

Влияние ультразвуковой кавитации на механическую активацию молекул в ходе получения биоэтанола из микропорошковой целлюлозы

В.Н. Хмелёв^{1,2}, Р.Н. Голых^{1,2}, Р.А. Лопатин¹, В.Д. Минаков¹

¹Бийский технологический институт, Бийск

²Центр ультразвуковых технологий, Бийск

Аннотация - В работе представлена модель механоактивации молекул при получении биоэтанола из микропорошковой целлюлозы под действием ультразвуковой кавитации. Рассматривается процесс ферментативного гидролиза в системе «жидкость-твёрдое тело», ускоряемого ультразвуковой кавитацией. Модель впервые учитывает размер кавитационной зоны и зависимость размера зоны от частоты. В итоге это позволяет определить режимы, обеспечивающие максимальную скорость получения биоэтанола из микропорошковой целлюлозы.

Ключевые слова - **Ультразвук, кавитация, целлюлоза, биоэтанол, механическая активация**

активация увеличивает удельную скорость химической реакции (масса прореагировавшей целлюлозы на единицу площади поверхности «жидкость-твёрдое вещество» в единицу времени).

На сегодняшний день наиболее исследованным фактором, влияющим на ультразвуковое ускорение химической реакции «жидкость-твёрдое вещество», является диспергирование [3-5], которое увеличивает площадь поверхности «жидкость-твёрдое вещество». Однако, начиная с критического размера твердых частиц (обычно 1... 5 мкм), ультразвуковое диспергирование не способствует повышению производительности получения биотоплива. Это вызвано большим временем диспергирования (более 24 часов), которое намного больше, чем характерное время химической реакции.

Другой фактор (активация молекул кавитационными ударными волнами) исследован в значительно меньшей степени. Представленное в статье теоретическое исследование направлено на изучение влияния активации молекул кавитационными ударными волнами на скорость химической реакции. При этом размер частиц в модельных расчетах всегда фиксирован и равен 5 мкм, который с помощью существующего оборудования можно получить ультразвуковым диспергированием в течение характерного времени химической реакции. Выбор данного размера частиц дает возможность игнорировать влияние ультразвукового диспергирования.

Кавитация усиливает химическую реакцию (кавитационная активация молекул) по следующим механизмам [6-10]:

1) электрическая активация - двойной электрический слой и чрезвычайно сильное электрическое поле (до 10^8 В/м и более) вблизи кавитационного пузырька усиливает образование свободных радикалов;

2) механическая активация - ультразвуковое воздействие увеличивает частоту столкновений молекул с относительными скоростями, превышающими критические (минимальные относительные скорости, обеспечивающие активацию молекул).

Для прореагировавших веществ с небольшой молярной массой (как правило, менее 50 г/моль)

I. ВВЕДЕНИЕ

Перспективным подходом к решению проблемы повышения эффективности получения биоэтанола из целлюлозы являются ультразвуковые (УЗ) колебания [1-2].

Однако в настоящее время отсутствуют системные научные данные об оптимальных режимах ультразвукового воздействия, обеспечивающих максимальную скорость химической реакции «жидкость-твёрдое тело» для получения биотоплива. При этом системные научные данные об оптимальных режимах необходимы для эффективной реализации ультразвукового воздействия при получении биотоплива. Для оценки оптимальных режимов, обеспечивающих максимальную эффективность получения биотоплива из вторичного сырья, необходимы теоретические исследования поверхностной химической реакции «жидкость-твёрдое тело» (например, твёрдое тело - микропорошковая целлюлоза, жидкость - водный раствор ферментов) под воздействием ультразвуковой кавитации. Факторы, обеспечивающие ускорение химической реакции (ферментативный гидролиз) «жидкость-твёрдое вещество» («водный раствор ферментов» - «микропорошковая целлюлоза») под воздействием ультразвука:

1. Диспергирование порошка целлюлозы, которое увеличивает поверхность «жидкость-твёрдое вещество» для реакции.

2. Дополнительная активация молекул кавитационными ударными волнами. Дополнительная

преобладает механизм электрической активации. Однако для реакций с участием полимеров (например, целлюлозы) механическая активация – один из определяющих эффектов. В связи с тем, что влияние электрической активации на скорость химической реакции ранее изучалось значительно обширнее, чем влияние механической активации, в статье представлены результаты исследований следующей зависимости:

$$k(f, I) = \frac{D_0 + D_{mech}(f, I)}{D_0}. \quad (1)$$

Для изучения зависимости авторами предложена модель механической активации молекул (при реакции получения биотоплива из целлюлозы) под действием кавитации.

Предлагаемая модель описана в следующем разделе.

II. ТЕОРИЯ

Добавка, обусловленная механической активацией молекул D_{mech} , определяется характеристиками кавитационной области в зависимости от интенсивности и частоты первичной ультразвуковой волны. Из-за неравномерности распределения давления ударной волны в пространстве и времени D_{mech} (1) (в фиксированном объеме V) определяется согласно следующему выражению (2):

$$D_{mech} = \frac{D_{micro}(p_0)}{TV} \times \int_0^T \int \int \left[\frac{D_{micro}(p_0 + p_{cav}(t, \mathbf{r}, f, I))}{D_{micro}(p_0)} - 1 \right] dV(\mathbf{r}) dt \quad ;(2)$$

где $D_{micro}(p)$ – скорость химической реакции в микроскопическом объеме (характерные размеры которого много меньше линейных размеров объема V , но много больше диаметра частицы целлюлозы d), кг/с; \mathbf{r} – пространственная координата в объеме V , м; $p_0 + p_{cav}(t, \mathbf{r}, f, I)$ – давление, вызванное кавитацией, Па; T – период УЗ колебаний, с; p_0 – атмосферное давление, Па.

Выражение (3) очень сложно для анализа, потому что кавитационные пузырьки появляются в случайных пространственных положениях в каждом периоде ультразвуковых колебаний. Следовательно, $p_{cav}(t, \mathbf{r}, f, I)$ – случайно. Таким образом, было принято следующее допущение. Если объем V является аналогом локальной односвязной кавитационной области (его размер около полуволны), временные интервалы генерации ударных волн от разных кавитационных пузырьков не пересекаются между собой (для любых двух различных кавитационных пузырьков с номерами i и j , положениями \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j , $(t_i; t_i + \tau) \cap (t_j; t_j + \tau) = \emptyset$; t_k – характерное время начала генерации ударной волны

от k -го пузырька, с; τ – характерная длительность ударной волны, с).

Согласно предположению, кавитационные ударные волны слабо влияют друг на друга в локальном объеме V , который аналогичен области кавитации. Согласно этому, выражение (2) преобразуется в (3):

$$D_{mech} \approx \frac{n_{bub} D_0}{TV} \int_0^T \int \int \left[-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I))}{D_0} \right] \times \int dV(\mathbf{r}) dV(\mathbf{s}) dt \quad (3)$$

где $p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I)$ давление ударной волны, генерируемой отдельным пузырьком.

Согласно (3) $k(f, I)$ определяется как:

$$k(f, I) = 1 + f \frac{n_{bub} D_0}{V} \int_0^T \int \int \left[-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I))}{D_0} \right] \times \int dV(\mathbf{r}) dV(\mathbf{s}) dt \quad (4)$$

где D_0 – скорость химической реакции в объеме V без УЗ воздействия, кг/с.

Однако для расчёта $k(f, I)$ (4) остаются неизвестными D_0 , $n_{bub}(f, I)$, $p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I)$ и зависимость $D_{micro}(p)$.

Скорость химической реакции без УЗ D_0 определяется косвенно на основании экспериментальных данных [11].

Концентрация кавитационных пузырьков $n_{bub}(f, I)$ определяется моделью формирования кавитационной области [12].

$p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I)$ определяется из этой же модели, учитывая размеры кавитационной зоны. При этом размер кавитационной зоны L зависит от частоты f по закону $L \sim \frac{1}{f}$ из-за формирования

стоячих волн в конечном технологическом объеме [12].

$$\int_0^T \int \int \left[-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I))}{D_0} \right] dV(\mathbf{r}) dV(\mathbf{s}) dt$$

– сумма вкладов каждой ударной волны со всех пузырьков в данной зоне:

$$\int_0^\tau \int_0^V \int_0^V \left[-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r}-\mathbf{s}|, f, I))}{D_0} \right] \times$$

$$\times n_{bub} dV(\mathbf{r}) dV(\mathbf{s}) dt \approx$$

$$\approx \sum_{i=1}^N \int_0^\tau \int_0^V \left[-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r}-\mathbf{s}_i|, f, I))}{D_0} \right] \times$$

$$\times dV(\mathbf{r}) dt \sim$$

$$\sim L^3 \int_0^\tau \int_0^V \left[-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r}|, f, I))}{D_0} \right] dV$$

Для определения $D_{micro}(p)$ используется теория активных столкновений молекул при ферментативном гидролизе. Согласно теории, для реакции между молекулами целлюлозы и раствором фермента должны быть выполнены два условия: 1) скорость молекулы раствора фермента должна превышать критическое значение v_{crit} (м / с), определяемое энергией активации E_a (Дж / моль); 2) направление скорости (молекулы раствора фермента) должно указывать на некоторую целлюлозную мономерную единицу, а ориентация направления скорости должна быть в телесном угле Ω + (определяется критическим углом θ_{crit}).

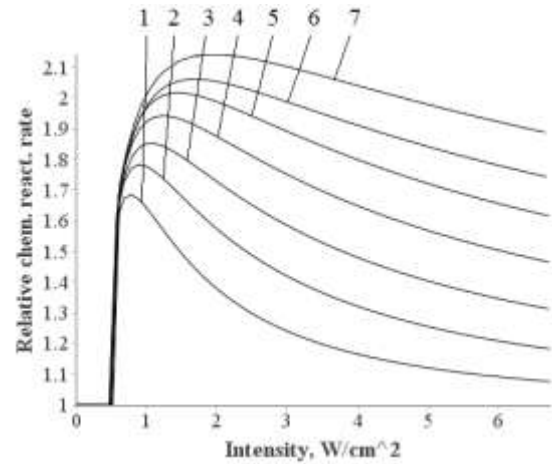
$$\frac{D_{micro}(p)}{D_0} = \frac{\int_{v_{crit}}^{\infty} v F(v, p) dv}{\int_{v_{crit}}^{\infty} v F(v, p_0) dv}. \quad (5)$$

Выражение (5) означает, что когда в среде (раствор фермента с диспергированным порошком целлюлозы) возникают ударные волны (вызванные ультразвуковой кавитацией), дисперсия скорости молекул среды увеличивается. Следовательно, увеличивается количество пар «молекула целлюлозы - молекула раствора фермента», относительная скорость которых в момент столкновения превышает критическую (или полная энергия молекул превышает энергию активации). Следовательно, увеличивается вероятность образования химической связи на поверхности «жидкость-твердое вещество» (ферментативный гидролиз микропорошковой целлюлозы).

В следующем подразделе приведены зависимости относительной скорости химической реакции $k(f, I)$ (с учетом дополнительной механической активации молекул кавитацией) от интенсивности и частоты УЗ.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости относительной скорости химической реакции $k(f, I)$ (с учетом дополнительной активации механических молекул кавитацией) от интенсивности УЗИ на разных частотах (в диапазоне 20... 50 кГц) представлены на рис. 1.



1 – 20 кГц, 2 – 25 кГц, 3 – 30 кГц, 4 – 35 кГц, 5 – 40 кГц, 6 – 45 кГц, 7 – 50 кГц

Рис. 1. Зависимость относительной скорости химической реакции от интенсивности УЗ при различных частотах ($k(f, I) = \frac{D_0 + D_{mech}(f, I)}{D_0}$)

Как следует из зависимостей, дополнительная механическая активация молекул существенно влияет на скорость получения биотоплива из целлюлозы. Например, за счет механической активации молекул ультразвуковая кавитация увеличивает скорость химической реакции более чем в 1,6 раз на частоте 20 кГц и более чем в 2 раза на частоте 50 кГц. Увеличение скорости химической реакции, а также увеличение частоты УЗ объясняется тем, что на более высоких частотах кавитационные ударные волны возникают чаще по времени.

Для каждой частоты существует оптимальная интенсивность, обеспечивающая максимальную скорость химической реакции. Оптимальная интенсивность (рис. 2) существует из-за экстремального характера зависимости концентрации кавитационных пузырьков от интенсивности УЗ.

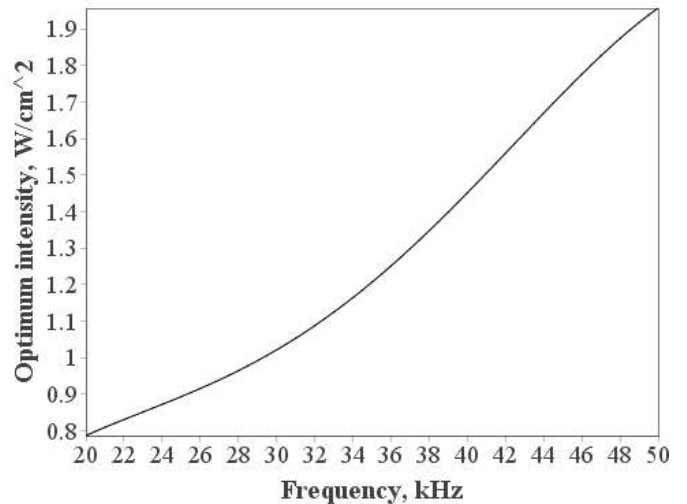


Рис. 2. Зависимость оптимальной интенсивности, при которой скорость химической реакции максимальна, от частоты

Согласно представленному рисунку на частоте 20 кГц оптимальная интенсивность – 0.78 Вт/см², на частоте 50 кГц – оптимальная интенсивность 1.95 Вт/см² (оптимальная интенсивность растёт с повышением частоты).

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана модель поверхностной химической реакции микропорошковой целлюлозы с раствором фермента (реакция ферментативного гидролиза с образованием биотоплива - биоэтанола). Модель учитывает механическую активацию молекул ультразвуковой кавитацией и позволяет получить:

1) числовые зависимости относительного увеличения скорости химической реакции (по отношению к скорости химической реакции без влияния УЗ) путем дополнительной механической активации молекул от интенсивности и частоты УЗ с учетом ограничения размера кавитационной зоны и зависимости размера кавитационной зоны от частоты;

2) оптимальные интенсивности, обеспечивающие максимальный вклад дополнительной механической активации (вызванной кавитацией) в увеличение скорости химической реакции на разных частотах.

В дальнейшем полученные результаты послужат основой для создания промышленного ультразвукового оборудования для получения биотоплива (биоэтанола) из целлюлозы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (Номер проекта 18-79-00094).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] L. Jia, F. Zhen, L. Richard, Jr. Smith. Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2013. pp. 1-38.
- [2] M.J. Bussemaker, D.K. Zhang. Effect of ultrasound on lignocellulosic biomass as a pretreatment for biorefinery and biofuel applications. *Ind Eng Chem Res. Iss. 52*. 2013. pp. 3563-3580.
- [3] J.S. Taurozzi, V.A. Hackley, M.R. Wiesner. Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment – issues and recommendations. *Nanotoxicology*. 2010. Early Online, 1–19.
- [4] X. Li, Y. Yang, D. Weiss. Theoretical and experimental study on ultrasonic dispersion of nanoparticles for strengthening cast Aluminum Alloy A356. *Metallurgical Science and Technology*. Vol. 26-2. 2008. pp. 12-20.
- [5] V.N. Khmelev, S.N. Tsyganok, V.A. Shakura. Y.M. Kuzovnikov, D.S. Abramenko, V.M. Kopanitsyn. Research of the Process of Ultrasonic Dispensing on the Example of Brown Coal and Peat. *International Conference of Young Specialists on Micro/nanotechnologies and Electron Devices, EDM*. 2018. pp. 292-296.
- [6] I.M. Margulis. *Influence of cavitation bubble dynamics on mechanism of sonoluminescence and sonochemistry reactions*: PhD. Thesis, specialty 01.04.06 – Acoustics. Russian Federation, Moscow, 2002. In Russian.
- [7] M.A. Margulis. *Foundations of sonochemistry*, Moscow: High School, 1984. In Russian.
- [8] M.A. Margulis. *Sonochemistry reaction and sonoluminescence*, Moscow: Chemistry, 1986. In Russian.
- [9] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Sonochemistry: theory, application and uses of ultrasound in chemistry*, Ellis Horwood Publishers, 1988.
- [10] M.A. Margulis, *Sonochemistry and Cavitation*, London, Gordon and Breach Publishers, 1995.
- [11] O.V. Golyazimova. *Mechanical activation of enzymatic hydrolysis of cellulose and lignin-cellulose materials*: PhD. Thesis, specialty 02.00.21 – Chemistry of solid state. Russian Federation, Novosibirsk, 2002. In Russian.
- [12] V.N. Khmelev, R.N. Golykh, A.V. Shalunov, S.S. Khmelev, K.A. Karzakova. Determination of ultrasonic effect mode providing formation of cavitation area in high-viscous and non-newtonian liquids. *International Conference of Young Specialists on Micro/nanotechnologies and Electron Devices, EDM*. 2014. pp. 203-207.