

І.М. МИКОЛІВ

О.Ю. ШЕВЧЕНКО, доктор технічних наук

С.А. БУТ, кандидат технічних наук

В.А. ПІДДУБНИЙ, доктор технічних наук

А.І. СОКОЛЕНКО, доктор технічних наук

Національний університет харчових технологій

ЕНЕРГЕТИЧНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ В ПРОЦЕСАХ БРОДІННЯ ПИВА

Виконано аналіз енергетичних трансформацій за зброджування пива, показано можливість використання потенціалу синтезованого двооксиду вуглецю і напрямки удосконалення бродильних ЦКТ

Ключові слова: бродіння, синтез, накопичення, масообмін, апарат, трансформація, потенціал.

Проведен анализ энергетических трансформаций в условиях брожения пива, показана возможность использования потенциала синтезированного диоксида углерода и направления усовершенствования бродильных ЦКТ.

Ключевые слова: брожение, синтез, накопление, массообмен, аппарат, трансформация, потенциал.

An energy transformation during fermentation of beer has considered. A potential of produced carbon dioxide applicability and directions of fermentation tanks improvement has been stated.

Key words: fermentation, synthesis, accumulation, mass exchange, apparatus, transformation, potential.

Сучасне апаратурне оформлення процесів бродіння зорієнтовано на використання герметичних апаратів, які працюють при підвищених тисках. Це стосується циліндро-конічних апаратів для зброджування пивного сусла, цукристих речовин у виробництві квасу, у безперервному вторинному бродінні вино-матеріалів для одержання шампанського тощо. При цьому динаміка процесів програмується концентраціями живильних речовин і мікроорганізмів, складом культуральних середовищ, їх фізичними і термодинамічними параметрами тощо. Такі процеси можуть організовуватися циклічними або безперервними, але

особливістю цієї частини технології є те, що матеріальний потік культуральних середовищ окрім внутрішніх, у тому числі і енергетичних трансформацій, підлягає утворенню додаткових газового потоку та потоку теплової енергії.

У зв'язку з останнім і для можливості оцінки енергетичних балансів розглянемо більш поглиблено фізико-хімічні і енергетичні трансформації, які супроводжують процеси бродіння [1,2].

Останні розпочинаються з того, що у підготовлене культуральне середовище задається дріжджова культура, яка повинна адаптуватися до нових умов на рівні термічного, осмотичного, хімічного шоків тощо. В цей період, що має назву лаг-фази, дріжджова клітина виділяє в середовище амінокислоти і нуклеотиди і зі збільшенням температури амінокислот виділяється більше.

Перед тим, як клітина вступає в тісне контактування з середовищем, вона розщеплює свої запасні речовини, які забезпечують їй першу енергію. Надалі розпочинається масообмін з середовищем і речовини, необхідні для утворення клітинної субстанції, дріжджі отримують ззовні. В активній фазі масообміну дріжджові клітини створюють запас резервних вуглеводів (глікогену і трегалози), щоб за обмежень у харчуванні мати енерговмістку сировину. Важливе значення при цьому має присутність у середовищі розчиненого кисню. Проте дріжджі – це єдиний живий організм, який здатний за відсутності кисню перейти від енергетично більш вигідного дихання на бродіння. Внутрішні енергетичні потреби дріжджової клітини пов'язані з утворенням нових клітинних речовин, прийманням і асиміляцією речовин із середовища, розщепленням і видаленням непотрібних і шкідливих речовин і з'єднань, транспортуванням речовин всередині клітин.

Всім живим організмам притаманне отримання енергії завдяки диханню, яке розпочинається з розщеплення глюкози. Цей процес відбувається в цитоплазмі (цитозолі) і має назву гліколізу. Кілька складних проміжних реакцій завершуються утворенням етанолу і CO_2 . Гліколіз з його незначним виходом енергії (2 АТФ/моль глюкози) відбувається у всьому об'ємі цитоплазми. За дихання піруват транспортується в мітохондрії і спалюється до CO_2 і H_2O з

незрівнянно вищим енергетичним виходом (38 АТФ/моль). Можливість зброджувати піруват мають тільки дріжджі, однак за наявності кисню зброджування помітно уповільнюється або зовсім припиняється (ефект Пастера). З іншого боку за концентрації цукру більше 0,1 г/л уповільнюється вплив дихального ферментного комплексу і поруч з диханням відбувається бродіння (ефект Кребтрі). Сумарно бродінню відповідає рівняння Гей–Люсака:

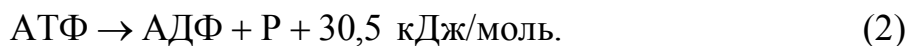


$$\Delta I = -230 \text{ кДж.}$$

Кількісний підрахунок стосовно синтезованих продуктів з врахуванням атомних мас елементів має вид

С : 72	48	24
Н : 12	12	
О : 96	32	64
180	92	88

Таким чином, з одного моля глюкози (180 г) утворюється майже рівні кількості спирту (92 г) і діоксиду вуглецю (88 г). При цьому об'ємна доля діоксиду вуглецю є незрівнянно більшою. Матеріальний баланс рівняння Гей–Люсака доповнимо енергетичним. Глюкоза і крохмаль є носіями концентрованої хімічної енергії, синтезованою взаємодією хлорофілу рослин з водою, CO_2 повітря і сонячного світла. Проміжними носіями енергії є ті хімічні з'єднання, у яких електрони переміщуються на більш високий енергетичний рівень з затратами енергії. В живій природі є лише одне з'єднання, яке постійно здійснює передавання енергії. Воно зберігає одну одиницю енергії і може перетворювати «законсервовану» хімічну енергію в інші форми енергій, необхідні організму. Таким з'єднанням є аденозинтрифосфат (АТФ), який складається з пуринової основи (аденіну), цукру з п'ятьма атомами вуглецю (рибози) і трьох залишків фосфорної кислоти. Зв'язок між зовнішнім і середнім атомами фосфору особливо вигідний енергетично. При його розриві виникає аденозиндіфосфат (АДФ), що супроводжується виділенням енергії в кількості 30,5 кДж на кожний моль АТФ:



Приблизно така ж кількість енергії потрібна для зворотного переходу АДФ в АТФ. АТФ є прямим переносником енергії для всіх процесів в організмі, що відбуваються з затратами або звільненням енергії. Таким чином, процесу бродіння відповідає енергетичний баланс у відповідності до рівняння Гей-Люсака:

- глюкоза має енергію, рівну 2870 кДж/моль;
- спирт має енергію, рівну 2640 кДж/моль;
- різниця в енергії складає 230 кДж/моль.

Остання величина характеризується як вільна ентальпія (ΔI) і записується зі знаком мінус, що вказує на її виділення в результаті зброджування глюкози в спирт.

Однак клітиною асимілюється тільки та енергія, що як і хімічна збереглася у вигляді АТФ (при спиртовому бродінні – 2 молекули АТФ), а залишок виділяється у вигляді теплової енергії. Це означає, що з 230 кДж/моль (ΔI) глюкози дріжджова клітина отримує тільки

$$2 \times 30,5 = 61 \text{ кДж/моль глюкози,}$$

а тепловий залишок складає 169 кДж/моль глюкози. Саме він має відводитися від зброджуваного середовища і одержаний результат відповідає енергетичному балансу щодо рівнянням Гей-Люсака. Проте вказаний баланс стосується трансформації хімічної енергії глюкози, як джерела живлення, у тому числі і у теплову, але разом з тим не враховуються термодинамічні параметри синтезу CO_2 . До числа останніх відносяться температура середовища і тиск в ньому, оскільки саме вони визначають розчинність CO_2 . Дані, що характеризують вплив максимальної розчинності діоксиду вуглецю у воді та пиві від температури за тиску $P = 1$ бар, наведені у таблиці [1].

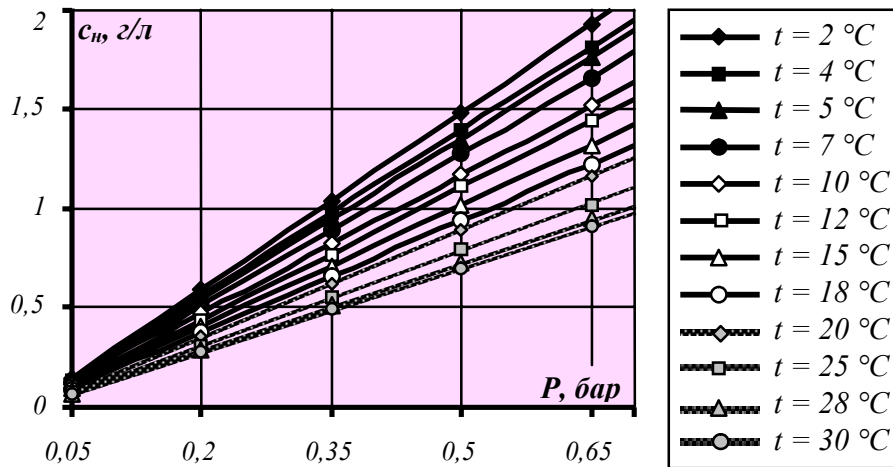


Рис. 1. Графіки розчинності CO_2 в діапазоні парціальних тисків від 0,05 до 0,65 бар

Дані щодо розчинності діоксиду вуглецю

Температура, °C	Розчинність CO_2 , г/л		Температура, °C	Розчинність CO_2 , г/л	
	у воді	у пиві		у воді	у пиві
0	3,35	3,17	6	2,68	2,58
1	3,21	3,06	7	2,49	2,41
2	3,09	2,96	10	2,32	2,26
3	2,98	2,86	15	1,97	1,93
4	2,87	2,76	20	1,69	1,65
5	2,77	2,67			

Розфасоване пиво повинно мати концентрацію діоксиду вуглецю біля 0,35–0,4 % масових, а тому на завершення доброджування остання величина повинна наближатися до 0,5 % масових.

Разом з тим надлишковий тиск бродіння складає від 0,2 до 1,8 бар, завдяки чому концентрація CO_2 у пиві підвищується. При цьому до числа факторів стресу, що діють на клітини, відносяться підвищений парціальний тиск CO_2 і статичний та гідростатичний тиски. На рис. 1 та 2 наведено графіки розчинності CO_2 у пиві в залежності від тисків і температури.

Наведені міркування щодо матеріальних балансів у трансформації живильних речовин дають можливість за відповідної динаміки їх зброджування визначитися з кількістю створюваного CO_2 . Якщо концентрацію зброджуваних екстрактивних сухих речовин (СР) у першому наближенні вважати концентрацією глюкози і рівною 13 %, то це означає, що в результаті повного виброджування буде синтезовано

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{130 \cdot 88}{180} = 63,55 \text{ г/л.}$$

Від вказаної кількості у готовому продукті повинно залишитися 5 г/л, що відповідає 13,7 % від G_{CO_2} . Останній показник наближений до 15 %, який відповідає даним промисловості [3,4]. Таким чином, втрати CO_2 у питомому обчисленні мають наближатися до 58 г/л.

Очевидно, що така кількість синтезованого діоксиду вуглецю суттєво перевищує об'єм середовища, в якому вона генерується. Це означає необхідність якогось дискретного виведення газу з апарата і попереднього визначення геометричних співвідношень рідинної і газової фаз.

Історії переходу на циліндро-конічні танки (ЦКТ) для зброджування пива відомі спроби конструювати апарати висотою до 40 м і діаметром до 10 м, що не знайшло визнання. Досвід експлуатації показав значні складності в організації сорочкового охолодження і необхідність стримано відноситися до вибору масштабів і габаритних розмірів.

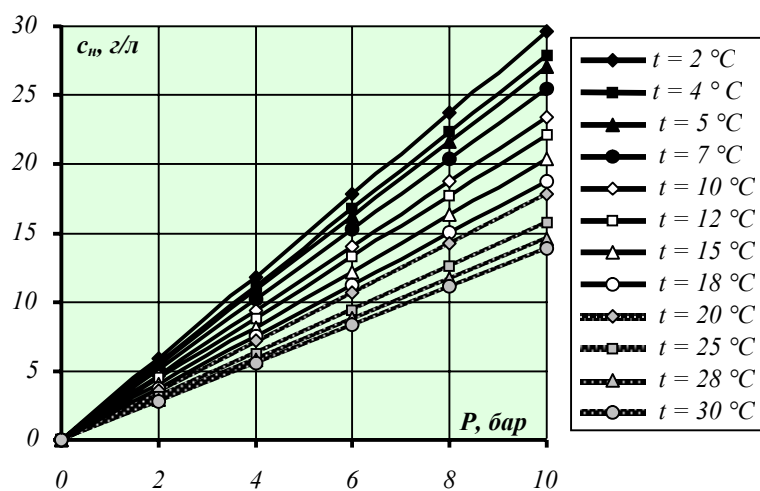


Рис. 2. Графіки розчинності CO_2 в діапазоні парціальних тисків від 0 до 10 бар

Окрім того дослідження показали, що на склад побічних продуктів бро-

діння впливає гідростатичний тиск суслу. Останнє слід пов'язувати з повисотною нерівномірністю концентрації CO_2 і величиною осмотичного тиску середовища. За даними літературних джерел висоту шару суслу в ЦКТ слід обмежувати 20 м [1]. Стосовно діаметрів апаратів усталена рекомендація відсутня і пропонуються такі співвідношення висоти шару суслу до діаметра: від 1 : 1 до 5 : 1. Важливість цих співвідношень фіксується даними щодо охолодження середовищ через сорочку. У зв'язку зі співвідношенням $d : H$ має місце недостатній рівень гомогенізації пива, що особливо помітно на стадіях з відносно обмеженим синтезом CO_2 .

Разом з тим очевидно є необхідність враховувати не лише висоту шару рідинної фази, а і тиск P_0 , створюваний у газовій фазі. Максимальний тиск в ній регулюється запобіжним клапаном, спрацювання якого приводить до падіння загального тиску у всій системі, що супроводжується певним рівнем десорбції CO_2 . Останній залежить від величини кінцевого тиску P в газовій фазі і часу витримки системи в режимі розгерметизації. На рис. 3 наведено співвідношення параметрів системи за зміни тиску в газовій фазі від значення P_0 до величини P .

З нього видно, що незалежно від висотної координати обраної точки 1, 2... загальна зміна тиску в ній складатиме різницю $P_0 - P$, що означає перехід по сталих насичення до величини c'_{H_2} , c'_{H_1} тощо і йому відповідає умова

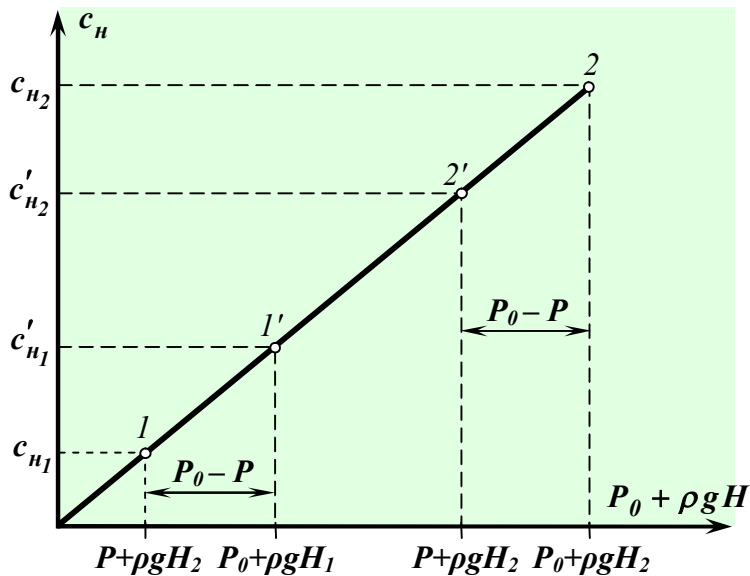


Рис. 3. Графік, що відображує зміну величини c_n від тиску

$$c_{n_2} - c'_{n_2} = c_{n_1} - c'_{n_1} = \text{const.}$$

Це означає в свою чергу, що повисотний градієнт $\Delta c_n / \Delta H$ також залишається сталим.

Зниження тиску в газовому просторі від величини P_0 до P приводить до виведення з системи частини матеріального потоку діоксиду вуглецю і втрати частини енергетичного потенціалу.

Виведення з процесу кількості діоксиду вуглецю ΔG_{CO_2} відповідає умові, що час витримки системи достатній для здійснення процесу десорбції і переходу її в новий стан термодинамічної рівноваги. В зазначеному перехідному процесі відбувається утворення диспергованої газової фази одночасно у повному об'ємі середовища в активному режимі. При цьому поява газових бульбашок супроводжується енергетичними витратами на створення міжфазної поверхні

$$E_{\text{м.п.}} = \sigma S, \quad (3)$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу; S – величина міжфазної поверхні.

При цьому поверхня кожної бульбашки і їх загальна поверхня в режимі десорбції є змінними і такими, що зростають разом зі зростанням об'єму газової фази. Оскільки рідинна фаза в апараті не має обмеження лише в своїй верхній горизонтальній площині, то під дією утворюваної газової фази відбувається зростання висоти газорідинної суміші. Таке зростання означає переміщення рідинної фази і зростання енергетичного потенціалу у формі mgH , а також при цьому мають долатися сили інерції, що також потребує відповідного енергетичного забезпечення. Разом з тим зародження кожної газової бульбашки і її роз-

ширення супроводжуються генеруванням силових дій на середовище і утворенням в ідеалі сферичних хвиль. Наявність масивів газових бульбашок приводить до взаємодії їх енергетичних і силових впливів, визначаючи загальний гідродинамічний стан системи. Очевидно, що в режимі десорбції газової фази гідродинамічний стан системи найбільш активований, а енергетичним трансформаціям при цьому відповідає схема, наведена на рис. 4.



Рис. 4. Схема трансформацій енергетичного потенціалу розчинених газів

Активований гідродинамічний стан системи приводить до інтенсифікації масообмінних процесів, підвищення рівня гомогенізації середовища в горизонтальних площинах. Однак відсутність циркуляційних контурів у вертикальних площинах завдяки рівномірному розсосередженню диспергованої газової фази в об'ємі рідинної фази приводить до зберігання градієнта $\Delta c_n / \Delta H$. Само по собі це означає, що далеко не весь потенціал розчинених газів приймає участь у енергетичних трансформаціях, інтенсифікації і гомогенізації середовища. Окрім того, існуюче технічне забезпечення ЦКТ й інших бродильних апаратів передбачає наявність вільного об'єму для реалізації розширення середовища на 18–25 % від об'єму початкового суслу. Відведення утворюваного CO_2 здійснюється з верхньої точки апарата, за відбирання пива в танк подається CO_2 . окрім того мийні засоби також подаються в апарат зверху. Вказані технологічні операції здійснюються з використанням вертикального трубопроводу, а необхідна для цього арматура розташовується в нижній частині ЦКТ. До числа такої арматури відносяться клапан СІР, клапан регулювання тиску, клапан відведення CO_2 ,

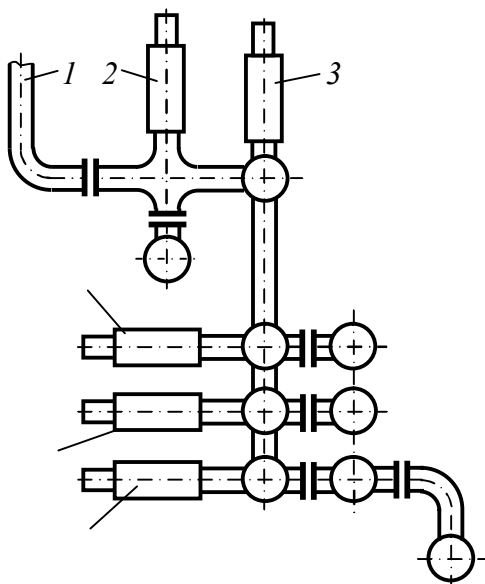


Рис. 5. Комбінований газовий і мийний вузол ЦКТ: 1 – трубопровід; 2 – клапан СІР; 3 – клапан регулювання тиску; 4 – клапан відведення CO_2 ; 5 – клапан подавання CO_2 ; 6 клапан подавання стерильного повітря

клапан подавання CO_2 ,
клапан по-давання
стерильного повітря (рис.
5).

Звичайно на куполі ЦКТ монтуються запобіжний клапан, вакуумний клапан, система СІР мийки купольної арматури, датчики рівня та датчики виміру тиску.

Розглядаючи процес десорбції суслу як такий, що відповідає різкому

зниженню тиску разом з тим відмітимо, що сучасна його організація не приводить до повноцінного використання енергетичного потенціалу системи. Останнє пов'язане з відведення CO_2 (найчастіше в атмосферу) і відповідним зниженням тиску. Це означає, що наступний процес зниження тиску відбудеться тільки після відновлення потенціалу в системі і що час такого відновлення однозначно пов'язаний зі швидкістю зброджування цукровмістких речовин та їх концентрацією.

При цьому певні регульовальні впливи можуть досягатися за рахунок нижніх обмежень тиску P . Наближення цієї величини до тиску P_0 буде збільшувати частоту вказаних перехідних процесів, однак разом з тим амплітуда енергетичних трансформацій і їх наслідків також буде обмежуватися, хоча і у цьому випадку ефективність використання потенціальної енергії розчинених газів не зростає.

Феноменологічні міркування приводять до висновку про те, що підвищення ефективності системи слід розшукувати на шляху обмеження об'єму газової фази в апараті. З іншого боку такі обмеження слід узгодити з техноло-

гічними вимогами і реакцією системи на збурення за рахунок тисків, тобто зі зміною об'єму газорідного середовища в перехідному процесі.

У зв'язку з викладеним пропонується до використання модифікація ЦКТ,

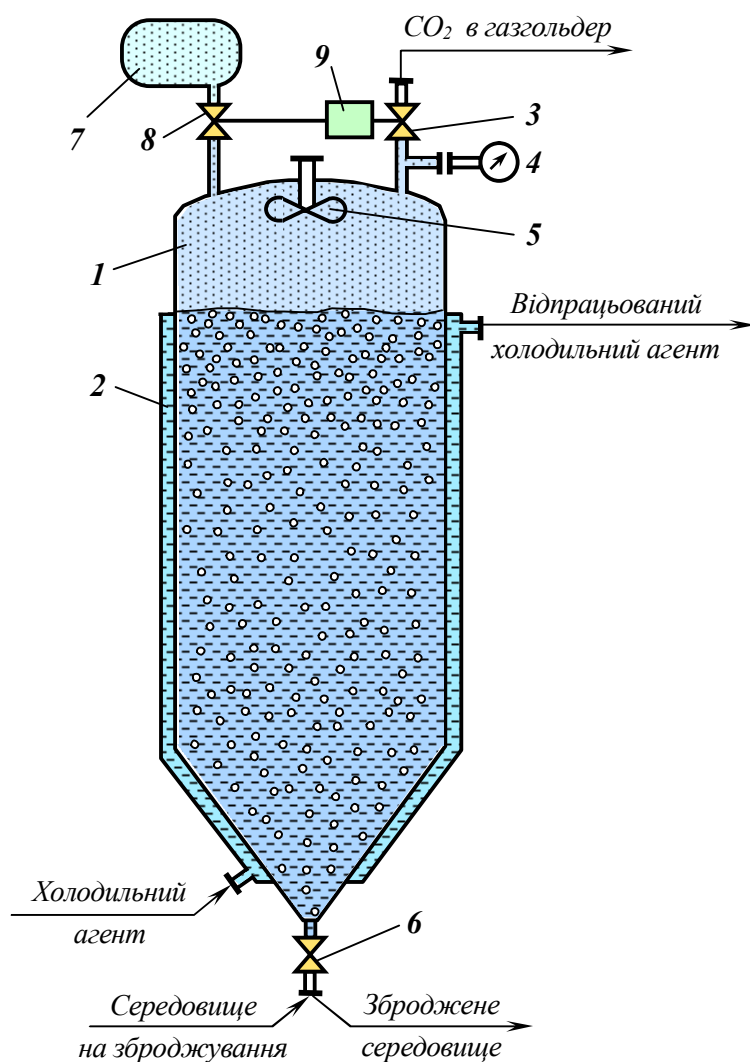


Рис. 6. Схема модифікованого ЦКТ: 1 – корпус ЦКТ; 2 – сорочка охолодження; 3 – клапан газової магістралі; 4 – датчик тиску; 5 – мийна головка; 6 – запірний клапан; 7 – ресивер; 8 – клапан на магістралі ресивера; 9 – контролер

безпечує задану в часі витримку системи. Зниження тиску здійснюється до програмованої величини P , що забезпечує відповідний рівень десорбції CO_2 і відповідні ефекти.

Наступна команда контролера забезпечує перекривання клапана 3 і відкривання клапана 8. В результаті з ресивера 7 газова фаза розповсюджується на

у відповідності до якої він устатковується ресивером і системою управління (рис. 6).

Робота апарата здійснюється наступним чином. Після заповнення корпуса апарата починається процес зброджування і синтезований газ насичує рідинну фазу. Стану насичення першими досягають верхні шари, в них утворюються газові бульбашки CO_2 , які поступово переходять у газову фазу, підвищуючи в ній тиск. Від початку процесу клапан 3 закритий, а клапан 8 відкритий. В результаті газова фаза заповнює ресивер 7. За досягнення заданого тиску P_0 контролер 9 дає команду на перекриття клапана 8 і одночасне відкриття клапана 3 і за-

об'єм газової фази з різким підвищенням тиску в системі. Оскільки на цей момент середовище має в собі дисперговану газову фазу і тиск в газових бульбашках визначається величиною $P + \rho g x$, то загальне підвищення тиску до рівнів більших за $P + \rho g x$ приведе до часткового або навіть повного колапсу бульбашок. За своєю фізичною суттю і наслідками останнє явище наближене до кавітації парових бульбашок і оцінюється як потужний енергетичний і силовий вплив. Збереження і використання потенціалу стиснутої газової фази в ресивері приводить до прискореного досягнення тиску P_0 і нового перехідного процесу. Важливо, що при цьому цілком програмується частота організованих таким чином перехідних процесів.

Висновки. 1. Показано, що ефекти швидкоплинної дегазації газонасичених середовищ за своєю структурою і ознаками подібні до явищ адіабатного кипіння. При цьому можливими є явища колапсу газових бульбашок, що є аналогом кавітаційних ефектів.

2. Виконано оцінку енергетичних потенціалів зароджуваних середовищ і розроблено пропозиції щодо їх використання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кунцев В. Технология солода и пива. – С.-Пб.: Профессия.-2004.-912 с.
2. Домарецький В.А. Технологія солоду і пива.-К.: -Урожай.-1999.-542 с.
3. Колунянц К.А., Яровенко В.А., Домарецький В.А. Технология солода, пива и безалкогольных напитков.-М.: -Колос.-1992.-446 с.
4. Главачек Ф., Яхотский Ф. Пиваварение.-М.: Пищевая пром-сть.-1977.-624с.