

ВАЙНБЕРГ Р.Ш., ПРОЦЫШИН Б.Н.,
БОГДАНОВ С.А., ГОРДИЕНКО П.В., БУЦКИЙ Н.Д.

Институт технической теплофизики НАН Украины

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ

Обговорюються головні теплофізичні проблеми і методи керування багатостадійними процесами селективного вилучення та сушіння високомолекулярних термолабільних біополімерів в умовах сумісної дії тепломасообміну та хімічних реакцій. Результати використано для розробки і впровадження екологічно безпечних енергоефективних технологій виробництва пектинових речовин.

Обсуждаются основные теплофизические проблемы и методы управления многостадийными процессами селективного извлечения и сушки высокомолекулярных термолабильных биополимеров в условиях совместного действия тепломассообмена и химических реакций. Результаты использованы для разработки и внедрения экологически безопасных энергоэффективных технологий производства пектиновых веществ.

The article deals with the main thermo-physical problem and multistage processes control technique methods of the high molecular thermolabile biopolymers selective recovery and drying in conditions of the interconnected heat and mass transfer processes and chemical reactions. The results have been used in development and introduction of environmentally safe energy effective technologies for the production of pectic substances.

P – давление;

pH – водородный показатель;

T – температура;

U – влагосодержание;

τ – время.

Индекс:

Биополимеры – это высокомолекулярные соединения, из которых построены клетки и межклеточные вещества биоматериалов, молекулярная масса охватывает диапазон $10^3 \dots 10^6$, макромолекулы состоят из большого числа разнообразным образом химически связанных между собой циклов (фрагментов) в виде последовательных цепей, разветвлений или сшитых трехмерных сеток. Такие высокомолекулярные соединения характеризуются комплексом физико-химических и механических свойств, обусловленных высокой молекулярной массой полимеров, цепным строением и гибкостью макромолекул, главные из которых это:

- ◆ способность образовывать высокопрочные высокоориентированные волокна и пленки;

- ◆ способность к большому длительно развивающимся деформациям;

o – начальные условия;

k – конечное значение;

конд – конденсат;

\max – максимальное значение;

opt – оптимальное значение;

суш – сушка.

- ◆ способность к набуханию и растворению [1,2].

При селективном выделении определенного целевого компонента из биоматериала, представляющего собой гетерогенную многофазную систему, в состав которой входят сложные химические соединения различных высокомолекулярных полимеров, необходимо:

- ◆ создать оптимальные тепломассообменные условия ускоренного селективного извлечения и формирования структуры целевого биополимера, принимая во внимание термолабильность биоматериала и наноразмеры его единичной молекулы;

- ◆ обеспечить сохранность структуры выделенного биополимера в процессе получения его сухих форм и при взаимодействии высушенного биополимера с жидкой средой.

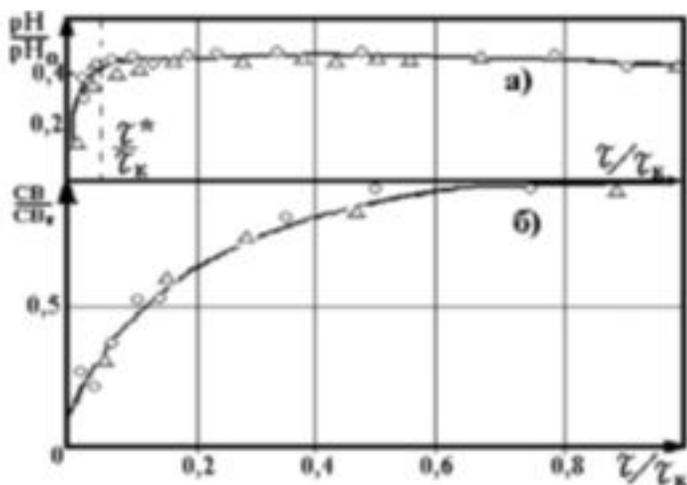


Рис. 1. Кинетика химических реакций (а) и экстрагирования пектина (б) биополимера пектина из яблочной (о) и лимонной (Δ) выжимки.

Получение термолабильных биополимеров представляет совокупность неразрывно связанных химических и тепломассообменных процессов. Производство материалов в условиях взаимосвязанного тепломассопереноса, осложненного фазовыми и химическими превращениями, в общем случае представляет значительные трудности из-за неодинакового влияния температуры на скорости одновременно протекающих теплофизических и химических процессов, причем скорости химических процессов на несколько порядков превышают скорости переноса энергии и вещества [3].

В качестве примера на рис. 1, а, б приведены результаты изучения кинетики химических реакций гидролиза (а) и массообмена при экстракции (б) в условиях одновременно протекающих неразрывно связанных процессов гидролиза и экстракции биополимера пектина из различных пектинсодержащих биоматериалов. Видно (см. рис. 1а), что химические процессы протекают очень быстро, их продолжительность τ^* не превышает 5 % времени, затрачиваемого на экстракцию (см. рис. 1б), независимо от вида исходного биоматериала и температурных режимов экстракции пектина [3].

Столь существенные различия скоростей химических и тепломассообменных процессов требуют тщательной оптимизации основных пара-

метров теплотехнологических процессов, т.е. обеспечения таких тепломассообменных и физико-химических условий перестройки, а, при необходимости, и корректировки молекулярной цепи полимера, в результате которых материал приобретает наперед заданные новые признаки, и при этом соответствует жестким требованиям, предъявляемым к чистоте и качеству биополимеров.

Анализ методов управления взаимосвязанными процессами переноса позволяют выделить наиболее значимые из них, а именно:

- ◆ вследствие того, что лимитирующими являются тепло- и массообменные процессы, в первую очередь, требуется оптимизация температурных условий их проведения;
- ◆ сильное воздействие оказывают концентрация и природа химически активной компоненты;
- ◆ количество и чистота извлекаемого биополимера достигают наиболее высоких показателей при оптимизированной доле мелких фракций в дисперсном составе исходного биоматериала;
- ◆ на сушку поступают высоковлажные биополимеры, в состав жидкой фазы входят вещества, предельные содержания которых ограничены отечественными и международными нормами.

Это подтверждает и анализ экспериментального материала, накопленного при изучении процессов переноса при извлечения высокомолекулярных биополимеров пектина из различных пектинсодержащих биоматериалов [5, 6, 7]. Результаты исследований свидетельствуют о том, что количество и качество выделенного пектина очень зависят от строгого поддержания оптимальных значений температуры, рН и продолжительности основных процессов извлечения и корректировки молекулярной структуры пектина.

Отклонение от оптимума значений основных теплотехнологических параметров процесса приводит к неблагоприятному сочетанию факторов, определяющих выход и качество биополимера пектина, главные из которых это – разрушение молекулярной цепи, т.е. уменьшение молекулярной массы биополимера, что затрудняет его коагуляцию и разделение фаз, а также нежелательное увеличение концентрации выделяемых одновременно с пектином других составляющих исходного биоматериала, которые загрязняют конечный продукт и ухудшают его качественные

Таблица. Влияние термодинамических условий сушки на качественные показатели биополимера пектина

Показатель	Результаты измерений					
	323	353	343	343	343	343
Температура сушки, К	323	353	343	343	343	343
Давление, ата	0,02	0,02	1,0	0,02	0,1	0,2
Желирующая способность, °Т-Б	299	302	293	296	300	296
Степень метоксилирования, %	65,2	65,0	62,5	65,1	64,7	65,0
Содержание балластных веществ, %	8,5	8,5	8,6	8,7	8,6	8,7
Содержание пектина, %	73,8	75,5	73,0	73,2	73,2	73,3

показатели. При отклонении значений T от T_{opt} , pH от pH_{opt} и τ от τ_{opt} при проведении гидролиз-экстракции растут технологические энергозатраты, сокращаются выход целевого полимера и падает желирующая способность — одна из важнейших качественных характеристик пектина; оптимизация доли мелких фракций в составе исходного биоматериала позволяет увеличить выход пектина \sim в 1,2 раза и повысить его чистоту и качество продукта [7].

Процессы извлечения широкого класса биополимеров протекают в жидких средах, и на сушку поступают высоковлажные материалы, в составе жидкой фазы содержатся ценные легколетучие и полярные составляющие, и, как правило, сушку таких биополимеров проводят в замкнутом объеме, чтобы исключить газовые выбросы в окружающую среду и рационально использовать накапливаемый конденсат.

Анализ свойств широкого спектра биополимеров показал, что по своей природе большинство из них относятся к классу коллоидных капиллярно-пористых тел и на примере биополимера пектина видно, что выпустить высококачественный сухой материал можно при различных сочетаниях термодинамических параметров сушильного процесса (см. табл.). Кривые сушки традиционны и четко отражают сокращение продолжительности процесса с повышением температуры $T_{суш}$ и со снижением давления $P_{суш}$ (см. рис. 2 и рис. 3)

и одновременное ускорение конденсации паров жидкой фазы [8]. Стоит задача определить пороговые значения $T_{суш}$ и $P_{суш}$, соблюдение которых обуславливает сохранность молекулярной структуры биополимера, позволяет повысить энергоэффективность его производства и обеспечить удаление из материала веществ, концентрация которых ограничена специальными нормами.

Предел повышения $T_{суш}$ ограничен термостойкостью биополимера, которую можно определить, используя принятый в механике полимеров метод термомеханических кривых, основанный на том, что достаточным признаком

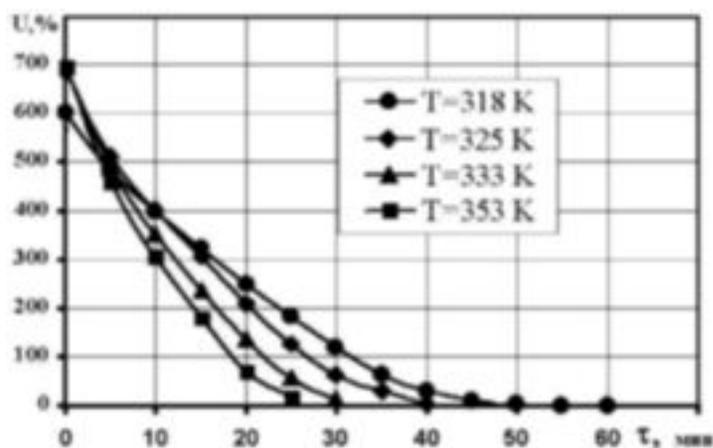


Рис. 2. Влияние температуры на кинетику сушки биополимера пектина.

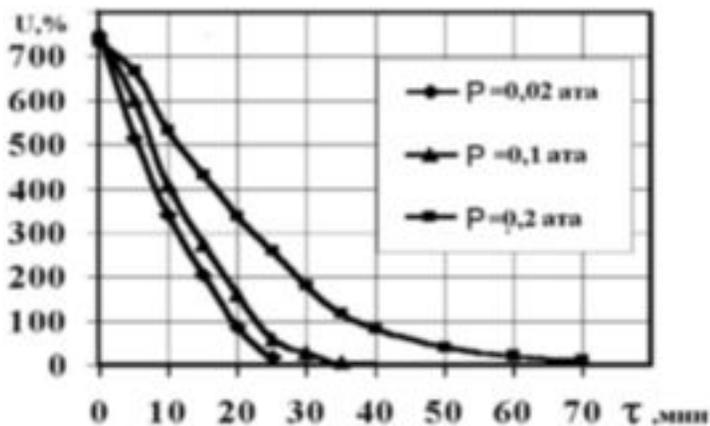


Рис. 3. Влияние давления на кинетику сушки биополимера пектина.

полимерного тела является наличие интервала температур, внутри которого соблюдается высокоэластичное состояние полимера и предел термостойкости определяется температурой его размягчения [9, 10].

В результате проведенных исследований установлено, что давление влияет на состав конденсата (см. рис. 4); при очень низких давлениях порядка ($P \sim 0,01-0,02$ ата) конденсат, накапливаемый при сушке биополимеров, в состав жидкой фазы которых входят кислоты, практически нейтрален ($pH_{\text{конд}} \sim 6,5$), следовательно, кислота остается в материале и только при повышении давления $pH_{\text{конд}}$ достигает 4,5, т.е. кислота выводится из материала и её остаточное содержание в нем не превышает допустимых пределов [8].

Изложенные подходы использованы для создания новых экологически безопасных энергоэффективных технологий получения различных видов цепочных линейных биополимеров пектиновых веществ [11]; технологии реализуются на типовом оборудовании и за счет новых приемов, в т.ч. комплексной безотходной переработки свежего сырья взамен предварительно высушенного; ускорения процессов экстракции и сушки; сокращения объемов регенерации конденсата и др. по сравнению с известными технологиями обеспечивает экономию энергоносителей порядка 20 т у.т. на 1 т пектина; в частности, только рациональное использование конденсата позволяет уменьшить энергозатраты на производство пектина до 2 Мкал/кг. Технологии проверены в промышленных условиях, высокое качество пектина подтверждено оптическими и ра-

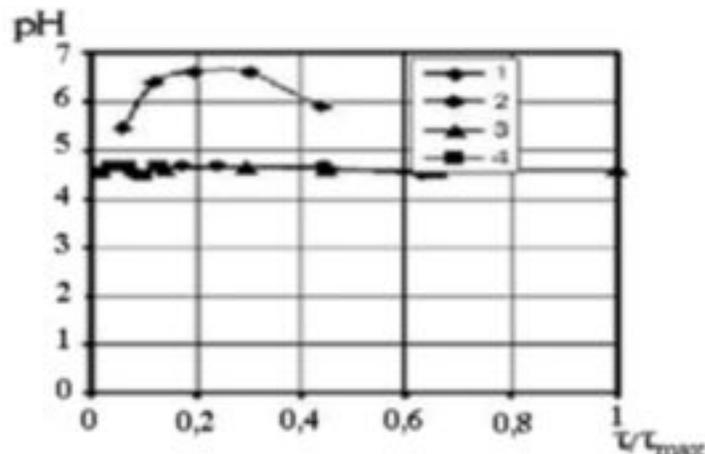


Рис. 4. Влияние давления на кинетику изменения pH конденсата, накапливаемого при сушке биополимера пектина.

диологическими исследованиями и независимой международной экспертизой, эффективность применения пектинов в лечебно-профилактических целях проверена в клинических условиях [11]; утверждены технические условия на выпуск пектина и методические указания по его применению; представлен инновационно-инвестиционный проект «Создание малотоннажной технологической линии безотходной переработки местного сырья на пектин и пектиновый порошок лечебно-профилактического действия».

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Стренихеев, В.А. Деревницкая, Г.А. Слонимский. Основы химии высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1976. — 514 с.
2. А.В. Каргин, Г.А. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. — М: Химия, 1967. — 232 с.
3. Гордиенко П.В., Вайнберг Р.Ш., Богданов С.А., Буцкий Н.Д. Энергосберегающая тепловлажностная обработка пектиносодержащих материалов // В кн. Труды конференции «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов)» — М: МГАУ, — 2002. — Т.4, — С. 204–207.
4. Вайнберг Р.Ш., Богданов С.А., Буцкий Н.Д., Гордиенко П.В. Энергосберегающая технология производства пектина и пектиносодержащих материалов // Труды Международной научно-

практ.конф. «Региональные проблемы энергосбережения в производстве и потреблении энергии», Киев,— 1999, — с. 45–46.

5. *Vainberg R.Sh., Bogdanov S.A., and Butsky N.D.* Influence of thermal and physicochemical actions on technological efficiency in production of pectin and containing polymeric compounds // Proc. Ist Int. Conference Transp. Phen. in Processing, — 1993, — USA 1055–1064.

6. *R.Sh. Vainberg, S.A. Bogdanov, N.D. Butsky and M.P. Atamanyuk.* Intensification of transport processes in production of pectin polymers // В кн. «Manufacturing and Material Processing», — 1997, Vol. 1, Begell House Ins., — New York, Wallingford (UK), p. 649–660.

7. *Вайнберг Р.Ш., Богданов С.А., Буцкий Н.Д.* Интенсификация экстракции термолабильных органических полимеров в жидкий электролит // Промышленная теплотехника. — 1997. — Т. 19, № 2–3. — С. 47–50.

8. *Р.Ш. Вайнберг, Б.Н. Процышин, С.А. Богданов, Н.Д. Буцкий, П.В. Гордиенко.* Кинетика изме-

нения состава полярной жидкой фазы при термообработке пектиновых веществ в замкнутом объеме // Труды II междун. научно-практ. конф. СЭТТ-2005 «Современные энергосбер. тепловые технологии (сушка и тепловые процессы)», М. — 2005, Т. 2, с. 262–265.

9. *Штейдинг М.Н., Карпов В.А.* Метод термомеханических характеристик для изучения процессов структурирования и деструкции многокомпонентных полимерных систем // Механика полимеров. — 1967. — № 3. — С. 307 — 391.

10. *R.Sh.Vainberg, E.C.Tutova, T.E.Fruman, S.A. Bogdanov and N.D. Butsky* Influence of Heat and Mass Transfer on the Thermomechanical Behavior of Organic Capillary — Porous Polymers // Heat Transf. Research. — 1993. — № 8. — pp. 950–953.

11. *Б.Н. Процышин, Р.Ш. Вайнберг.* Теплотехнологические аспекты производства и результаты использования пектиновых радиопротекторов // Промышленная теплотехника. — 2003. — Т. 25, № 4. — С. 183–185.