

*На правах рукописи*



**Темнов Михаил Сергеевич**

**КИНЕТИКА И АППАРАТУРНО-  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ  
ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ**

Специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий,  
03.01.06 – Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2017**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» на кафедре "Технологии и оборудование пищевых и химических производств".

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Дворецкий Дмитрий Станиславович**  
(ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», заведующий кафедрой «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»)

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Нагорнов Станислав Александрович**  
(ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», зам. директора по научной работе)

доктор технических наук, профессор  
**Сироткин Александр Семенович**  
(ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», заведующий кафедрой «Промышленной биотехнологии»)

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж**

Защита состоится «28» декабря 2017 года в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.03 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru/author/209/>

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2017 года.

Ученый секретарь  
диссертационного  
совета Д 212.204.03



**А. В. Желса**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В соответствии со «Стратегией развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года» и «Комплексной программой развития биотехнологий в Российской Федерации до 2020 года» одной из ключевых проблем химической и биотехнологической промышленности РФ являются высокие цены на сырьё и отсутствие его необходимого ассортимента. Для ее решения предлагается создание новых экономически эффективных, экологически безопасных, энерго-и ресурсосберегающих химических производств, основанных на использовании новых видов сырья, в частности, микроводорослей. Этот вид сырья имеет целый ряд преимуществ перед другими видами растительного сырья: высокий выход с единицы площади, возможность получения больших объемов круглый год.

Другой актуальной проблемой развития экономики страны является создание технологий производства возобновляемых источников энергии. В качестве альтернативы жидкому органическому топливу могут рассматриваться эфиры жирных кислот (ЭЖК), получаемые из растительного сырья. Перспективным сырьем для производства ЭЖК являются микроводоросли с повышенным содержанием липидов. Создание таких производств тормозится сложностью и недостаточной изученностью механизмов и кинетики процессов концентрирования суспензии микроводорослей вследствие малого размера клеток, экстракции и этерификации липидов микроводорослей, низким выходом липидов (4-5 % массовых) при традиционном проведении стадии экстракции из-за наличия прочной клеточной стенки. Вследствие этого изучение свойств и режимов технологического процесса получения ЭЖК из микроводорослей, исследование механизмов и кинетики дезинтеграции клеточных стенок, экстракции и этерификации липидов, а также интенсификация и совершенствование аппаратного оформления стадий производства ЭЖК из микроводорослей на основе использования современных машин и аппаратов являются актуальными задачами в научном и техническом плане.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проекты № 1983 «Разработка технологии комплексной переработки биоразлагаемых отходов», № 14.5059.2017/БЧ «Кинетика процессов технологии очистки сточных вод с использованием микроводорослей») и программы «У.М.Н.И.К.» (договор № 6406 ГУ/2015 «Разработка технологии получения биомассы *Chlorella vulgaris* для комплексной переработки»).

**Целью работы** является исследование механизмов и кинетики процессов культивирования микроводорослей, дезинтеграции клеточных сте-

нок, экстракции липидов, совершенствование аппаратного оформления производства ЭЖК из микроводорослей.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи**:

- анализ проблемы совершенствования и создания эффективных технологических схем производства ЭЖК из микроводорослей на основе использования современных машин и аппаратов, методов системного анализа, математического и физического моделирования;

- теоретические и экспериментальные исследования свойств и режимов технологического процесса подготовки и обработки сырья, механизмов и кинетики процессов культивирования и разрушения клеток микроводорослей;

- теоретические и экспериментальные исследования свойств и режимов, механизмов и кинетики процессов экстракции и этерификации липидов;

- экспериментальное исследование закономерностей воздействия СВЧ-излучения, ферментов, антибиотиков, вихревого слоя ферромагнитных частиц, осмотического шока и технологических условий осуществления процесса дезинтеграции клеток микроводорослей на интенсификацию процесса экстракции липидов;

- математическое моделирование кинетики процессов культивирования клеток микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР №111 и экстракции внутриклеточных липидов;

- разработка рекомендаций по аппаратно-технологическому оформлению процессов культивирования микроводорослей, разрушения клеточных стенок и экстракции внутриклеточных липидов.

**Объектом исследования** являются процессы и аппараты получения ЭЖК из микроводорослей.

**Предметом исследования** являются механизмы и кинетика процессов получения ЭЖК из биомассы микроводорослей, условия их эффективного осуществления, методы физического и математического моделирования процессов и аппаратов получения ЭЖК из микроводорослей.

**Научная новизна.** На основе методов системного анализа, математического и физического моделирования выполнены теоретические и прикладные исследования свойств и режимов функционирования химико-технологического процесса получения эфирных жирных кислот, оснащенного современными машинами и аппаратами.

Разработаны оригинальные математические модели процессов культивирования микроводорослей и экстракции внутриклеточных липидов, отличающиеся: учетом энергетических факторов (уровня освещенности и температуры при культивировании), этапностью (выделено три этапа) процесса экстракции, на каждом из которых определены лимитирую-

шие процессы массопереноса липидов через поры и отверстия целых или погибших клеток микроводорослей. Для различных видов клеток микроводорослей определены кинетические коэффициенты процесса экстракции внутриклеточных липидов. Модели позволяют рассчитывать изменение массы микроводорослей, содержание внутриклеточных липидов и концентрацию липидов в жидкой фазе (неполярном экстрагенте).

Экспериментально определены условия эффективного осуществления: а) процесса культивирования микроводорослей: начальная концентрация штамма, питательная среда, температура, уровень освещенности, время культивирования до стресса и время стрессовых условий; б) комбинированного способа дезинтеграции клеток: количество и соотношение ферментов «Целлолюкс А» и «Протосутилилин г3х», мощность и время воздействия СВЧ-излучения, обеспечивающие максимальное количество разрушенных и погибших клеток в пасте микроводорослей; в) процессов экстракции и этерификации: температура, содержание щелочного катализатора, соотношения количеств полярного и неполярного экстрагентов, биомассы и смеси экстрагентов, этанола и липидов, обеспечивающие максимальный выход липидов и ЭЖК.

**Практическая значимость.** Изучены свойства и режимы технологического процесса получения ЭЖК из микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111 с высоким уровнем энерго- и ресурсосбережения.

На основе экспериментального исследования влияния химического состава питательной среды, температуры, интенсивности света, вида источника азота, способа создания стрессовых условий на кинетику процесса роста биомассы микроводорослей и внутриклеточных липидов разработаны новый способ подготовки микроводорослей с повышенным содержанием липидов (Пат. РФ № 2569149) и оригинальные конструкции аппаратов (фотобиореактора и дезинтегратора) для осуществления биотехнологического и физико-химического процессов подготовки сырья: 1) культивирования микроводорослей (патент РФ № 151576); 2) разрушения клеток микроводорослей (патент РФ № 169598).

На базе методов физического и математического моделирования изучено влияние типов экстрагентов, температуры, соотношения количества микроводорослей и экстрагентов на кинетику процесса экстракции липидов, выполнен технологический расчет экстрактора и определены рациональные режимы его функционирования, обеспечивающие выход внутриклеточных липидов на уровне 23 %.

Разработаны технологическая схема производства ЭЖК из микроводорослей и практические рекомендации по совершенствованию аппаратного оформления биотехнологического и физико-химического процес-

сов подготовки сырья, экстракции и этерификации внутриклеточных липидов.

Математические модели процессов подготовки сырья (микроводорослей) и кинетики экстракции внутриклеточных липидов, практические рекомендации по совершенствованию аппаратурного оформления процесса получения жирных кислот, технологическая схема производства ЭЖК из микроводорослей приняты к использованию в ФГБНУ «ВНИИТиН» г. Тамбов, ОАО «Биохим» г. Рассказово, и ОАО «Орбита» г. Тамбов. Математические модели процессов подготовки сырья (микроводорослей) и экстракции внутриклеточных липидов, технология получения липидов и аппаратурное оформление процессов получения эфиров жирных кислот используются в учебном процессе Тамбовского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в нефтехимии, химической технологии и биотехнологии», «Биотехнология».

#### **Научные положения, выносимые на защиту:**

- результаты теоретических и экспериментальных исследований особенностей накопления и извлечения липидов из микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111 и режимов функционирования химико-технологического процесса получения эфиров жирных кислот;

- кинетика и математические модели процессов культивирования микроводорослей с повышенным содержанием липидов и экстракции внутриклеточных липидов;

- технологическая схема производства ЭЖК из микроводорослей и практические рекомендации по совершенствованию аппаратурного оформления биотехнологического и физико-химического процессов подготовки сырья, экстракции и этерификации внутриклеточных липидов.

**Степень достоверности.** Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертации подтверждаются: 1) корректным использованием методологии научного исследования, объективных законов природы, методов физического и математического моделирования; 2) согласованностью теоретических результатов и экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов измерения и сертифицированных приборов, с известными литературными данными.

**Апробация результатов.** Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на международных и российских научных конференциях: 13th International Conference on Chemical and Process Engineering (Milan, 2017); 12th International Conference on Chemical & Process Engineering (Milan, 2015); 5th International Conference on Industrial Biotechnology (Bologna, 2016); American-Russian Chemical Engineering scientific School «Modeling and optimization of chemical engineering processes and systems» (Казань, 2016); Международной научной конференции "Ма-

тематические методы в технике и технологиях" (Тамбов, 2014; Ярославль, 2015; Рязань, 2015), XI Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-2015" (Москва, 2015); VI Международной научной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» посвященная 180-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, (Москва, 2014) и др.

#### **Соответствие диссертации паспорту научной специальности.**

Диссертационная работа соответствует пунктам паспорта специальности 05.17.08 -Процессы и аппараты химических технологий: 1)«...физико-химические воздействия на перерабатываемые материалы...»; 2) «решение проблем совершенствования и создания эффективных технологических схем и производств на основе использования современных машин и аппаратов»; 3) «...исследования массообменных процессов и аппаратов»; 4) «...создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов...»; паспорта специальности 03.01.06 – «Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)»: 1) «..Исследование и разработка требований к сырью (включая вопросы его предварительной обработки..», 2) «...Изучение и разработка технологических режимов выращивания микроорганизмов-продуцентов... для получения биомассы, ее компонентов, продуктов метаболизма..», 3) «..Изучение и разработка процессов и аппаратов микробиологического синтеза, включая... массо- и теплообмены в аппаратах... экстракции..».

**Публикации результатов работы.** По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 2 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов кандидатских и докторских диссертаций, 4 статьи в журналах, индексируемых в *Web of Science* и *Scopus*, 2 монографии, 2 патента на полезную модель, 1 патент на изобретение, 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка используемых источников (183 работы отечественных и зарубежных авторов) и 5 приложений. Содержание диссертации изложено на 201 странице машинописного текста, включает 73 рисунка и 38 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** сформулирована цель работы, обоснована ее актуальность, приведена аннотация основных результатов работы, показана научная новизна и практическая значимость, даны рекомендации по реализации результатов исследований в промышленности и научно-инженерной практике.

**В первой главе** (*Современное состояние процессов и аппаратов производства эфира жирных кислот из растительного сырья*) проводится критический анализ проблем и перспектив исследования и разработки энерго- и ресурсосберегающих процессов, аппаратов и технологических схем производства ЭЖК из микроводорослей, включая проблемные вопросы исследования механизмов и кинетики процессов культивирования клеток микроводорослей с повышенным содержанием липидов и экстракции внутриклеточных липидов, математического моделирования и оптимизации аппаратурно-технологического оформления процесса производства ЭЖК. Анализ показал, что исследования, направленные на разработку и совершенствование технологии производства ЭЖК из микроводорослей активно проводятся учеными США, Японии, Китая и Евросоюза. В качестве основных проблем, препятствующих широкому распространению таких производств, можно выделить низкую эффективность стадий подготовки сырья (культивирования, концентрирования и разрушения клеток микроводорослей) и экстракции липидов, связанную с недостаточной изученностью процессов и отсутствием на рынке энерго- и ресурсосберегающих аппаратов.

На основании проведенного анализа сформулированы задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** (*Исследование стадий подготовки сырья для производства эфира из микроводоросли *Chlorella vulgaris**) приводятся результаты экспериментальных исследований процессов подготовки сырья: культивирования микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР № С-111, концентрирования суспензии и дезинтеграции клеточных стенок.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной установке рис. 1. В ходе экспериментального исследования стадии культивирования было установлено, что для получения сырья из микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111 с повышенным содержанием липидов (в  $\approx 5$  раз по сравнению с контрольными образцами) необходимо проводить процесс при следующих условиях: начальная концентрация клеток 2–4 млн кл/мл, в качестве питательной среды следует использовать оптимизированную среду *Тамия* *OPTIMUM* при температуре 30 °С; интенсивность света должна составлять  $\approx 250$  мкмоль фотонов/(м<sup>2</sup>·с); толщина слоя суспензии не должна превышать 0.4 м; необходимо поддерживать стрессовые условия, начиная с 7–8 суток культивирования в течение 6–7 суток.

Установлено, что экономически оправданным способом концентрирования суспензии микроводоросли является её центрифугирование при факторе разделения  $F_r=1000$  в течение 5 мин.

Наиболее полное извлечение липидов из микроводорослей возможно при разрушении клеточных стенок. Для определения наиболее эффектив-



ного способа интенсификации процесса дезинтеграции клеток было проведено сравнение следующих способов предварительной обработки: 1) антибиотиком «Амоксициллин», вносимым в количестве 5 мг/л суспензии, время воздействия 24 ч при температуре 20 °С; 2) смесью 3:1 ферментов «Целлолюкс А» (0.012 мг/мл) – «Протосубтилин г3х» (0.004 мг/мл) в течение 10 минут при температуре 50 °С; 3) СВЧ-излучением с частотой 2450 МГц, мощностью 280–400 Вт в течение 35–45 с; 4) ферромагнитными частицами, движущимися в электромагнитном поле, в аппарате вихревого слоя (АВС), время обработки 15 с при температуре 20 °С, соотношение  $l/d_u=12$ ,  $\varphi=0.9$ ; 5) созданием «осмотического шока» (проводилось разбавление пасты 15 % раствором хлорида натрия с последующим 20-кратным разбавлением суспензии водой через 24 ч).

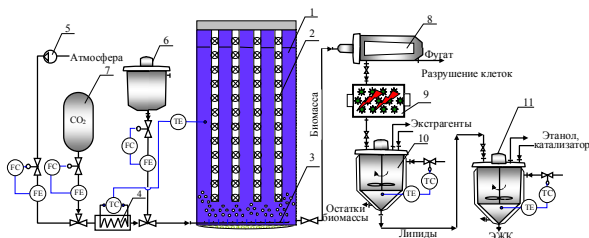


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 - реактор; 2 - светодиодные ленты; 3 - барботажное устройство; 4 - нагревательный элемент; 5 - компрессор; 6 - бункер для подачи питательной среды; 7 - баллон с CO<sub>2</sub>; 8 - центрифуга; 9 - дезинтегратор; 10 – экстрактор; 11 – реактор для этерификации

Анализ состояния клеток после обработки позволил выделить три группы (табл. 1): 1) целые - *A*; 2) утратившие жизнеспособность, но сохранившие форму - *B*; 3) разрушенные клетки - *C*.

**Таблица 1. Соотношение различных видов клеток и выхода липидов после воздействия различных способов разрушения**

| Способ воздействия | Целые клетки ( <i>A</i> ), % | Погибшие, но сохранившие форму клетки ( <i>B</i> ), % | Разрушенные клетки ( <i>C</i> ), % | Выход липидов $K_{лип}$ , % мас. |
|--------------------|------------------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| СВЧ-излучение      | 40.0                         | 32.0  | 28.0                               | 15.0                             |
| Ферменты           | 81.0                         | 10.0  | 9.0                                | 9.0                              |
| АВС                | 79.0                         | 12.0  | 9.0                                | 11.0                             |
| Осмотический шок   | 76.1                         | 17.9  | 6.0                                | 7.0                              |
| Амоксициллин       | 88.6                         | 5.4   | 6.0                                | 10.0                             |

Исследования показали, что температура пасты микроводорослей при обработке СВЧ-излучением не должна превышать 50-55 °С (что соответствует подаче 0.187 кДж/см<sup>3</sup> в течение одного периода обработки пасты микроводоросли влажностью 98 %). Это можно объяснить тем, что при

превышении этой температуры активизируется процесс окисления липидов, содержащих ненасыщенные жирные кислоты. Анализ механизмов разрушения клеток позволил предположить, что при комбинированном использовании нескольких способов разрушения, эффективность процесса, выраженная в количестве разрушенных клеток, возрастет. Результаты экспериментальных исследований, представленные в табл. 2, позволили сделать вывод, что при использовании комплекса ферментов «Целлюлюкс А» – «Протосубтилин г3х» и СВЧ-излучения с частотой 2450 МГц, мощностью 280–420 Вт в течение 35–45 с, выход внутриклеточных липидов увеличился в 1.5 раза по сравнению с воздействием отдельно взятого СВЧ-излучения и составил 23 %.

**Таблица 2. Зависимость выхода липидов от вида комплексного способа разрушения клеток**

| Способ                             | <i>Chlorella vulgaris</i> ИФР № С-111 |      |      |      |      |      |      |     |
|------------------------------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----|
|                                    |                                       |      |      |      |      |      |      |     |
| Без разрушения                     | -                                     | -    | -    | -    | -    | -    | -    | +   |
| Осмотический шок                   | -                                     | -    | +    | -    | +    | -    | -    | -   |
| Ферменты                           | +                                     | -    | -    | -    | -    | -    | +    | -   |
| Амоксициллин                       | -                                     | +    | -    | -    | -    | +    | -    | -   |
| АВС                                | -                                     | -    | -    | +    | +    | +    | +    | -   |
| СВЧ-излучение                      | +                                     | +    | +    | +    | -    | -    | -    | -   |
| Выход липидов $K_{\text{лип}}$ , % | 23.0                                  | 21.0 | 18.1 | 18.0 | 17.8 | 17.5 | 17.5 | 5.0 |

**В третьей главе** (Исследование стадий экстракции и этерификации липидов микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111 для производства эфиров жирных кислот) приведены результаты экспериментальных исследований с целью определения технологических условий осуществления процессов экстракции и этерификации липидов. Экспериментально установлено и теоретически обосновано, что при повышении температуры пасты микроводорослей выше 50 °С наблюдается снижение выхода липидов в результате активации окислительных процессов, а наибольший выход липидов (23 %) при экстракции достигается при температуре 50 °С (рис. 2).

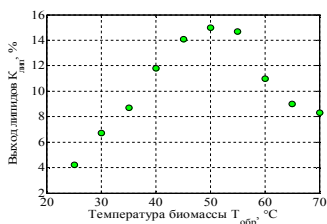


Рис. 2. Зависимость выхода липидов от температуры экстракции

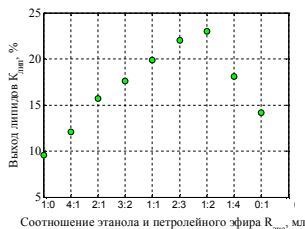


Рис. 3. Зависимость выхода липидов от соотношения экстрагентов

Для подбора комбинаций типов и массовых соотношений растворителей использовалась методика Ч. Хансена (табл. 3).

**Таблица 3. Подбор экстрагентов для извлечения липидов в соответствии с методикой Ч. Хансена**

| № | Экстрагент             | RED для ТАГ | RED для усредненной молекулы липида | RED для белково-липидного комплекса |
|---|------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | этанол (Э)             | 3.5         | 3.43                                | 2.02                                |
| 2 | Э/П. Э (4:1 об/об)     | 2.61        | 2.54                                | 1.47                                |
| 3 | Э/П. Э (2:1 об/об)     | 2.17        | 2.10                                | 1.21                                |
| 4 | Э/П. Э (3:2 об/об)     | 1.74        | 1.67                                | 0.97                                |
| 5 | Э/П. Э (1:1 об/об)     | 1.33        | 1.26                                | 0.82                                |
| 6 | Э/П. Э (2:3 об/об)     | 0.96        | 0.89                                | 0.75                                |
| 7 | Э/П. Э (1:2 об/об)     | 0.7         | 0.65                                | 0.7                                 |
| 8 | Э/П. Э (1:4 об/об)     | 0.69        | 0.94                                | 0.94                                |
| 9 | петролейный эфир (П.Э) | 1.3         | 1.33                                | 1.4                                 |

■ - смесь растворителей не подходит; □ - смесь растворителей подходит

Экспериментально установлено, что наибольший выход липидов 23 % достигался при соотношении экстрагентов этанол-петролейный эфир 1:2 (об.) (рис. 3).

Подбор соотношения количества микроводорослей (г) к количеству смеси экстрагентов (мл)  $Z$  осуществлялся с учетом экономического критерия (себестоимости 1 г липидов). По результатам экспериментов (рис. 4, 5) было определено, что минимальная себестоимость (2.4 у.е.) достигается при соотношении  $Z=1:20$ .

В качестве компонента для производства ЭЖК был выбран этиловый спирт, который, несмотря на более низкий выход эфиров (по сравнению с использованием метилового спирта), менее токсичен (ПДК этанола 1000 мг/м<sup>3</sup>, что в 200 раз больше по сравнению с ПДК метанола). Было установлено, что наибольший выход ЭЖК  $K_{ЭЖК} = 45\%$  достигался при проведении реакции этерификации с использованием этанола в соотношении с липидами 6:1 (мол.) при температуре реакции 60 °С в присутствии щелочного катализатора – гидроксида натрия (3 % от массы липидов). Хроматографический анализ ЭЖК из микроводоросли *Chlorella vulgaris* позволил сделать вывод о том, что её качественный состав сходен с ЭЖК из пальмового масла (содержание насыщенных жирных кислот ≈52 % масс., ненасыщенных жирных кислот ≈48 % масс.). При этом ЭЖК микроводорослей содержат в 1.8 раза меньше ненасыщенных жирных кислот, чем ЭЖК из соевого масла (одно из распространенных биотоплив в США) и в 2 раза меньше, чем ЭЖК из рапсового масла (одно из распространенных биотоплив в странах ЕС).

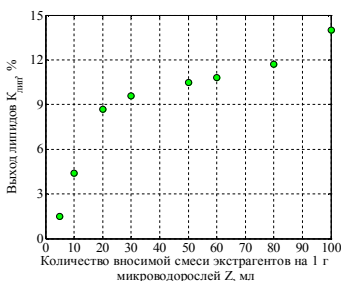


Рис. 4. Зависимость выхода липидов от количества вносимой смеси экстрагентов на 1 г сухих клеток

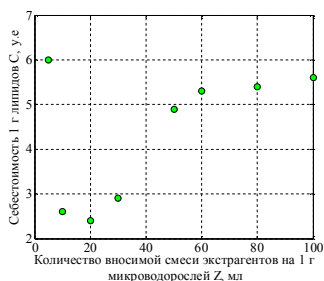


Рис. 5. Зависимость себестоимости 1 г липидов от количества вносимой смеси экстрагентов на 1 г сухих клеток

Таким образом, использование липидов, полученных из микроводорослей позволит увеличить сроки хранения биотоплива из-за уменьшения окисления молекул ЭЖК.

По экспериментальным данным было установлено, что процесс экстракции липидов из биомассы клеток можно разделить три этапа:

1) от 0 до 20 мин; математическая модель описывает диффузию этанола внутрь целых и погибших клеток, липидов из фазы 2 (этанол+вода) в фазу 3 (петролейный эфир):

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dc_{э(2)}}{dt} &= \left( -\frac{R \cdot T_{экс}}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_э} \cdot \frac{(c_{кл(B)} \cdot V_a \cdot \pi \cdot r^2)^2}{4 \cdot c_{кл(B)} \cdot V_a \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{c_{э(B)}^{(2)} - c_{э(B)}^{*(1)}}{l_{cm}} \right) - \frac{R \cdot T_{экс}}{N_a} \times \\ &\times \frac{1}{6\pi\mu r_э} \cdot \frac{(c_{кл(A)} \cdot V_a \cdot \frac{D_{эф} \cdot N_a}{100} \cdot \pi \cdot r_{n1})^2}{4 \cdot c_{кл(A)} \cdot V_a \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{c_{э(A)}^{(2)} - c_{э(A)}^{*(1)}}{l_{cm}} \cdot \frac{1}{V_a}, \\ \frac{dc_{л(2)}}{dt} &= \frac{R \cdot T_{экс}}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_л} \cdot \frac{3 \cdot V_{п.э.}}{r_{п.э.}} \cdot \frac{c_{л}^{(2)} - c_{л}^{*(3)}}{r_{п.э.}} \cdot \frac{1}{V_a}, \\ \frac{dc_{л(3)}}{dt} &= \frac{R \cdot T_{экс}}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_л} \cdot \frac{3 \cdot V_{п.э.}}{r_{п.э.}} \cdot \frac{c_{л}^{(2)} - c_{л}^{*(3)}}{r_{п.э.}} \cdot \frac{1}{V_a}. \end{aligned} \right.$$

2) от 20 до 50 мин; математическая модель описывает диффузию этанола внутрь погибших, но сохранивших форму клеток, диффузию липидов из погибших, но сохранивших форму клеток в межклеточное пространство (фаза 2), диффузию липидов из фазы 2 в фазу 3 (петролейный эфир):

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dc_{\text{э}(2)}}{d\tau} &= \frac{R \cdot T_{\text{ЭКС}}}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_{\text{э}}} \cdot \frac{(c_{\text{кл}(A)} \cdot V_a \cdot \frac{D_{\text{эф}} \cdot N_a}{100} \cdot \pi \cdot r_{\text{н}2}^2)^2}{4 \cdot c_{\text{кл}(A)} \cdot V_a \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \left( \frac{c_{\text{э}(A)}^{(2)} - c_{\text{э}(A)}^{*(1)}}{l_{\text{см}}} \right) \cdot \frac{1}{V_a} \\ \frac{dc_{\text{л}(2)}}{d\tau} &= \left( -\frac{R \cdot T_{\text{ЭКС}}}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_{\text{л}}} \cdot \frac{(c_{\text{кл}(B)} \cdot V_a \cdot \pi \cdot r^2)^2}{4 \cdot c_{\text{кл}(B)} \cdot V_a \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{c_{\text{л}(B)}^{*(1)} - c_{\text{л}(B)}^{(2)}}{l_{\text{см}}} + \frac{R \cdot T_{\text{ЭКС}}}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_{\text{л}}} \cdot \frac{3 \cdot V_{\text{п.э.}}}{r_{\text{п.э.}}} \cdot \frac{c_{\text{л}}^{(2)} - c_{\text{л}}^{*(3)}}{r_{\text{п.э.}}} \right) \cdot \frac{1}{V_a} \\ \frac{dc_{\text{л}(3)}}{d\tau} &= \frac{R \cdot T_{\text{ЭКС}}}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_{\text{л}}} \cdot \frac{3 \cdot V_{\text{п.э.}}}{r_{\text{п.э.}}} \cdot \frac{c_{\text{л}}^{(2)} - c_{\text{л}}^{*(3)}}{r_{\text{п.э.}}} \cdot \frac{1}{V_a} \end{aligned} \right.$$

3) более 50 мин; математическая модель описывает диффузию липидов из погибших, но сохранивших форму и целых клеток в межклеточное пространство (фаза 2), диффузию липидов из фазы 2 в фазу 3 (петролейный эфир):

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dc_{\text{э}(2)}}{d\tau} &= 0 \\ \frac{dc_{\text{л}(2)}}{d\tau} &= \left( -\frac{R \cdot T_{\text{ЭКС}}}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_{\text{л}}} \cdot \frac{(c_{\text{кл}(B)} \cdot V_a \cdot \pi \cdot r^2)^2}{4 \cdot c_{\text{кл}(B)} \cdot V_a \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \left( \frac{c_{\text{л}(B)}^{*(1)} - c_{\text{л}(B)}^{(2)}}{l_{\text{см}}} \right) - \frac{R \cdot T_{\text{ЭКС}}}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_{\text{л}}} \right) \times \\ &\times \frac{(c_{\text{кл}(A)} \cdot V_a \cdot \frac{D_{\text{эф}} \cdot N_a}{100} \cdot \pi \cdot r_{\text{н}2}^2)^2}{4 \cdot c_{\text{кл}(A)} \cdot V_a \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \left( \frac{c_{\text{л}(A)}^{*(1)} - c_{\text{л}(A)}^{(2)}}{l_{\text{см}}} \right) + \frac{R \cdot T_{\text{ЭКС}}}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_{\text{л}}} \cdot \frac{3 \cdot V_{\text{п.э.}}}{r_{\text{п.э.}}} \cdot \left( \frac{c_{\text{л}}^{(2)} - c_{\text{л}}^{*(3)}}{r_{\text{п.э.}}} \right) \cdot \frac{1}{V_a} \\ \frac{dc_{\text{л}(3)}}{d\tau} &= \frac{R \cdot T_{\text{ЭКС}}}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_{\text{л}}} \cdot \frac{3 \cdot V_{\text{п.э.}}}{r_{\text{п.э.}}} \cdot \left( \frac{c_{\text{л}}^{(2)} - c_{\text{л}}^{*(3)}}{r_{\text{п.э.}}} \right) \cdot \frac{1}{V_a} \end{aligned} \right.$$

Результаты проверки адекватности математических моделей на соответствие экспериментальных и расчетных данных представлены на рис. 6.

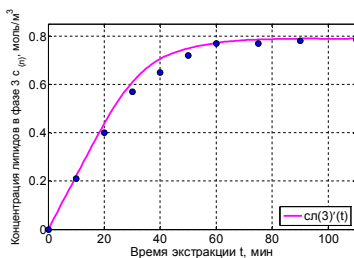


Рис. 6. Зависимость концентрации общих липидов в фазе 3 (петролейный эфир) от времени экстракции

(неполярном экстрагенте), конструктивных размеров экстрактора.

Максимальное рассогласование расчетных и экспериментальных значений концентраций общих липидов не превышает 15%, что позволяет с приемлемой для практики точностью использовать математическую модель для расчета процесса и аппарата экстракции внутриклеточных липидов: времени осуществления процесса экстракции, концентрации липидов в жидкой фазе (не-

**В четвертой главе** (*Аппаратурно-технологическое оформление производства эфира жирных кислот из микроводорослей *Chlorella vulgaris**) на базе полученного массива экспериментальных данных по исследованию и математическому моделированию кинетики, условий эффективного осуществления процессов культивирования клеток микроводорослей, экстракции и этерификации внутриклеточных липидов создана технологическая схема производства ЭЖК из микроводорослей и выполнена конструкторская разработка оригинальных конструкций аппаратов (патент РФ № 151576; Пат. РФ № 169598) (рис. 7, 8).

Производительность разработанного реактора (рис. 7) составляет 0.9 г/л микроводорослей за один период культивирования, что в среднем в 1.3 раза выше по сравнению с аналогами. Увеличение производительности реактора достигается путем обеспечения равномерной концентрации питательных веществ по рабочему объему барботажным перемешиванием суспензии газозвдушной смесью, а также интенсификацией процесса фотосинтеза. Интенсификация обеспечивается потоком излучения 250 мкмоль фотонов/(м<sup>2</sup>·с) (от 1 светодиодного элемента) и высоким коэффициентом эффективности преобразования световой энергии в органическое вещество 3 %.

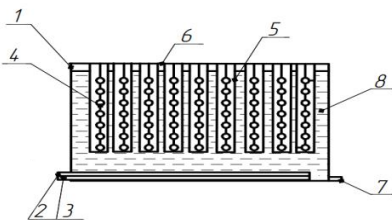


Рис. 7. Схема реактора: 1 - непрозрачный корпус; 2 - газораспределительная магистраль; 3 - магистраль подачи питательной среды; 4 - светодиодные элементы; 5 осветительные блоки; 6 - отверстия в крышке реактора; 7 - штуцер для слива суспензии; 8 - суспензия микроводорослей

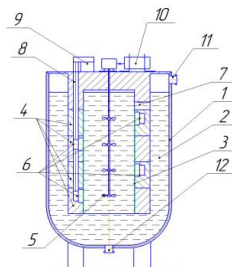


Рис. 8. Общий вид дезинтегратора клеток микроводорослей: 1 - корпус; 2 - паста микроводорослей; 3 - отражательная труба; 4 - съемные модули; 5 - пропеллерная мешалка; 6 - магнетроны; 7 - канал для переливания пасты; 8 - канал с проводами; 9 - блок питания и управления; 10 - редуктор, электродвигатель; 11 - входной штуцер; 12 - выходной штуцер

Разработанная конструкция дезинтегратора (рис. 10) обеспечивает обработку 1.2 м<sup>3</sup>/ч пасты микроводорослей влажностью 98 % СВЧ-излучением, генерируемым четырьмя магнетронами мощностью 400 Вт, при температуре не выше 50 °С.

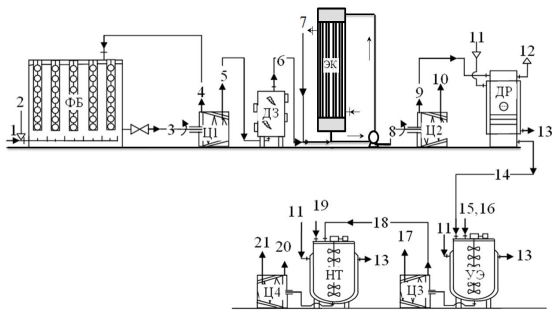


Рис. 9. Технологическая схема производства ЭЖК из биомассы микроводоросли *Chlorella vulgaris*: ФБ – фотобиореактор; Ц – центрифуга; ДЗ – дезинтегратор клеток; ЭК – экстрактор; ДР – дистиллятор; УЭ – устройство для проведения реакции перэтерификации; НТ – устройство для проведения реакции нейтрализации; 1 – соли питательной среды; 2 – газозвдушная смесь; 3 – суспензия клеток микроводорослей; 4 – фугат (вода); 5 – паста микроводорослей с целыми клетками; 6 – паста микроводорослей после обработки СВЧ-излучением; 7 – смесь экстрагентов; 8 – мисцелла и биомасса микроводорослей; 9 – мисцелла; 10 – остатки биомассы, спиртовая мисцелла; 11 – теплоноситель; 12 – пары экстрагента; 13 – отработанный теплоноситель; 14 – липиды; 15 – катализатор; 16 – спирт; 17 – глицерин; 18 – ЭЖК, примеси; 19 – водный раствор лимонной кислоты; 20 – ЭЖК; 21 – отделенные в виде солей примеси

Разработанная технологическая схема производства ЭЖК из микроводорослей (рис. 9) позволяет производить 190 кг ЭЖК/сутки и обладает предпосылками эффективного управления и автоматизации.

### Основные результаты и выводы

На основе современных методов математического и физического моделирования получены новые научные результаты для теории проектирования процессов и аппаратов культивирования микроводорослей, разрушения клеток, экстракции липидов в производстве эфиров жирных кислот из растительного сырья.

1. На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований механизмов и кинетики процессов подготовки, экстракции и этерификации липидов определены условия их эффективного осуществления:

1) Культивирование микроводорослей штамма *Chlorella vulgaris* ИФР № С-111 необходимо проводить при начальной концентрации штамма 2-4 млн. кл/мл; с использованием питательной среды *Тамия OPTIMUM*; при температуре 30 °С; уровне освещенности 14 клк

(250 мкмоль фотонов/(м<sup>2</sup>·с); толщине слоя суспензии микроводорослей не более 0.4 м; времени культивирования до создания стрессовых условий 7-8 суток (до концентрации 50-60 млн кл/мл); создании стрессовых условий в течение 6-7 суток путем обеспечения дефицита нитрата калия (менее 100 мг нитрат-анионов/л суспензии);

2) концентрирование суспензии целесообразно осуществлять центрифугированием ( $F_r = 1000$ ) для получения пасты микроводорослей влажностью 95.0–99.5 %; комплексное разрушение клеточных стенок смесью ферментов «Целлолюкс А»– «Протосубтилилин г3х» и СВЧ-излучением позволяет повысить выход липидов в 5.8 раз по сравнению с контрольным образцом;

3) процесс экстракции внутриклеточных липидов целесообразно осуществлять при температуре 50 °С, соотношении экстрагентов: этанол-петролейный эфир 1:2 (об.) и соотношении сухих клеток (г) к количеству смеси экстрагента (мл) (1:20);

4) реакцию этерификации необходимо проводить при температуре 60 °С и соотношении этанол-липиды 6:1 (мол.) в присутствии 3 % (от массы липидов) щелочного катализатора - гидроксида натрия.

2. На основе проведенных экспериментальных исследований закономерностей воздействия СВЧ-излучения на клетки микроводорослей установлено: 1) процесс дезинтеграции клеток необходимо осуществлять с помощью СВЧ-излучения мощностью 280–420 Вт; 2) каждый кубический сантиметр пасты микроводорослей влажностью 98 % должен получить 0.187 кДж/см<sup>3</sup> за один период обработки.

3. Предложены способ получения ЭЖК из микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111 и конструкции новых аппаратов для стадий подготовки сырья, позволяющие повысить уровень энерго- и ресурсосбережения производства ЭЖК.

4. Разработаны математические модели процессов культивирования микроводорослей *Chlorella vulgaris* ИФР № С-111 и экстракции из них липидов, позволяющие рассчитывать изменение массы микроводорослей и концентрации липидов в жидкой фазе и создающие предпосылки для эффективного управления процессами получения липидов.

5. Разработаны практические рекомендации по проектированию процессов и аппаратов подготовки сырья, экстракции липидов в производстве ЭЖК.

## ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ЭЖК – эфиры жирных кислот;  $F_r$  - фактор разделения центрифуги;  $l/d_c$  - соотношение длины и диаметра ферромагнитных частиц;  $\varphi$  - коэффициент заполнения аппарата; АВС - аппарат с вихревым слоем ферромагнитных частиц; А – группа целых клеток; В – группа клеток, утратив-



ших жизнеспособность, но сохранивших форму;  $C$  – группа разрушенных клеток;  $K_{\text{лип}}$  – выход липидов, %;  $T_{\text{обр}}$  – температура биомассы после обработки, °C;  $R_{\text{экс}}$  – соотношение этанола и петролейного эфира; RED - относительная разность энергий; ТАГ – триацилглицериды;  $Z$  - соотношение высушенной биомассы (г) микроводорослей и органического растворителя (мл);  $C$  – себестоимость липидов, у.е.;  $c_{\text{э}(2)}$  – концентрация липидов в фазе 2, моль/м<sup>3</sup>;  $\tau$  – время, с;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T_{\text{экс}}$  – температура экстракции, °C;  $N_a$  - число Авогадро;  $\mu$ - динамическая вязкость, м<sup>2</sup>/с;  $r_{\text{э}}$  - радиус молекулы этанола, м;  $c_{\text{кл}(B)}$  – концентрация всех погибших, но сохранивших форму клеток в пасте микроводорослей, млн кл/мл;  $V_a$  – объем пасты микроводорослей, мл;  $r$  – радиус клетки микроводорослей, м;  $l_{\text{см}}$  - толщина клеточной стенки, м;  $c_{\text{э}(B)}^{*(1)}$  – равновесная концентрация этанола в клетках группы  $B$ , моль/м<sup>3</sup>;  $c_{\text{э}(B)}^{(2)}$  – текущая концентрация этанола рядом с клетками группы  $B$  в фазе 2, моль/м<sup>3</sup>;  $c_{\text{кл}(A)}$  – концентрация всех целых клеток в пасте микроводорослей, млн кл/мл;  $D_{\text{эф}}$  -коэффициент диффузии воды внутрь клетки *Chlorella vulgaris*, м<sup>2</sup>/с;  $r_{\text{н1}}$  – радиус пор целых клеток до воздействия этанола, м;  $c_{\text{э}(A)}^{*(1)}$  – равновесная концентрация этанола в клетках группы  $A$ , моль/м<sup>3</sup>;  $c_{\text{э}(A)}^{(2)}$  – текущая концентрация этанола рядом с клетками группы  $A$  в фазе 2, моль/м<sup>3</sup>;  $c_{\text{л}(2)}$  - концентрация липидов в фазе 2, моль/м<sup>3</sup>;  $r_{\text{л}}$  – радиус липидной капли, м;  $V_{\text{н.э}}$  – объем петролейного эфира, м<sup>3</sup>;  $r_{\text{н.э}}$  – радиус капли петролейного эфира, м;  $c_{\text{л}}^{(2)}$  – текущая концентрация липидов в фазе 2, моль/м<sup>3</sup>;  $c_{\text{л}}^{*(3)}$  – равновесная концентрация липидов в фазе 3, моль/м<sup>3</sup>;  $c_{\text{л}(3)}$  – концентрация липидов в фазе 3, моль/м<sup>3</sup>;  $c_{\text{л}(B)}^{*(1)}$  – равновесная концентрация липидов в клетках группы  $B$ , моль/м<sup>3</sup>;  $c_{\text{л}(B)}^{(2)}$  – текущая концентрация липидов, вышедшая из клеток группы  $B$  в фазу 2, моль/м<sup>3</sup>;  $r_{\text{н1}}$  – радиус пор целых клеток после воздействия этанола, м;  $c_{\text{л}(A)}^{*(1)}$  – равновесная концентрация липидов в клетках группы  $A$ , моль/м<sup>3</sup>;  $c_{\text{л}(A)}^{(2)}$  – текущая концентрация липидов, вышедшая из клеток группы  $A$  в фазу 2, моль/м<sup>3</sup>.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

*Монографии:*

1. Дворецкий, Д.С. Технология получения липидов из микроводорослей: монография [Текст]/ Д.С. Дворецкий, С.И. Дворецкий, М.С. Темнов и др. - Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2015. - 100 с.
2. Дворецкий, Д.С. Кинетика и аппаратурно-технологическое оформление процессов получения эфиров жирных кислот [Текст]/ Д.С. Дворецкий, М.С. Темнов и др. - Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2016. - 100 с.

*Статьи в журналах, входящих в реферативные базы ISI Web of Science и Scopus:*

3. Dvoretzky, D. S. Optimization of the process of cultivation of microalgae *Chlorella vulgaris* biomass with high lipid content for biofuel production / D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky, E. V. Peshkova et al. // *Chemical Engineering Transactions*. - 2015. - N 43. - P. 361 - 366.

4. Dvoretzky, D. S. Enhanced lipid extraction from microalgae *Chlorella vulgaris* biomass: experiments, modelling, optimization/ D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky, M.S.Temnov et al. // *Chemical Engineering Transactions*. - 2016. - N 49. - P. 175 - 180.

5. Dvoretzky, D. S. Defining optimal conditions for *Chlorella vulgaris* microalgae biomass cell walls disruption in the process of biofuel production/ D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky, M.S.Temnov et al.// 16th international multidisciplinary scientific geoconference SGEM, Bulgaria, Albena, 2016, P. 261-267.

6. Dvoretzky, D. S. The effect of the complex processing of microalgae *Chlorella Vulgaris* on the intensification of the lipid extraction process/ D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky, M.S.Temnov et al. // *Chemical Engineering Transactions*. - 2017. - N 57. - P. 721 - 726.

7. Dvoretzky, D. S. The Technology of Pre-Purification Treatment of Municipal Wastewater Using Microalgae *Chlorella Vulgaris*/ D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky, M.S.Temnov et al. // *Chemical Engineering Transactions*. - 2017. - N 57. - P. 49 – 54.

*Статьи в журналах из перечня ВАК РФ:*

8. Дворецкий, Д.С. Экспериментальное исследование и моделирование роста микроводорослей штамма *Chlorella vulgaris* ИФР № С-111 [Текст] /Д.С. Дворецкий, Е.В. Пешкова, М. С. Темнов // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. - 2014. - Т. 20. №4. - С. 765-772.

9. Акулинин, Е.И. Автономная система обеспечения фермерских хозяйств биодизельным топливом [Текст] /Е.И. Акулинин, М.С. Темнов, Е.В. Пешкова и др. // *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК-продукты здорового питания*. - Воронеж, 2015. - №2. - С. 15-21.

*Патенты и авторские свидетельства:*

10. Пат. 2569149 РФ, МПК МПК С12N 1/12 (2006.01). С12R 1/89 (2006.01). Способ культивирования биомассы с повышенным содержанием липидов (патент на изобретение) [Текст]/ Темнов М.С., Пешкова Е.В., Дворецкий С.И. и др. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Тамб. ГТУ. - №. 2014134567; заяв. 09.03.10; опубл. 20.11.2015. Бюл. № 32.

11. Пат. № 151576 РФ, МПК МПК С12N 1/12 (2006.01). С12R 1/89 (2006.01). Фотобиореактор (патент на полезную модель) [Текст]/ М.С.Темнов, Е.В.Пешкова, Е.И. Акулинин; Д.С. Дворецкий; С.И. Дворецкий; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Тамб. ГТУ. №. 2014134507; заяв. 09.03.10; опубл. 10.04.15. Бюл. № 32.

12. Пат. № 169598 РФ, МПК С12М 1/33 (2006.01). Дезинтегратор для разрушения клеток биомассы (патент на полезную модель) [Текст]/ Е.И. Акулинин; Д.С. Дворецкий; С.И. Дворецкий; М.С.Темнов, Е.В.Пешкова.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Тамб. ГТУ. №. 2016112682; заяв. 04.04.16; опубл. 24.03.17. Бюл. № 9.

*Учебные пособия:*

13. Дворецкий, Д.С. Основы биотехнологии микроводорослей [Текст]/ Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Пешкова Е.В., Темнов М.С. и др. - Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2015. - 81 с.

14. Дворецкий, Д.С. Математическое моделирование процессов и аппаратов химических и пищевых производств : учебное пособие [Текст]/ Дворецкий Д.С., Пешкова Е.В., Темнов М.С. - Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2014. - 80 с.