

ỨNG DỤNG THIẾT BỊ DẠNG MÀNG SINH HỌC CỐ ĐỊNH TRONG SẢN XUẤT AXIT AXETIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP LÊN MEN

Trịnh Văn Dũng

Khoa CN Hóa học & Dầu khí, Trường ĐH Bách khoa, ĐHQG TP. HCM

TÓM TẮT: Bài báo trình bày kết quả ứng dụng thiết bị dạng màng sinh học cố định để lên men axit axetic theo phương pháp nhanh. Kết quả thu được có thể làm cơ sở để tính toán thiết kế thiết bị lên men dạng màng sinh học cố định được dùng trong công nghệ lên men và xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học (dạng Biofilm).

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Axit axêtic (Acid Acetic – AA) một hóa chất có giá trị kinh tế cao, được sử dụng nhiều trong các ngành công nghiệp (CN) khác nhau: CN thực phẩm, CN chế biến mủ cao su, CN tổng hợp hữu cơ ... Ở nước ta chỉ tính riêng lượng AA cần cho động tụ mủ cao su cũng cần vài trăm ngàn tấn/năm. Nhưng lượng AA sử dụng trong nước nói chung và cho chế biến mủ cao su nói riêng hiện nay, hoàn toàn do nhập khẩu, nên tiêu tốn một lượng ngoại tệ đáng kể. Đó là do chưa có một cơ sở nào sản xuất được loại axit này, có chăng cũng chỉ là chế biến, tinh chế mà thôi (trừ phần AA được dân gian tự sản xuất với tên gọi “Giấm thanh” trong các bình, hũ ...)

Sản xuất AA bằng phương pháp (PP) lên men nhanh (phương pháp Đức) có ưu thế hơn các phương pháp khác (PP hóa gỗ, PP tổng hợp hóa học, PP lên men ...) [1,2,3], thể hiện ở chỗ: nguyên liệu dùng cho phương pháp này sẵn có từ sản phẩm nông nghiệp, lại rẻ tiền ở nước ta; vật liệu để chế tạo thiết bị có thể thay thế bằng vật liệu trong nước; yêu cầu về kỹ thuật trong nước có thể đáp ứng được; đây là phương pháp có thể giảm thiểu ô nhiễm môi trường do sản xuất gây ra. Không những thế sản phẩm của nó có thể sử dụng trực tiếp cho CN thực phẩm đảm bảo vệ sinh an toàn thực phẩm.

Để lên men AA theo phương pháp nhanh người ta cho dịch chứa rượu và các chất dinh dưỡng khác, đi qua một thiết bị lên men thẳng đứng trong đó đầy vật liệu đệm có màng vi khuẩn bám cố định. Tuy nhiên, nhiều thông số về thiết bị này chưa được nghiên cứu đầy đủ. Để ứng dụng nó trong sản xuất cần tìm hiểu rõ cơ chế, xác định ảnh hưởng các thông số công nghệ, đặc biệt các thông số về thủy động lực học, về động học lên men làm cơ sở cho tính toán thiết kế và vận hành thiết bị [4,5] trong sản xuất. Đây cũng là mô hình thiết bị được sử dụng nhiều trong xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học (Biofilm).

2. THIẾT BỊ, NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Thiết bị thí nghiệm

Tháp lên men làm bằng thủy tinh hữu cơ, có đường kính 100 mm, chiều cao 1200 mm. Trong có lưới đỡ đệm, được chất đầy vật liệu bám (đệm) gia công từ tre, lõi ngô ... có dạng đệm vòng Raschig, với chiều cao 1000 mm. Các thông số đặc trưng của đệm như sau: đệm lõi ngô: 25x25x8,5 mm, độ xốp 0,65 m³/m³, bề mặt riêng 160 m²/m³; đệm tre có: 11,9x12,2x3,6 mm, độ xốp 0,69 m³/m³, bề mặt riêng 240 m²/m³; Ngoài ra, còn có bộ phận phân phối đều dòng chất lỏng và không khí ở hai đầu của thiết bị; bình Mariott để ổn

định lưu lượng lỏng. Cùng với dụng cụ đo và dụng cụ phân tích: nhiệt kế, lưu lượng kế, pipet, buret ...

2.2 Môi trường lên men

Chủng vi sinh vật (*Acetobacter Aceti*) được phân lập và nuôi cấy bằng phương pháp chậm ở phòng thí nghiệm vi sinh. Chủng này có một số đặc tính sau: tạo chuỗi dài, với iốt cho màu vàng, chịu được nồng độ khá cao về rượu (~11 %), và axit (~6 %), nhiệt độ lên men tối ưu $34 \div 35^\circ\text{C}$.

Môi trường lên men được pha chế theo thực đơn của phòng thí nghiệm vi sinh trường ĐHBK, nêu trong bảng 1.

Bảng 1: Thực đơn pha chế cho 10 lít dịch lên men

Tên chất Thông số	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOH	Gluco	(NH ₄) ₂ SO ₄	KH ₂ PO ₄	MgSO ₄ .7H ₂ O
Lượng, gram	400	200	3,0	0,5	0,02	0,08
Công dụng	Cơ chất	Axit hóa	Dinh dưỡng đa lượng			

2.3 Phương pháp nghiên cứu

a) Tạo màng sinh vật

Dùng dịch dấm tươi có chứa vi khuẩn *Acetobacter Aceti* nuôi bằng phương pháp lên men chậm pha loãng đến 1,5 – 2,0 % AA, bổ xung dinh dưỡng (các nguyên tố đa lượng) và cơ chất -- rượu etylic 4,0 %, chưa qua giai đoạn lọc trong và thanh trùng Pasteur. Tươi qua tháp đổ đầy đệm tre (hay lõi ngô) đã thanh trùng với lưu lượng 157 ml/ph. Không khí được thông khí tự nhiên. Tiếp tục tuần hoàn dịch theo chế độ này cho đến khi nhiệt độ trong và ngoài tháp (nhiệt kế được cắm trực tiếp ở tâm tháp) có chênh lệch nhau vài độ.

Khi thấy nhiệt độ trong và ngoài tháp chênh nhau từ 3–5 °C, nồng độ axit ở đầu ra tăng cao hơn đầu vào. Đó là những dấu hiệu cho thấy vi sinh vật đã bám vào đệm đang sinh trưởng, phát triển và bắt đầu oxy hóa rượu thành dấm. Tháp lên men sẵn sàng hoạt động, lúc này đã có thể tiến hành thí nghiệm lên men. Thời gian cấy màng vi sinh vật (đến khi bắt đầu có chênh lệch nhiệt độ) vào khoảng 1 ngày đêm. Sau 3 ngày đêm có chênh lệch nhiệt độ đến $3 \div 5^\circ\text{C}$.

b) Tiến hành thí nghiệm lên men giấm

Sau khi đã có màng sinh vật tốt, pha dịch lên men theo thành phần dinh dưỡng đã trình bày như trên với mỗi lần 15 lít dung dịch. Số liệu thí nghiệm được đo với các đại lượng: lưu lượng lỏng G_L (ml/ph), khí G_K (ml/ph) bằng lưu lượng kế kiểu phao; nồng độ axit (% khối lượng) tạo thành xác định bằng phương pháp định phân, dùng NaOH 0,1N với chỉ thị phenolphthalein. Mỗi số liệu thí nghiệm được đo 3 lần và lấy giá trị trung bình để giảm sai số ngẫu nhiên. Thí nghiệm được tiến hành theo ma trận thực nghiệm trực giao cấp 2 riêng phần, với hai thông số là G_L và G_K . Kết quả thu được sự ảnh hưởng đồng thời của lưu lượng lỏng và khí lên độ tích lũy sản phẩm $\frac{C}{C_0}$ trong bảng 2 (C – nồng độ AA ở đầu ra, C_0 – nồng độ ở đầu vào, % khối lượng).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Xử lý số liệu thực nghiệm thu được ở bảng 2, ta nhận được phương trình hồi qui \hat{y} (1), mô tả sự phụ thuộc giữa độ tích lũy sản phẩm y vào sự biến đổi đồng thời của lưu lượng lỏng và khí (2).

Bảng 2: Kết quả thực nghiệm, cùng với kết quả tính toán về ảnh hưởng đồng thời của lưu lượng lỏng G_L và khí G_K lên độ tích lũy sản phẩm $\frac{C}{C_0}$.

N ₀	Biến thực		Biến mã hóa						$y_i = \left(\frac{C}{C_0}\right)_i$
	G_L	G_K	x_0	x_1	x_2	$x_1^2 - 2/3$	$x_2^2 - 2/3$	x_1x_2	
	lít/phút								
1	0.20	228.8	+	+	+	1/3	1/3	+	1.0455
2	0.14	228.8	+	-	+	1/3	1/3	-	1.0360
3	0.20	57.2	+	+	-	1/3	1/3	-	1.0293
4	0.14	57.2	+	-	-	1/3	1/3	+	1.0517
5	0.20	143.0	+	+	0	1/3	-2/3	0	1.0252
6	0.14	143.0	+	-	0	1/3	-2/3	0	1.0452
7	0.17	228.8	+	0	+	-2/3	1/3	0	1.0594
8	0.17	57.2	+	0	-	-2/3	1/3	0	1.0783
9	0.17	143.0	+	0	0	-2/3	-2/3	0	1.0488
10	0.17	143.0	+	0	0	0	0	0	1.0488
11	0.17	143.0	+	0	0	0	0	0	1.0433
12	0.17	143.0	+	0	0	0	0	0	1.0460
Hệ số hồi qui b_j :			1,0466	-0,0055	-0,0031	-0,0233	0,0103	0,008	$= \hat{y}$

Các thí nghiệm 1 ÷ 9 dùng để lập phương trình hồi qui, còn 10 ÷ 12 để xác định phương sai tái sinh để kiểm tra mức có nghĩa của các hệ số phương trình hồi qui theo chuẩn số Student. Kiểm tra tính tương hợp của mô hình vừa nhận được với mức có nghĩa 5%, bằng chuẩn số Fisher. Kết quả thu được phương trình hồi qui (loại hệ số b_2):

$$\hat{y} = 1,0466 - 0,0055 \cdot x_1 + 0,008 \cdot x_1 x_2 - 0,0233 \cdot \left(x_1^2 - \frac{2}{3}\right) + 0,0103 \cdot \left(x_2^2 - \frac{2}{3}\right) \quad (1)$$

Chuyển về biến thực sẽ nhận được:

$$y(G_L, G_K) = \frac{C}{C_0} = 0,44244 + 8,1744 G_L - 25,889 G_L^2 + 1,399 \cdot 10^{-6} G_K^2 - 0,0031 G_L G_K \quad (2)$$

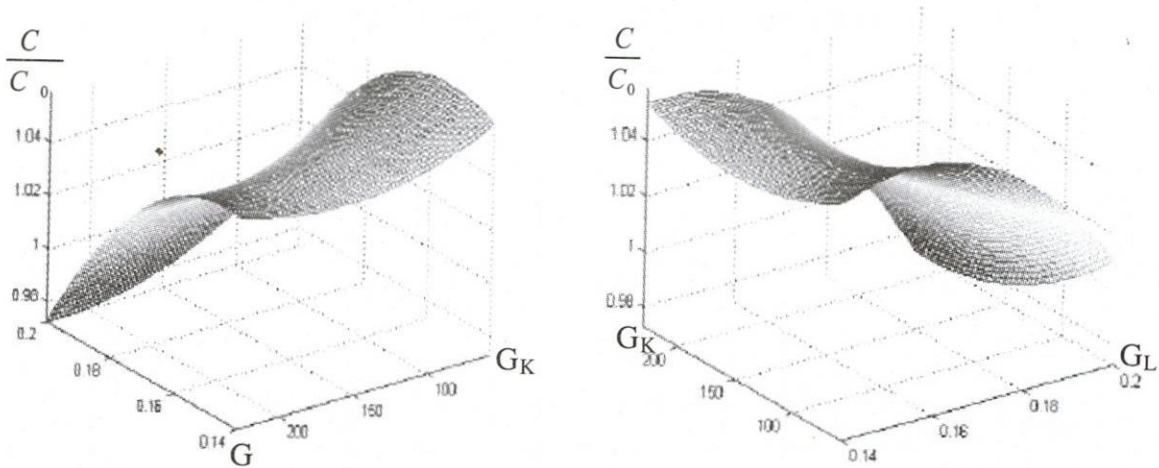
Theo phương trình (2) ta thấy: khi lưu lượng lỏng tăng thì độ tích lũy sản phẩm đi qua cực đại; và khi lưu lượng khí tăng độ tích lũy sản phẩm đi qua cực tiểu. Đó là do ban đầu phần bề mặt màng sinh học được thấm ướt bởi dịch lên men tăng lên theo G_L , khi đạt cực đại thì bề dày của màng lỏng bên ngoài màng vi khuẩn giảm khá lớn, sẽ làm tăng trở lực khuếch tán oxy vào trong nên làm giảm tốc độ tạo sản phẩm. Dòng khí thì gây cản trở dòng lỏng đi xuống làm tăng bề dày màng lỏng, nhưng đến giới hạn nào đó sẽ làm tăng khả năng khuếch tán oxy do các xoáy nên làm tăng khuếch tán oxy.

Dùng phương pháp tìm cực trị hai đạo hàm, ta tìm được cực trị hàm $y(G_L, G_K)_{MAX}$ với các ràng buộc: $0,14 \leq G_L \leq 0,2$ (l/ph) và $57,2 \leq G_K \leq 228,8$ (l/ph).

Kết quả của các phép lặp nhận được giá trị $\left(\frac{C}{C_0}\right)_{MAX} = 1,0643$ tại: $G_L = 0,1544$ (l/ph);

$G_K = 57,999$ (l/ph).

Kết quả tính toán và khảo sát ảnh hưởng-đồng thời của G_L và G_K lên độ tích lũy sản phẩm được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Sự phụ thuộc độ tích lũy sản phẩm $\left(\frac{C}{C_0}\right)$ vào lưu lượng lỏng (G_L) và khí (G_K)

USING THE MICROBIAL FILM EQUIPMENTS IN PRODUCING ACETIC ACID BY FERMENTATION

Trinh Van Dung

University of Technology, Vietnam National University Ho Chi Minh City.

ABSTRACT: This study introduces the results yielded from microbial film experiment equipments which is used to produce acetic acid by fast fermentation. They are the basic for calculating and disigning industrial microbial film equipments used in fermentation and waste water treatment.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Trịnh Văn Dũng, Nguyễn Văn Lục *Nghiên cứu sản xuất axit axêtic bằng phương pháp lên men nhanh, Hội nghị KHCN lần thứ 8, Phân ban Công nghệ Hóa học, Trường đại học Bách khoa, ĐHQG TP. HCM 2002, tr. 19*
- [2]. Фролов Г. М., Шабуров М. А. *Производство уксусной кислоты.* Изд. "Лесная пром.", Москва 1978 г, 234 с.
- [3]. Мальцев П. М. *Технологии бродильных производств.* Изд. "Пиц. Пром.", Москва 1960 г, 314 с.
- [4]. Аткинсон Б. *Биохимические реактор.* Изд. "Пиц. Пром", Москва 1979 г, 279 с.
- [5]. Shigehisa Iwai, Takane Kitao *Wastewater Treatment with Microbial Films.* Technomic Publishing Company Ins., Pennsylvania 1994, 184 p.