидкості $w_{\text{відн.}}$, яка регламентується рівністю архімедових сил і сил опору середовища, та швидкістю $w_{\text{ц.к.}}$ винесення газової фази в циркуляційних контурах:

$$w_{\text{сплив}} = w_{\text{відн.}} + w_{\text{ц.к.}} \quad (14)$$

Для рідинних середовищ із фізико-хімічними характеристиками близькими до води значення $w_{\text{відн.}}$ наближені до показників 0,23...0,25 м/с, тоді як абсолютні швидкості спливання помітно залежать від величин газових потоків і, наприклад, у режимах примусової аерації досягають значень 0,5...0,6 м/с.

Наведене рівняння (14) в сукупності з умовою (13) і на основі експериментального виміру набухання середовища $H_{\text{наб.}}$ дають змогу визначити $w_{\text{ц.к.}}$ у такій послідовності:

$$u = H_{\text{наб.}} F; \quad w_{\text{сплив}} = V_{\text{CO}_2} \frac{H'}{u} = \frac{V_{\text{CO}_2} H'}{H_{\text{наб.}} F}; \quad w_{\text{ц.к.}} = \frac{V_{\text{CO}_2} H'}{H_{\text{наб.}} F} - w_{\text{відн.}} \quad (15)$$

Одержане значення $w_{\text{ц.к.}}$ надає можливість у першому наближенні визначити кінетичну енергію циркуляційних контурів на основі припущення про участь в них маси всієї рідинної фази m_p :

$$E_{\text{кін.}} = m_p \frac{w_{\text{ц.к.}}^2}{2} = \frac{m_p}{2} \left(\frac{V_{\text{CO}_2} H'}{H_{\text{наб.}} F} - w_{\text{відн.}} \right). \quad (16)$$

З останньої умови видно узагальнену оцінку впливу геометричних параметрів середовища й апарата. Збільшення висоти шару середовища H' приводить до зростання кінетичної енергії системи, тоді як збільшена площа F поперечного перерізу в ізооб'ємних апаратах призводить до зменшення потенціалу кінетичної енергії.

Значення $E_{\text{кін.}}$ є керованим параметром, потужний прояв якого пов'язаний з швидкоплинним імпульсним зниженням тиску в газовому надрідинному об'ємі. Реакція системи при цьому проявляється у формі десатураційного виділення газової фази з кожного кубічного метра середовища у кількості:

$$\Delta c = k \left(p_{(n)} - p_{(к)} \right) \text{ кг/м}^3, \quad (17)$$

де $p_{(n)}$ і $p_{(к)}$ — відповідно, початковий і кінцевий тиски газової фази в надрідинному об'ємі, бар; k — константа Генрі, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{бар})$.

Повне виділення газової фази в цьому перехідному процесі становить:

$$\Delta c' = k \left(p_{(n)} - p_{(к)} \right) V_{\text{рід.}} \text{ кг}, \quad (18)$$

де $V_{\text{рід.}}$ — об'єм рідинної фази, м^3 .

Очевидно, що в такому процесі показники умов (15) і (16) будуть значно перевищені порівняно з усталеними режимами, однак і при цьому рідинна фаза залишається в стані граничного насичення на CO_2 . Для ліквідації останнього недоліку має місце лише один варіант у формі швидкоплинного підвищення тиску газової фази в надрідинному об'ємі, за якого різко зростає показник граничного насичення c_n відповідно до закону Генрі.

У циркуляційних контурах наявний самоплинний процес десатурації і подальшого насичення середовища в послідовних переміщеннях газорідинного середовища у висхідній, а потім в опускній частинах контурів. Однак доцільно відмовитися від самоплинності в таких процесах і перейти до організованої циркуляції по всій висоті середовища [7]. В цьому випадку реалізується потенціал висотного градієнта з додатковою функцією корегування і вирівнювання температурного поля, що особливо важливо у випадках сорочкових систем охолодження циліндро-конічних бродильних апаратів. Трансформація глюкози в спирт в режимі анаеробного бродіння супроводжується різницею вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G = 2870 - 2640 = 230 \text{ кДж/моль глюкози,}$$

а залишок у кількості 169 кДж/моль трансформується в теплоту. При циклічному зброджуванні в кожному кубічному метрі середовища зі 160 кг глюкози кількість біологічної теплоти повинна скласти близько 150220 кДж. Цієї теплової енергії за теплоти пароутворення спирту $r_{\text{сп.}} = 910,9 \text{ кДж/кг}$ вистачає для відгонки 165 кг, що майже вдвічі перевищує питомий вихід спирту при бродінні.

Однак сучасні технології перегонки потребують трансформації низькопотенціальної теплоти у високопотенціальну, наприклад, за рахунок використання теплових насосів.

Висновки

Виконаний аналіз особливостей перебігу процесів анаеробного збродження цукровмісних середовищ, масообмінних, гідродинамічних і термодинамічних процесів дає змогу зробити такі висновки:

1. Зброджувані середовища характеризуються двома енергетичними джерелами. Першопочатковим з них є хімічна енергія цукрів, яка підлягає мікробіологічним трансформаціям з визначеними співвідношеннями у формі вільної енергії Гіббса і теплоти переходу від АТФ до АДФ.

2. Залишок теплової енергії у кількості 169 кДж/моль глюкози частково бере участь у створенні циркуляційних газорідних контурів.

3. Синтез діоксиду вуглецю дріжджовими клітинами і створення диспергованої газової фази в рідинній у гравітаційному полі у формі гідростатичних тисків, законів Архімеда і Генрі створює джерело механічної енергії в проявах потенціальної і кінетичної енергії. Це надає можливість:

- інтенсифікувати масообмінні процеси, забезпечувати зміни десатураційних явищ зі зниженням осмотичних тисків і відновленням сатураційних властивостей середовища за рахунок змінних програмованих тисків з витримкою в часі пауз на десатурацію (знижений тиск) і активовану сатурацію (підвищений тиск);

- забезпечувати організовану повноглибинну циркуляцію для використання потенціалу градієнта висотного насичення середовища на CO₂;

- використовувати трансформовану біологічну теплоту бродиння для перегонки.

Література

1. Кунце В. Технология солода и пива / В. Кунце. — Санкт-Петербург : Профессия, 2001. — 912 с.

2. Лензюн С.В. Розвиток методів розрахунку і обладнання транспортно-технологічних систем у виробництві шампанських вин : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.12 / Лензюн Сергій Валентинович ; НУХТ. — Київ, 2011. — 139 с.

3. Шиян П.Л. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика : монографія / П.Л. Шиян, В.В. Сосницький, С.Т. Олійничук. — Київ : ВД Асканія, 2009. — 424 с.

4. Соколенко А.І. Особливості трансформацій енергоматеріальних потоків у замкнутих енергетичних контурах / А. І. Соколенко, В. А. Піддубний, О. В. Коваль // Наукові праці Національного університету харчових технологій. — 2017. — Т. 23. — № 3. — С. 101—106.

5. Палаш А.А. Розвиток теоретичного підґрунтя і удосконалення обладнання для культивування мікроорганізмів : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.18.12 «Процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв» / Палаш Анатолій Анатолійович ; НУХТ. — Київ, 2009. — 20 с.

6. Шевченко О.Ю. Особливості трансформацій матеріальних і енергетичних потоків у бродильних середовищах / О.Ю. Шевченко, І.М. Вінніченко, О.І. Степанець, О.О. Бойко // Наукові праці Національного університету харчових технологій. — 2017. — Т. 23. — № 3. — С. 107—115.

7. Патент 47939 UA, МПК C12F 3/08 (2006.01) Бродильний апарат / Соколенко А.І., Шевченко О.Ю., Миколай І.М., Бут С.А., Піддубний В.А., Лензюн С.В. ; заявник Національний університет харчових технологій. — № u200910298 ; заявл. 12.10.2009 ; опубл. 25.02.2010, Бюл. № 4, 2010 р.

8. Патент 75184 UA, МПК C12F 3/08 (2006.01) Бродильний апарат / Чагайда А.О., Піддубний В.А., Соколенко А.І. ; заявник Національний університет харчових технологій. — № u201205226 ; заявл. 27.04.2012 ; опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22, 2012 р.