

DYNAMIC PARAMETERS OF ANAEROBIC PROCESSES

A. Sokolenko, O. Shevchenko, I. Maksymenko, O. Stepanets

National University of Food Technologies

Key words:

Anaerobic fermentation
Saturation
Mass transfer
Solubility
Gas
Pressure

Article history:

Received 01.03.2018
Received in revised form
21.03.2018
Accepted 03.04.2018

Corresponding author:

A. Sokolenko
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The article presents the results of investigations of the influence of the relations of geometric parameters of the liquid and gas phases on the dynamics of parameters of anaerobic fermentation. It allows to assess the prospects of using internal energy resources, improving and creating new technologies.

Phenomenological generalizations of theoretical positions that are in accordance with the laws of Archimedes, Henry, Pascal and the principle of superposition were used in the study for determining the motive factors and factors of resistance in the processes of saturation and desaturation of culture media. On the basis of the material balance, the possibility of evaluating the relations of the two material flows of CO₂ synthesized in the process of anaerobic fermentation is shown. The first one relates to the dissolved carbon dioxide in the liquid phase, and the second one is formed in a sealed, ingenious volume. The relationship between the pressure of the gas phase in the ingenious volume and the amount of dissolved CO₂ corresponds to Henry's law, as well as the solubility associated with hydrostatic pressure.

The mathematical formalisations in the reflection of the pressures and influences on them of the relations of geometric parameters, the results of calculations and their graphical interpretations, from which there is a noticeable and important possibility of redistribution between the specified flows of CO₂ are shown. The latter is the basis for creating the energy potential of dissolved CO₂ in the liquid phase and simultaneously limiting the energy potential in the gas phase of the ingenious volume. The proposed mathematical models, related to the dynamics of reducing the concentrations of dissolved sugars relate to self-priming fermentation processes and allow us to move to estimating the energy potentials of circulatory circuits. It is shown that the energy potential of the latter in the form of CO₂ pressures is proposed to be used in desaturation modes with the subsequent transfer of the liquid phase to the unsaturated state due to the forced increase of pressure in the gas phase to activate fermentation processes with a decrease in the mass transfer resistance at the interface between the surfaces of the yeast cells and the liquid phase.

DOI: 10.24263/2225-2924-2018-24-2-16

ДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ПРОЦЕСІВ АНАЕРОБНОГО БРОДІННЯ

А.І. Соколенко, О.Ю. Шевченко, І. Максименко, О.І. Степанець
Національний університет харчових технологій

У статті наведено результати досліджень впливів співвідношень геометричних параметрів рідинної і газової фаз на динаміку параметрів анаеробного бродіння, що дає змогу оцінювати перспективи використання внутрішніх енергетичних ресурсів, удосконалення і створення нових технологій.

У дослідженні використовувалися феноменологічні узагальнення теоретичних положень, що відповідають законам Архімеда, Генрі, Паскаля і принципу суперпозиції для визначення рушійних факторів і факторів опору в процесах сатурації та десатурації культуральних середовищ. На основі матеріального балансу доведена можливість оцінки співвідношень двох матеріальних потоків синтезованого в процесах анаеробного бродіння CO_2 . Перший з них стосується розчиненого в рідинній фазі діоксиду вуглецю, а другий формується в герметизованому надрідинному об'ємі. Взаємозв'язок між тиском газової фази в надрідинному об'ємі і кількістю розчиненого CO_2 відповідає закону Генрі, якому також відповідає розчинність, пов'язана з гідростатичним тиском.

Показано математичні формалізації у відображенні тисків та впливів на них співвідношень геометричних параметрів, результати розрахунків і їхні графічні інтерпретації, які підтверджують можливість перерозподілу між вказаними потоками CO_2 . Останнє є підґрунтям створення енергетичного потенціалу розчиненого CO_2 в рідинній фазі й одночасного обмеження енергетичного потенціалу в газовій фазі надрідинного об'єму. Запропоновані математичні моделі, пов'язані з динамікою зменшення концентрацій розчинених цукрів, стосуються самопливних процесів бродіння і дають змогу перейти до оцінок енергетичних потенціалів циркуляційних контурів. Енергетичний потенціал останніх у формі тисків CO_2 пропонується використовувати в режимах десатурації з подальшим переведенням рідинної фази в ненасичений стан за рахунок примусового збільшення тиску в газовій фазі для активації процесів бродіння зі зменшенням опору масопередачі на границі поділу поверхонь дріжджових клітин і рідинної фази.

Ключові слова: анаеробне бродіння, сатурація, масообмін, розчинність, газ, тиск.

Постановка проблеми. Динаміка процесів спиртового бродіння за своїми показниками розрахована на кінцевий результат з накопиченням етилового спирту на рівні 8...10% мас. Відповідно до цього показника визначається початкова концентрація зброджуваних цукрів. Нецільовим компонентом бродіння є діоксид вуглецю за законом Гей-Люссака в перебігу двох етапів.

На першому з них відбувається накопичення розчиненого CO_2 до стану насичення за законом Генрі, що регламентується параметрами температури і тиску. На другому етапі відбувається утворення диспергованої газової фази, що призводить до виникнення циркуляційних контурів з утворенням енергетичних потенціалів газорідних середовищ.

Залежно від кінцевої мети процесів бродіння використовуються герметичні та негерметичні апарати [1; 2]. Вказана герметизація відповідає випадкам, за яких цільовими компонентами є спирт і вуглекислий газ. У режимах зброджування пивного сусла забезпечуються кінцеві концентрації CO_2 4...5 г/л, а в технологіях виробництва шампанських вин вони доводяться до 10 г/л. Такі концентрації діоксиду вуглецю досягаються за рахунок підвищених тисків у бродильних апаратах, тоді як при виробництві етилового спирту або в первинному виноробстві CO_2 не є метою цих технологій.

Проте особливості організації процесів анаеробного й аеробного бродіння були і залишаються в сфері наукових та практичних інтересів, у зв'язку з чим накопичена значна інформація про перебіг і результати бродіння за тисків, менших за атмосферні і більших за них [3—7].

При цьому в останньому випадку тиски в зброджуваних середовищах могли б помітно перевищувати потреби насичення середовищ на CO_2 [8; 9].

Важливим наслідком процесів анаеробного бродіння є відмінність розчинностей синтезованих спирту і діоксиду вуглецю у водному середовищі. Показник розчинності етилового спирту у воді обмежень не має, тоді як цей показник діоксиду вуглецю має чіткі обмеження за температурами й тисками. Останнє означає, що від моменту досягнення стану насичення рідинної фази діоксидом вуглецю опір масопередачі від клітин дріжджів до середовища досягає свого максимуму, що супроводжується обмеженням або навіть припиненням бродіння [8].

Отже, мають місце дві складові впливу на загальний результат анаеробного бродіння, а саме: розчинений спирт і розчинений діоксид вуглецю. Оскільки обидва компоненти утворюються в ендогенних процесах, то їх успішний перебіг можливий лише за сприятливих умов масообміну між мікроорганізмами і середовищем. Зростання концентрацій спирту і діоксиду вуглецю призводить до їх сумарного впливу на дріжджі у формі осмотичного тиску. За їх близьких молекулярних мас (46 і 44 одиниці відповідно) обмеження розчинності CO_2 (при концентраціях спирту в культуральних середовищах до 8...10%) осмотичні тиски $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ більші на порядок. Однак фізичний стан насичення середовища на CO_2 є визначальним в обмеженні рівнів масопередачі. Від початку бродіння осмотичні складові тисків діоксиду вуглецю і спирту близькі, проте за досягнення стану насичення ситуація різко змінюється [9—11].

Разом з тим самоплинний процес бродіння продовжується з утворенням диспергованої в середовищі газової фази, яка видаляється в надрідинний об'єм. За випадку його герметичного стану створюються умови зростання тиску в системі, що поновлює показники розчинності CO_2 , і чим менші надрідинні об'єми, тим динамічнішим є зростання сталих насичення.

Однак у наведених міркуваннях є певна суперечність, яка полягає в тому, що диспергована газова фаза утворюється за умови насичення рідинної фази на CO_2 , проте останнє має обмежити або припинити масообмін на поверхнях поділу фаз. Пояснити таку розбіжність можна впливом двох чинників на розчинність діоксиду вуглецю. Перший з них — це тиск газової фази в надрідинному об'ємі, а у випадку негерметичного апарата — це атмосферний тиск. Другим чинником виступає гідростатичний тиск. Зміна його по висоті рідинної фази є причиною створення концентраційного градієнта. Постійне перенесення рідинної фази з мікроорганізмами в циркуляційних контурах приводить до неперервних переміщень потоків у зони обмеженої і підвищеної розчинності. Це означає існування локальних зон десатурації і, навпаки, сатурації рідинної фази.

Така позитивна роль гідростатичних тисків у поєднанні з циркуляційними контурами доповнюється температурною нерівномірністю, оскільки системи охолодження середовищ також є локальними і зниження температур в них підвищує розчинність CO_2 .

Наявність самопливних процесів сатурації і десатурації середовищ у локальних зонах певним чином обмежує негативні впливи насичення рідинної фази на CO_2 , однак такі обмеження пов'язані з інтенсивністю синтезу діоксиду вуглецю, газоутримувальною здатністю, гідродинамічним станом середовищ, геометрією апаратів, нерівномірністю полів температур тощо.

Мета дослідження: створення математичної формалізації наявних взаємозв'язків між вказаними параметрами, що є перспективним напрямком у пошуку шляхів удосконалення технологій анаеробного зброджування цукровмісних середовищ.

Матеріали і методи. Об'єктом дослідження обрано газорідинні середовища анаеробних технологій із самопливним генеруванням розчиненої і диспергованої газової фази. Для вирішення задачі оцінки динамічних параметрів таких систем використано закономірності, що відповідають законам Гей-Люссака, Генрі та Архімеда. Створення математичних формалізацій процесів здійснювалося з урахуванням принципів суперпозиції та Ле Шательє.

Викладення основних результатів дослідження. До переліку параметрів впливу на систему відносяться: $V_{г.р.}$ — об'єм газорідинного середовища, м^3 ; $V_{г.}$ — об'єм газової фази в надрідинному об'ємі, м^3 ; $P_{г.}$ — тиск газової фази в надрідинному об'ємі, Па; $M_{г.}$ — маса CO_2 в надрідинному об'ємі, кг; $R = 189 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ — газова стала; T — абсолютна температура газорідинного середовища, К; $M_{р.г.}$ — маса розчиненого CO_2 , кг; k — константа Генрі, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$; $c_n(y)$ — стала насичення, як функція координати, $\text{кг}/\text{м}^3$; $M_{\text{синт.}}$ — синтезована в процесі маса CO_2 , кг; $M_{г(п)}$ — початкова маса CO_2 в надрідинному об'ємі, кг.

На рис. 1 наведено розрахункову схему з введенням висотної координати у з відліком від точки O , яка відповідає висоті $H_{\text{рід.}}$ набору рідинної фази. За таких умов досягається можливість відліку гідростатичного тиску.

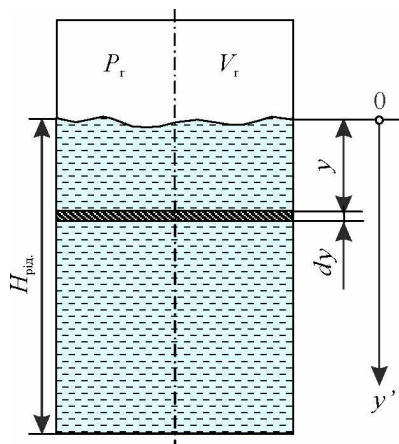


Рис. 1. Розрахункова схема до визначення параметрів

Зростання фізичного тиску CO_2 в надрідинному об'ємі синхронізується з його синтезом в процесі бродіння і відображується залежністю:

$$P_r = \frac{M_r RT}{V_r}, \text{ Па.} \quad (1)$$

У плинному часі маса M_r визначається сумою початкової маси $M_{r(n)}$ і додатково синтезованої маси ΔM_r , що перейшла в газовий об'єм:

$$M_r = M_{r(n)} + \Delta M_r, \text{ кг.} \quad (2)$$

При цьому ΔM_r складає різницю між синтезованою масою CO_2 $M_{\text{синт.}}$ і масою розчиненого газу $M_{\text{р.г.}}$:

$$\Delta M_r = M_{\text{синт.}} - M_{\text{р.г.}}, \text{ кг.} \quad (3)$$

Маса розчиненого газу пов'язана з показником сталої насичення і геометрією апарата, що відображується залежністю:

$$c_n(y) = k(P_r + \rho g y), \text{ кг/м}^3, \quad (4)$$

де ρ і g — відповідно, питома маса рідинної фази (кг/м^3) і прискорення вільного падіння (м/с^2), а комплекс $\rho g y$ — гідростатичний тиск, що відповідає координаті y .

Оскільки об'єм елементарного шару за площі поперечного перерізу F становить значення $F dy$, то елементарна маса розчиненого газу визначається залежністю:

$$dM_{\text{р.г.}} = k(P_r + \rho g y) F dy. \quad (5)$$

Тоді для повного об'єму рідинної фази маємо:

$$M_{\text{р.г.}} = \int_0^{H_{\text{рід.}}} dM_{\text{р.г.}} = \int_0^{H_{\text{рід.}}} (k P_r F + k \rho g F y) dy = k P_r F H_{\text{рід.}} + k \rho g F \frac{H_{\text{рід.}}^2}{2}. \quad (6)$$

Одержана умова (6) підтверджує сформульовані попередньо зазначені висновки про вплив на систему факторів фізичного і гідростатичного тисків, геометричних параметрів та фізичних характеристики газової і рідинної фаз.

Поєднання умов (3) і (6) дає змогу записати:

$$\Delta M_{\Gamma} = M_{\text{синт.}} - kP_{\Gamma}FH - k\rho gF \frac{H^2}{2}. \quad (7)$$

Тоді проміжним результатом запишемо:

$$P_{\Gamma} = \frac{\left(M_{\Gamma(\Pi)} + M_{\text{синт.}} - kP_{\Gamma}FH - k\rho gF \frac{H^2}{2} \right) RT}{V_{\Gamma}}, \quad (8)$$

а остаточний результат приводимо до виду:

$$P_{\Gamma} = \frac{\left(\rho_{\Gamma}V_{\Gamma} + M_{\text{синт.}} - k\rho gF \frac{H^2}{2} \right) RT}{V_{\Gamma} + kFHRT}, \quad (9)$$

де ρ_{Γ} — питома маса CO_2 , кг/м^3 .

Масу синтезованого діоксиду вуглецю визначимо як похідну від кількості збродженого цукру $M_{\text{ц.}}$ на основі рівняння Гей-Люссака:

$$M_{\text{синт.}} = M_{\text{ц.}} \frac{88}{180} = 0,489M_{\text{ц.}}. \quad (10)$$

Підстановка значення маси синтезованого CO_2 в умову (9) дає змогу записати:

$$P_{\Gamma} = \frac{\left(\rho_{\Gamma}V_{\Gamma} + 0,489M_{\text{ц.}} - k\rho gF \frac{H^2}{2} \right) RT}{V_{\Gamma} + kFHRT}. \quad (11)$$

Одержана умова (11) дає можливість оцінювати впливи співвідношень геометричних параметрів на загальний результат, оскільки об'єм рідинної фази $V_{\text{рід.}}$ складає:

$$V_{\text{рід.}} = FH. \quad (12)$$

Тоді

$$P_{\Gamma} = \frac{\left(\rho_{\Gamma}V_{\Gamma} + 0,489M_{\text{ц.}} - kV_{\text{рід.}}\rho g \frac{H}{2} \right) RT}{V_{\Gamma} + kV_{\text{рід.}}RT}. \quad (13)$$

З (13) видно, що за інших рівних умов збільшення висоти рідинного шару збільшує загальну кількість розчиненого вуглецю і концентраційний градієнт:

$$\text{grad}(\text{CO}_2) = \frac{c_{\text{н}}(y=H) - c_{\text{н}}(y=0)}{H}. \quad (14)$$

Збільшення різниці значень сталої насичення c_n означає зростання ефективності у фазах десатурації рідинної фази на висхідних ділянках циркуляційних контурів і сатурації на опускних ділянках у зв'язку зі зростанням гідростатичних тисків.

В умові (8) наявні дві складові, які відображують кількість розчиненого діоксиду вуглецю. Складовій, що відповідає тиску в газовій фазі P_r , еквівалентна кількість становить добуток kP_rFH , а складовій по гідростатичному тиску — $k\rho gFH^2/2$. Для умови досягнення рівних впливів прирівняємо ці складові і тоді:

$$kP_rFH = k\rho gFH^2/2; H = 2P_r/\rho g. \quad (15)$$

Збільшення висоти рідинного шару за межі залежності (15) призведе до перерозподілу впливу на користь гідростатичного тиску. Результати розрахунків наведені в таблиці і на рис. 2, 3 та 4 за значень параметрів $\rho_r = 1,96 \text{ кг/м}^3$; $V_{\text{рід}} = 1 \text{ м}^3$; $\rho_p = 1000 \text{ кг/м}^3$; $T = 303 \text{ К}$; $V_r = 0,1; 1,0 \text{ м}^3$; $M_{\text{ц}} = 10\text{—}130 \text{ кг}$. Вони вказують на те, що динаміка зростання тиску в обмеженому газовому об'ємі суттєво переважає і ця перевага реалізується у збільшенні розчинності CO_2 в рідинній фазі.

Таблиця. Розрахункові значення параметрів

Параметри	Маса зброженого цукру, кг						
	10	30	50	70	90	110	130
При $V_{\Gamma} = 0,1 \text{ м}^3$							
P_{Γ} , МПа	0,303	0,894	1,473	2,076	2,26	3,2	3,75
$c_{\text{н}}$, кг/м ³	4,48	13,22	21,8	30,72	39	47,79	57
M_{Γ} , кг	0,4	1,56	2,57	3,62	4,5	5,69	7,05
При $V_{\Gamma} = 1,0 \text{ м}^3$							
P_{Γ} , МПа	0,21	0,513	0,81	1,12	1,422	1,73	2,02
$c_{\text{н}}$, кг/м ³	3,11	7,59	11,91	16,56	21,01	25,5	3,07
M_{Γ} , кг	3,67	8,96	14,14	19,52	24,83	30,13	35,5

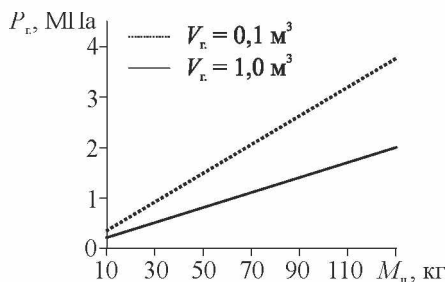


Рис. 2. Графіки залежності тиску в газовому надрідинному об'ємі від кількості збродженого цукру

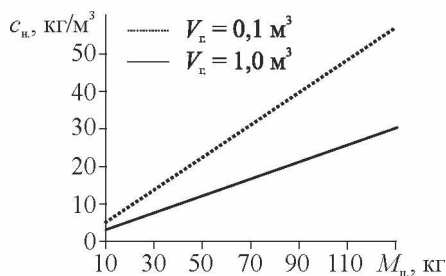


Рис. 3. Графіки залежності концентрації розчиненого діоксиду вуглецю в рідинній фазі від кількості зброженого цукру

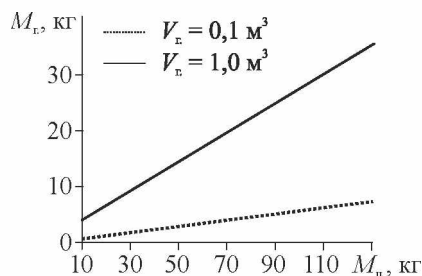


Рис. 4. Графік залежності вмісту діоксиду вуглецю в газовій фазі від кількості зброженого цукру

Має місце виконання матеріального балансу, оскільки синтезований CO₂ представлено складовими у формі газової фази і у формі розчиненого газу. Обмежений газовий об'єм $V_g = 0,1 \text{ м}^3$ супроводжується значною перевагою у кількості розчиненого CO₂ в рідинній фазі, що означає підвищений енергетичний потенціал останньої, який може бути використаним для інтенсифікації бродіння за рахунок змінних тисків в об'ємі газової фази та створення умов організованої циркуляції газорідинного середовища.

Висновки

Умові (15) відповідають тиски газової фази більші, менші або рівні атмосферному і теоретично навіть наближені до нуля. В останньому випадку розчинність CO₂ визначатиметься тільки гідростатичним тиском. Це означає практичну неможливість реалізувати процеси анаеробного бродіння в умовах поглибленого вакуумування в сучасних технологічних апаратах. Поглиблена десатурація (деаерація) середовищ можлива за обмеження обох чинників впливу на розчинність газів, а саме: тисків у газовій фазі і гідростатичних тисків. Зазначені режими можуть бути реалізованими в умовах вільного падіння диспергованої газової фази у вакуумній камері, однак такі процеси лежать за межами цього дослідження.

Наведені теоретичні узагальнення стосуються самопливних процесів бродіння і ролі циркуляційних контурів у створенні локальних зон сатурації і десатурації рідинної фази. Особливості існування таких процесів за теоретичну базу мають закони Гей-Люссака, Паскаля, Генрі та Архімеда.

Підвищення тисків в об'ємі газової фази призводить до зростання розчинності CO_2 в рідинній фазі та її внутрішнього енергетичного потенціалу.

Література

1. *Кунце В.* Технология солода и пива. — Санкт-Петербург : Профессия, 2001. — 912 с.
2. *Ковалевский К.А.* Технология вина и оборудование винодельческих предприятий / К.А. Ковалевский, Н.И. Ксенжук, Г.Ф. Слезко. — Херсон : Херсонский государственный технический университет, 2004. — 516 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. *Barrios-González J.* 2012. Solid-state fermentation: [Physiology of solid medium, its molecular basis and applications. *Process Biochem.* 47: 175—185.
5. *Brányik, T., Silva, D. P., Baszczynski, M., Lehnert R. and Almeida e Silva, J.B.* 2012. A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. *J. Food Eng.* 108: 493—506.
6. *Anderson T.M.* (2009), *Industrial Fermentation Processes*, *Encyclopedia of Microbiology* (Third Edition), P. 349—361.
7. *Adrian-Eugen Ciobla, Ioana Ionel* (2011) Experimental approach regarding the degradation process for different biomass types using the anaerobic fermentation, *Buletinul institutului politehnic din iasi*, Publicat de Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași, Tomul LVII (LXI), Fasc. 6. 2011.
8. Osmotic pressure in the fermentation media technologies / A. Sokolenko, O. Shevchenko, I. Maksymenko and other // *Ukrainian Food Journal*. — 2017. — Volume 6. — Issue 1. — P. 134—140.
9. Енергоматеріальні трансформації в бродильних технологіях / О.Ю. Шевченко, А.І. Соколенко, К.В. Васильківський та ін. // *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. — 2017. — Том 23. — № 4. — С. 89—96.
10. *Шевченко О.Ю.* Особливості трансформацій матеріальних і енергетичних потоків у бродильних середовищах / О.Ю. Шевченко, О.І. Вінніченко, О.І. Степанець та ін. // *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. — 2017. — Том 23. — № 3. — С. 107—115.
11. *Шевченко О.Ю.* Генерування енергетичних імпульсів у середовищах бродильних апаратів / О.Ю. Шевченко, А.І. Соколенко, В.С. Костюк // *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. — 2017. — Том 23. — № 5. — Ч. 1. — С. 65—71.