

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ВІННІЧЕНКО ІННА МИКОЛАЇВНА**

УДК 663.033: 663.54: 663.21/.5

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**УДОСКОНАЛЕННЯ МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ У  
КУЛЬТУРАЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЗІ ЗМІННИМИ ОСМОТИЧНИМИ  
ТИСКАМИ В ХАРЧОВИХ І МІКРОБІОЛОГІЧНИХ ВИРОБНИЦТВАХ**

Спеціальність 181 – Харчові технології

Галузь знань 18 – Виробництво та технології

Подается на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ І. М. Вінніченко

Науковий керівник: Шевченко Олександр Юхимович,  
доктор технічних наук, професор

**Київ – 2021**

## АНОТАЦІЯ

**Вінніченко І.М. «Удосконалення масообмінних процесів у культуральних середовищах зі змінними осмотичними тисками в харчових і мікробіологічних виробництвах» – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі виробництва та технологій за спеціальністю 181 Харчові технології. – Національний університет харчових технологій Міністерства освіти і науки України, Київ, 2021.

Дисертація присвячена удосконаленню масообмінних процесів в культуральних анаеробних середовищах на стадіях їх зброджування з метою пошуку можливостей інтенсифікації їх перебігу за рахунок внутрішніх енергетичних потенціалів газорідних систем і розширення меж бактеріостатичних ефектів в технологіях виробництва етилового спирту.

У вступі розкрито сучасний стан науково-прикладної проблеми, визначено актуальність, мету, завдання дослідження, наукову новизну і практичну цінність роботи, особистий внесок здобувача, апробацію, наведено інформацію про структуру дисертації.

У розділі 1 виконано аналіз особливостей анаеробних процесів бродіння з врахуванням їх мікробіологічного забезпечення, технологій стабілізації осмотичних тисків та їх реалізації в апаратурному забезпеченні з врахуванням гідродинаміки газорідних середовищ.

Розділ 2 стосується об'єктів, методів і результатів перевірки висунутих гіпотез і правомірності зроблених припущень.

Наведено інформацію щодо розробки і експериментальної перевірки гіпотези про взаємозв'язки параметрів процесу бродіння і перспектив закритичного бродіння.

У розділі 3 виконано дослідження по визначенню співвідношень енергетичних і матеріальних потоків в усталених і перехідних процесах анаеробного бродіння з відповідними математичними формалізаціями.

Показано, що першопочатковим джерелом є хімічна енергія цукрів, яка підлягає мікробіологічним трансформаціям з визначеними співвідношеннями у формі вільної енергії Гіббса і теплоти переходу від АТФ до АДФ із залишком теплової енергії у кількості 169 кДж/(моль глюкози).

Показано, що синтез діоксиду вуглецю дріжджовими клітинами і створення диспергованої газової фази в рідинній в гравітаційному полі у формі гідростатичних тисків, законів Архімеда і Генрі створює джерело механічної енергії в проявах потенціальної і кінетичної енергії.

**У розділі 4** наведено інформацію, яка стосується динаміки осмотичних тисків. Виконано аналіз явищ осмотичних тисків в розбавлених розчинах, запропоновано методики їх розрахунків із застосуванням принципу суперпозиції з оцінкою динаміки їх трансформацій.

Показано, що присутність циркуляційних контурів в умовах існування гідростатичних тисків супроводжуються процесами активної десатурації і сатурації середовищ, що визначає наявність і діапазони осциляцій осмотичних тисків по складовій, створюваній розчиненням діоксидом вуглецю.

**Розділ 5** присвячений регуляторній ролі фізичних факторів в процесах анаеробного бродіння і можливостям їх застосування.

Узагальнено причинно-наслідкові зв'язки, що стосуються енергоматеріальних балансів і співвідношень на основі закономірності Гей-Люссака з визначенням динаміки синтезу спирту та діоксиду вуглецю і осмотичних тисків; генерування теплоти бродіння, температурної стабілізації середовищ і складових циркуляційних контурів за конвективного перемішування; утворення дисперсної газової фази, газоутримувальної здатності з відповідними енергетичними потенціалами.

Визначені взаємозв'язки між динамікою бродіння і осмотичними тисками вказують на доцільність використання технологій докритичного бродіння за значеннями осмотичних тисків.

Одержані математичні формалізації при оцінці енергетичних потенціалів ґрунтуються на параметрах газоутримувальної здатності.

Експериментальна перевірка підтвердила гіпотези щодо комплексних позитивних впливів змінних тисків в системі на осмотичні тиски, інтенсивність процесів масопередачі, виведення середовищ із станів насичення на CO<sub>2</sub> за рахунок створення умов десатурації і сатурації в наближенні до положень дискретно-імпульсних технологій.

**Ключові слова:** бродіння, анаеробні процеси, енерго- масообмін, культуральні середовища, інтенсифікація, енергетичний потенціал, осмос, термодинаміка, мікроорганізми.

## СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті*

1. Колігативні властивості культуральних середовищ / Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Васильківський К.В., Вінніченко І.М. // Наукові праці НУХТ. 2017. Том 23, № 2. С. 131-139 (*Журнал "Наукові праці Національного університету харчових технологій" входить до переліку наукових фахових видань України з технічних наук, затвердженого МОН України, та індексується наукометричною базою даних Index Copernicus*).

2. Особливості трансформацій матеріальних і енергетичних потоків у бродильних середовищах / Шевченко О.Ю., Вінніченко О.І., Степанець О.І., Бойко О.О. // Наукові праці НУХТ. 2017. Том 23, № 3. С. 107-115 (*Журнал "Наукові праці Національного університету харчових технологій" входить до переліку наукових фахових видань України з технічних наук, затвердженого МОН України, та індексується наукометричною базою даних Index Copernicus*).

3. Osmotic pressure in the fermentation media technologies / Sokolenko A., Shevchenko O., Maksymenko I., Vinnichenko I., Kostyuk V. // Ukrainian Food Journal. 2017. Volume 6, Issue 1. P. 134-140 (*Журнал "Ukrainian Food Journal" індексується наукометричною базою даних Web of Science core collection*).

4. Динаміка перехідних процесів в системах анаеробного бродіння / Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Степанець О.І., Бойко О.О., Вінніченко І.М. //

Наукові праці НУХТ. 2017. Том 23, № 6. С. 68-76 (*Журнал "Наукові праці Національного університету харчових технологій" входить до переліку наукових фахових видань України з технічних наук, затвердженого МОН України, та індексується наукометричною базою даних Index Copernicus*).

5. Анаеробне бродіння в екстремальних режимах / Соколенко А.І., Шевченко О.Ю., Степанець О.І., Вінніченко І.М. // Наукові праці НУХТ. 2018. Том 24, № 4. С. 146-153 (*Журнал "Наукові праці Національного університету харчових технологій" входить до переліку наукових фахових видань України з технічних наук, затвердженого МОН України, та індексується наукометричною базою даних Index Copernicus*).

6. Особливості масообмінних процесів в анаеробних газорідних середовищах / Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Вінніченко І.М., Васильківський К.В. // Наукові праці НУХТ. 2018. Том 24, № 5. С. 124-134 (*Журнал "Наукові праці Національного університету харчових технологій" входить до переліку наукових фахових видань України з технічних наук, затвердженого МОН України, та індексується наукометричною базою даних Index Copernicus*).

7. Prospects of using secondary energy resources / Sokolenko A., Shevchenko O., Vasylykivsky K., Stepanets O., Vinnichenko I., // Food environment safety, Vol. 18, No 4 (2019), P. 337-346, (*Журнал "Food environment safety" є іноземним виданням (Румунія), індексується в Index Copernicus, Ul-rich's, Chemical Abstracts Service (CAS), Ebsco host and JournalSeek Database*).

8. Limiting Factors in processes of anaerobic fermentation of sugar content media / Sokolenko A., Shevchenko O., But S., Vinnichenko I. // UNIVERSITY OF RUSE "Angel Kanchev" PROCEEDINGS Volume 58, book 10.2. Biotechnologies and food technologies, P. 37-44. (*Журнал "PROCEEDINGS" є іноземним виданням (Болгарія), індексується в Google Scholar, World Cat та інших наукових базах даних*).

9. Енергоімпульсні трансформації в середовищах харчових виробництв / Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Вінніченко І.М., Максименко І.Ф. // Наукові

праці НУХТ. 2019. Том 25, № 3. С. 153-163. (*Журнал "Наукові праці Національного університету харчових технологій" входить до переліку наукових фахових видань України з технічних наук, затвердженого МОН України, та індексується наукометричною базою даних Index Copernicus*).

### **Тези доповідей у матеріалах конференцій**

10. Ткачук Н.А., Вінніченко І.М., Шевченко О.Ю. Визначення впливів осмотичного тиску середовищ на життєдіяльність мікроорганізмів // Тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції «Удосконалення процесів і обладнання – запорука інноваційного розвитку харчової промисловості», Київ, 8-10 листопада 2016 р. / Національний університет харчових технологій. Київ, 2016. С.131-132.

11. Вінніченко І.М., Шевченко О.Ю., Ткачук Н.А. Фізико-хімічні трансформації в зброджуваних середовищах // Тези доповідей 83 Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті", Київ, 5-6 квітня 2017 р. / Національний університет харчових технологій. Київ, 2017. Ч. 2. С. 175-176.

12. Shevchenko O., Vinnichenko I., Smirnova J. Physical and chemical transformation in fermented environments // Abstracts of the 83th International scientific conference of young scientist and students "Youth scientific achievements to the 21<sup>st</sup> century nutrition problem solution", Kyiv, april 5-6 2017 / National University of Food Technologies. Kyiv, 2017. Part 4. P. 122.

13. Вінніченко І., Шевченко О. Особливості трансформацій матеріальних і енергетичних потоків у бродильних середовищах // Тези доповідей 84 Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті", Київ, 23-24 квітня 2018 р. / Національний університет харчових технологій. Київ, 2018. Ч. 2. С. 198.

14. Вінніченко І., Шевченко О. Динаміка перехідних процесів у системах анаеробного бродіння // Тези доповідей 84 Міжнародної наукової конференції

молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті", Київ, 23-24 квітня 2018 р. / Національний університет харчових технологій. Київ, 2018. Ч. 2. С. 199.

15. Шевченко А.Е., Соколенко А.И., Бут С.А., Винниченко И.Н. Особенности сбраживания и контроля анаэробных сред // Сборник статей IV Международной научно-практической конференции "Переработка и управление качеством сельскохозяйственной продукции", Минск, Республика Беларусь, 21-22 марта 2019 г. / Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, 2019. С. 363-366.

16. Шевченко О., Вінніченко І. Особливості анаеробних процесів бродіння // Тези доповідей 85 Ювілейної Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті", Київ, 11-12 квітня 2019 р. / Національний університет харчових технологій. Київ. Ч. 2. С. 145.

17. Шевченко О., Вінніченко І. Динаміка процесів бродіння // Тези доповідей 85 Ювілейної Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті", Київ, 11-12 квітня 2019 р. / Національний університет харчових технологій. Київ. Ч. 2. С. 146.

### *Патенти України*

18. Бродильний апарат: патент на корисну модель 87594 Україна: МПК С12F 3/08 (2006.01) / Піддубний В.А., Вінніченко І.М., Криворотько В.М.; власник Національний університет харчових технологій. № u201311131; заявл. 18.09.2013; опубл. 10.02.2014, Бюл. № 3

19. Спосіб зброджування цукровмісних середовищ: патент на винахід 119107 Україна: МПК С12Р 7/06 (2006.01), С12G 3/02 (2019.01) / Соколенко А.І., Шевченко О.Ю., Максименко І.Ф., Степанець О.І., Вінніченко І.М.; власник Національний університет харчових технологій. № a201709857; заявл. 11.10.2017; опубл. 25.04.2019, Бюл. 8.

20. Система зброджування і перегонки суслу у виробництві етанолу: патент

на корисну модель 124096 Україна: МПК С12G 3/10 (2006.01), B01D 3/10 (2006.01), С12С 7/22 (2006.01) / Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Васильківський К.В., Максименко І.Ф. Вінніченко І.М.; власник Національний університет харчових технологій. № u201708590; заявл. 22.08.2017; опубл. 26.03.2018, Бюл. № 6.

21. Спосіб зброджування цукровмісних середовищ: патент на корисну модель 124158 Україна: МПК С12F 3/08 (2006.01), С12G 3/02 (2006.01) / Соколенко А.І., Шевченко О.Ю., Максименко І.Ф. Степанець О.І., Вінніченко І.М.; власник Національний університет харчових технологій. № u201709858; заявл. 11.10.2017; опубл. 26.03.2018, Бюл. № 6.

**Особистий внесок здобувача:** проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні, опрацювання та узагальнення результатів, підготовка матеріалів до публікації [1-17], проведення патентного пошуку, підготовка матеріалів до патентування [18-21].

## ANNOTATION

**Vinnichenko I.M. «Improving mass transfer processes in Culture media with variable osmotic pressures in food and microbiological industries» – Qualification scientific work on rights of the manuscript.**

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the field of manufacturing and technology in the specialty 181 Food Technology – National University of Food Technologies of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the improvement of mass transfer processes in cultural anaerobic media at the stages of their fermentation in order to find opportunities to intensify their flow due to internal energy potentials of gas-liquid systems and expanding bacteriostatic effects in ethyl alcohol production technologies.

The introduction reveals the current state of scientific and applied problems, defines the relevance, purpose, objectives of the study, scientific novelty and practical value of the work, personal contribution of the applicant, testing, provides information about the structure of the dissertation.

Section 1 analyzes the features of anaerobic fermentation processes, taking into account their microbiological support, technologies for stabilizing osmotic pressures and their implementation in hardware, taking into account the hydrodynamics of gas-liquid media.

Section 2 deals with the objects, methods and results of testing hypotheses and the validity of assumptions.

Information on the development and experimental testing of the hypothesis about the relationship between the parameters of the fermentation process and the prospects of supercritical fermentation.

In Section 3, a study was performed to determine the ratios of energy and material flows in the steady-state and transient processes of anaerobic fermentation with the corresponding mathematical formalizations.

It is shown that the initial source is the chemical energy of sugars, which is subject to microbiological transformations with certain ratios in the form of free Gibbs energy and heat of transition from ATP to ADP with a residual thermal energy of 169 kJ/(mol of glucose).

It is shown that the synthesis of carbon dioxide by yeast cells and the creation of a dispersed gas phase in a liquid in a gravitational field in the form of hydrostatic pressures, the laws of Archimedes and Henry creates a source of mechanical energy in the manifestations of potential and kinetic energies.

Section 4 provides information on the dynamics of osmotic pressures. The analysis of the phenomena of osmotic pressures in dilute solutions is performed, the methods of their calculations with the application of the superposition principle with the estimation of the dynamics of their transformations are offered.

It is shown that the presence of circulating circuits in the conditions of hydrostatic pressures is accompanied by processes of active desaturation and saturation of media, which determines the presence and ranges of oscillations of osmotic pressures on the component created by dissolved carbon dioxide.

Section 5 is devoted to the regulatory role of physical factors in the processes of anaerobic fermentation and the possibilities of their application.

The causal relations concerning energy-material balances and relations on the basis of Gay-Lussac regularity with definition of dynamics of synthesis of alcohol and carbon dioxide and osmotic pressures are generalized; generating heat of fermentation, temperature stabilization of media and components of circulating circuits by convective mixing; formation of dispersed gas phase, gas holding capacity with corresponding energy potentials.

Certain relationships between the dynamics of fermentation and osmotic pressures indicate the feasibility of using subcritical fermentation technologies for osmotic pressures.

The obtained mathematical formalizations in the estimation of energy potentials are based on the parameters of gas holding capacity.

Experimental verification confirmed the hypotheses about the complex positive effects of variable pressures in the system on osmotic pressures, the intensity of mass transfer processes, removal of media from states of saturation to CO<sub>2</sub> by creating conditions for desaturation and saturation in approach to discrete-pulse technologies.

**Key words:** *fermentation, anaerobic processes, energy mass transfer, culture environments, intensification, energy potential, osmosis, thermodynamics, microorganisms.*

## **LIST OF WORKS, PUBLISHED ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION**

### *Articles*

1. Colligative properties of cultural environments / Shevchenko O.Y., Sokolenko A.I., Vasylykivsky K.V., Vinnichenko I.M. // Scientific works of NUFT. 2017. Vol. 23, № 2. P. 131-139 (*Journal "Scientific works of the National University of Food Technologies" is included in the List of scientific professional publications of Ukraine in technical sciences, approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine, and indexed by scientometric database Index Corernicus*).

2. Features of transformations of material and energy flows in fermentation media / Shevchenko O.Y., Vinnichenko I.M., Stepanets O.I., Boyko O.O. // Scientific works of NUFT. 2017. Vol. 23, № 3. P. 107-115 (*Journal "Scientific works of the*

*National University of Food Technologies" is included in the List of scientific professional publications of Ukraine in technical sciences, approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine, and indexed by scientometric database Index Sorer-nicus).*

3. Osmotic pressure in the fermentation media technologies / Sokolenko A., Shevchenko O., Makcymenko I., Vinnichenko I., Kostyuk V. // Ukrainian Food Journal. 2017. Vol. 6, Is. 1. P. 134-140 (*Journal "Ukrainian Food Journal" is indexed by the scientometric database Web of Science core collection).*

4. Dynamics of transients in anaerobic fermentation systems / Shevchenko O.Y., Sokolenko A.I., Stepanets O.I., Boyko O.O., Vinnichenko I.M. // Scientific works of NUFT. 2017. Vol. 23, № 6. P. 68-76 (*Journal "Scientific works of the National University of Food Technologies" is included in the List of scientific professional publications of Ukraine in technical sciences, approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine, and indexed by scientometric database Index Corer-nicus).*

5. Anaerobic fermentation in extreme conditions / Sokolenko A.I., Shevchenko O.Y., Stepanets O.I., Vinnichenko I.M. // Scientific works of NUFT. 2018. Vol. 24, № 4. P. 146-153 (*Journal "Scientific works of the National University of Food Technologies" is included in the List of scientific professional publications of Ukraine in technical sciences, approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine, and indexed by scientometric database Index Corernicus).*

6. Features of mass transfer processes in anaerobic gas-liquid media / Shevchenko O.Y., Sokolenko A.I., Vinnichenko I.M., Vasytkivsky K.V. // Scientific works of NUFT. 2018. Vol. 24, № 5. P. 124-134 (*Journal "Scientific works of the National University of Food Technologies" is included in the List of scientific professional publications of Ukraine in technical sciences, approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine, and indexed by scientometric database Index Sorer-nicus).*

7. Prospects of using secondary energy resources / Sokolenko A., Shevchenko O., Vasytkivsky K., Stepanets O., Vinnichenko I. // Food environment safety. 2019.

Vol. 18, № 4. P. 337-346 (*Journal "Food environment safety" is a foreign publication (Romania), indexed in Index Copernicus, Ul-rich's, Chemical Abstracts Service (CAS), Ebsco host and JournalSeek Database*).

8. Limiting Factors in processes of anaerobic fermentation of sugar content media / Sokolenko A., Shevchenko O., But S., Vinnichenko I. // UNIVERSITY OF RUSE "Angel Kanchev". PROCEEDINGS. Volume 58, book 10.2. Biotechnologies and food technologies. P. 37-44. (*Journal "PROCEEDINGS" is a foreign publication (Bulgaria), indexed in Google Scholar, World Cat and other scientific databases*).

9. Energy impulse transformations in food production environments / Shevchenko O.Y., Sokolenko A.I., Vinnichenko I.M., Maksymenko I.F. // Scientific works of NUFT. 2019. Vol. 25, № 3, P. 153-163. (*Journal "Scientific works of the National University of Food Technologies" is included in the List of scientific professional publications of Ukraine in technical sciences, approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine, and indexed by scientometric database Index Sorernicus*).

#### ***Abstracts of reports in conference proceedings***

10. Tkachuk N.A., Vinnichenko I.M., Shevchenko O.Y. Determining the effects of osmotic pressure of environments on the activity of microorganisms // Abstracts of the International scientific-practical conference "Improvement of processes and equipment - the key to innovative development of the food industry", Kyiv, November 8-10, 2016. National University of Food Technologies. Kyiv, 2016. P.131-132.

11. Vinnichenko I.M., Shevchenko O.Y., Tkachuk N.A. Physico-chemical transformations in fermented environments // Abstracts of the 83rd International Scientific Conference of Young Scientists, Postgraduates and Students "Scientific Achievements of Youth - Solving the Problems of Human Nutrition in the XXI Century", Kyiv, April 5-6, 2017 / National University of Food Technologies. Kyiv, 2017. Part 2. P. 176-177.

12. Shevchenko O., Vinnichenko I., Smirnova J. Physical and chemical transformation in fermented environments // Abstracts of the 83th International scientific

conference of young scientist and students "Youth scientific achievements to the 21<sup>st</sup> century nutrition problem solution", Kyiv, april 5-6 2017 / National University of Food Technologies. Kyiv, 2017. Part 4. P. 122.

13. Vinnichenko I., Shevchenko O. Peculiarities of transformations of material and energy flows in fermentation media // Abstracts of the 84th International Scientific Conference of Young Scientists, Postgraduates and Students "Scientific Achievements of Youth – Solving the Problems of Human Nutrition in the XXI Century", Kyiv, April 23-24, 2018 / National University of Food Technologies. Kyiv, 2018. Part 2. P. 198.

14. Vinnichenko I., Shevchenko O. Dynamics of transients in anaerobic fermentation systems // Abstracts of the 84th International Scientific Conference of Young Scientists, Postgraduates and Students "Scientific Achievements of Youth – Solving the Problems of Human Nutrition in the XXI Century", Kyiv, April 23-24, 2018 / National University of Food Technologies. Kyiv, 2018. Part 2. P. 199.

15. Shevchenko A.E., Sokolenko A.I., Booth S.A., Vinnichenko I.N. Features of fermentation and control of anaerobic media // Collection of articles of the IV International scientific-practical conference "Processing and quality management of agricultural products", Minsk, Republic of Belarus, March 21-22, 2019. / Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, 2019. P. 363-366.

16. Shevchenko O., Vinnichenko I. Features of anaerobic fermentation processes // Abstracts of the 85th Jubilee International Scientific Conference of Young Scientists, Postgraduates and Students "Scientific achievements of youth – solving the problems of human nutrition in the XXI century", Kyiv, April 11-12, 2019 / National University of Food Technologies. Kyiv, 2019. Part 2. P. 145.

17. Shevchenko O., Vinnichenko I. Dynamics of fermentation processes // Abstracts of the 85th Jubilee International Scientific Conference of Young Scientists, Postgraduates and Students "Scientific achievements of youth – solving the problems of human nutrition in the XXI century", Kyiv, April 11-12, 2019 / National University of Food Technologies. Kyiv, 2019. Part 2. P. 146.

18. Fermentation apparatus: patent for utility model 87594 Ukraine: IPC C12F 3/08 (2006.01) / Piddubny V.A., Vinnichenko I.M., Kryvorotko V.M.; owner National University of Food Technologies. № u201311131; declared 18.09.2013; published 10.02.2014, Bulletin № 3.

19. The method of fermentation of sugar-containing media: patent for invention 119107 Ukraine: IPC C12P 7/06 (2006.01), C12G 3/02 (2019.01) / Sokolenko A.I., Shevchenko O.Y., Maksymenko I.F., Stepanets O.I., Vinnichenko I.M.; owner National University of Food Technologies. № a201709857; declared 11/10/2017; published 25.04.2019, Bulletin № 8.

20. System of fermentation and distillation of wort in the production of ethanol: a patent for a utility model 124096 Ukraine: IPC C12G 3/10 (2006.01), B01D 3/10 (2006.01), C12C 7/22 (2006.01) / Shevchenko O.Y., Sokolenko A.I., Vasylykivsky K.V., Maksymenko I.F., Vinnichenko I.M.; owner National University of Food Technologies. № u201708590; declared 22.08.2017; published 26.03.2018, Bulletin № 6.

21. Method of fermentation of sugar-containing media: patent for utility model 124158 Ukraine: IPC C12F 3/08 (2006.01), C12G 3/02 (2006.01) / Sokolenko A.I., Shevchenko O.Y., Maksymenko I.F., Stepanets O.I., Vinnichenko I.M.; owner National University of Food Technologies. № u201709858; declared 11.10.2017; published 26.03.2018, Bulletin № 6.

***Personal contribution of the applicant:*** conducting experimental research, participation in the discussion, processing and generalization of results, preparation of materials for publication [1-17], conducting a patent search, preparation of materials for patenting [18-21].

## ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	16
<b>РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ОСОБЛИВОСТЕЙ АНАЕРОБНИХ ПРОЦЕСІВ</b>	
<b>БРОДІННЯ .....</b>	21
1.1 Мікробіологічне забезпечення процесів бродіння.....	22
1.2 Технології стабілізації осмотичних тисків.....	26
1.3 Особливості гідродинаміки газорідних середовищ.....	49
1.4 Висновки по розділу 1.....	52
<b>РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....</b>	54
2.1 Загальні положення.....	54
2.2 Експериментальна перевірка гіпотези щодо закритичного бродіння.....	56
2.3 Експериментальна оцінка впливів розчиненого діоксиду вуглецю.....	62
2.4 Апробація анаеробних технологій в режимах докритичного бродіння.....	67
2.5 Висновки по розділу 2.....	71
<b>РОЗДІЛ 3 ЕНЕРГЕТИЧНІ ТА МАТЕРІАЛЬНІ ПОТОКИ В ПРОЦЕСАХ</b>	
<b>БРОДІННЯ.....</b>	72
3.1 Загальна характеристика енергоматеріальних потоків.....	72
3.2 Динаміка перехідних процесів у системах анаеробного бродіння .....	74
3.3 Термодинамічні характеристики процесів анаеробного і аеробного бродіння.....	82
3.4 Висновки по розділу 3.....	90
<b>РОЗДІЛ 4 ОСМОТИЧНІ ТИСКИ В СЕРЕДОВИЩАХ АНАЕРОБНОГО</b>	

БРОДІННЯ.....	93
4.1 Осмотичні явища в розбавлених розчинах.....	93
4.2 Трансформації осмотичних тисків.....	100
4.3 Висновки по розділу 4.....	111
РОЗДІЛ 5 РЕГУЛЯТОРНА РОЛЬ ФІЗИЧНИХ ФАКТОРІВ В ПРОЦЕСАХ БРОДІННЯ.....	113
5.1 Загальні положення.....	113
5.2 Фізичні тиски в культуральних середовищах і їх регуляторна роль в процесах анаеробного бродіння.....	122
5.3 Висновки по розділу 5.....	135
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	138
ДОДАТКИ.....	149
Додаток 1.....	150
Додаток 2.....	153
Додаток 3.....	156
Додаток 4 .....	159

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Технології анаеробного зброджування цукровмісних середовищ в галузях виробництва спирту, вина, пива і ігристих вин загальною складовою мають трансформації цукрів в етиловий спирт і діоксид вуглецю в ендогенних процесах за участю дріжджів-цукроміцетів. Можливості останніх з точки зору накопичень етилового спирту суттєво обмежуються через зростання осмотичних тисків. Якщо значення параметрів кінцевого складу і якісних показників у виноробстві та пивоварінні цілком задовольняють номінальним вимогам, то виробництво спирту супроводжується значними енергоматеріальними втратами у зв'язку з природною властивістю дріжджів припиняти бродіння за концентрації спирту 8...10 % об.

Така ситуація визначає доцільність розроблення інноваційних технологій з супроводженням нової високоефективної апаратури бродильних виробництв з використанням вторинних енергетичних ресурсів з обмеженнями матеріальних витрат та підвищенням пропускної здатності систем. Відсутність феноменологічних узагальнень і відповідних математичних формалізацій щодо сукупності процесів бродіння в поєднанні з динамікою їх перебігу, енергетичними трансформаціями і відповідними потенціалами, гідродинамікою газорідних середовищ, геометрією апаратів тощо приводять до висновку про актуальність подальшого розвитку наукової бази процесів анаеробного зброджування цукровмісних середовищ.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертаційної роботи відповідає пріоритетному напрямку наукових робіт НУХТ "Розроблення наукових основ тепломасообмінних та інших процесів харчових, мікробіологічних і фармацевтичних виробництв з метою створення нових високоефективних технологій та обладнання, засобів механізації та автоматизації для харчових та переробних галузей АПК" (схвалено вченою радою НУХТ, протокол № 7 від 25.03.2006); з планом науково-дослідної роботи кафедри

процесів і апаратів харчових виробництв; з держбюджетним договором "Інтенсифікація енерго- і масообмінних процесів в культуральних середовищах бродильних і мікробіологічних виробництв в умовах осциляцій фізичних і осмотичних тисків" (Міністерство освіти і науки України, 2017 р., номер державної реєстрації 0117U001248).

**Мета і завдання дослідження.** Метою досліджень є створення технологічних і технічних передумов удосконалення систем зброджування анаеробних цукровмісних середовищ на основі інтенсифікації масообмінних процесів та використання внутрішніх енергетичних потенціалів.

Для досягнення поставленої мети сформульовано задачі дослідження:

1. Узагальнити причинно-наслідкові зв'язки, що стосуються кількісних та якісних показників перебігу процесів енергетичних і матеріальних трансформацій, теплопередачі і стабілізації температурних режимів, насичення рідинної фази середовищ діоксидом вуглецю, утворення диспергованої газової фази і утворення газоутримувальної здатності, формування циркуляційних контурів в рамках загального гідродинамічного стану.

2. Здійснити оцінку перспектив використання дріжджів-цукроміцетів в анаеробних технологіях бродіння з максимально досяжними концентраціями розчинених етилового спирту і діоксиду вуглецю та для обмеження енергетичних витрат на процес перегонки.

3. Визначити взаємозв'язки між динамікою бродіння і параметрами осмотичного тиску, розробити теорію технічного забезпечення технологій бродіння з докритичними значеннями осмотичних тисків.

4. Розробити математичні формалізації оцінки енергетичних потенціалів газорідинних середовищ, рушійних факторів у створенні циркуляційних контурів.

5. Запропонувати фізичну базу і відповідну математичну формалізацію щодо самопливних і організованих процесів десатурації і сатурації рідинних фракцій середовищ.

6. Провести термодинамічну оцінку процесів анаеробного бродіння.

7. Виконати експериментальну перевірку теоретичних узагальнень.

*Об'єктом досліджень* є процеси анаеробного бродіння з застосуванням положень термо- і гідродинаміки щодо газорідних середовищ.

*Предмет досліджень* – критерії та параметри процесів в оцінках взаємодій матеріальних і енергетичних потоків за перебігу анаеробного бродіння.

*Методи досліджень.* В дисертації використано методи математичних формалізацій, які стосуються енерго- і масообмінних процесів в газорідних середовищах, масопередачі на межах поділу фаз, положення термодинаміки, закони Генрі, Вант-Гоффа, Паскаля, Архімеда, Гей-Люссака та інші, комп'ютерна симуляція Mathcad.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у розробці та реалізації поглибленої наукової бази в теоретичному представленні перебігу та в прогнозуванні кінцевих результатів процесів анаеробного зброджування цукровмісних середовищ. При цьому вперше:

- показано, що у зв'язку з залежністю розчинності  $\text{CO}_2$  від тиску в надрідинному об'ємі середовища виникає можливість регуляторного впливу на загальний показник осмотичного тиску;
- розроблено математичну формалізацію динаміки осмотичних тисків розчинів цукру, спирту і діоксиду вуглецю на основі принципу суперпозиції;
- створено методику оцінки енергетичних потенціалів газорідних середовищ;
- визначено взаємозв'язки між газоутримувальною здатністю газорідних середовищ в умовах процесів бродіння і геометрією бродильних апаратів;
- запропоновано методику визначення енергетичних потенціалів у створенні циркуляційних контурів на основі рушійних факторів у поєднанні закону Архімеда і третього закону Ньютона;
- обґрунтовано математичну модель динаміки бродіння середовища в герметизованому об'ємі на основі зміни тисків в газовому середовищі;
- показано визначальну роль циркуляційних контурів у створенні

локальних зон сатурації і десатурації рідинної фракції у зв'язку з обмеженням масопередачі по  $\text{CO}_2$  на межі поділу фаз з мікроорганізмами;

- теоретично обґрунтовано і експериментально доведено можливість організації докритичних за показниками осмотичного тиску режимів анаеробного бродіння;
- експериментально підтверджено подвійну негативну роль розчиненого  $\text{CO}_2$  на основі створюваних складових осмотичних тисків і у зв'язку з насиченими станами рідинної фракції.

**Практичне значення одержаних результатів.** Вперше визначено, що подвійний на рівні осмотичних тисків вплив ендогенно синтезованих спирту і діоксиду вуглецю не відповідає повному набору факторів стримування анаеробних процесів бродіння в спиртовій галузі, оскільки за межами оцінок негативних осмотичних тисків залишається кінцева розчинність  $\text{CO}_2$ . Це означає обов'язкове досягнення критичної концентрації  $\text{CO}_2$ , за якою вихід молекул газу за межі оболонки дріжджових клітин стає обмеженим або навіть неможливим.

Запропоновано до використання режими змінних тисків в середовищах для створення умов примусової активної десатурації рідинної фракції і переведення до ненасичених станів по  $\text{CO}_2$  за рахунок підвищення тиску в газовій фракції і середовищі. Визначено роль циркуляційних контурів в газорідинних середовищах у зв'язку зі створенням локальних зон десатурації і сатурації за рахунок гідростатичних тисків.

Запропоновано методики контролю перебігу процесів бродіння за показниками тиску в газовому надрідинному об'ємі і оцінки енергетичних потенціалів у зв'язку з присутністю в рідинній фракції диспергованої газової фази.

Запропоновано до використання технології докритичного зброджування цукровмісних середовищ на основі фізичних прийомів стабілізації осмотичних тисків та утилізації теплоти бродіння на користь процесу перегонки.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертація є результатом комплексних

досліджень автора щодо особливостей перебігу процесів анаеробного зброджування цукровмісних середовищ, динаміки в змінах осмотичних тисків, закономірностей матеріальних і енергетичних балансів. Запропоновано взаємозв'язок між впливами змінних тисків і процесами масо- і енергообміну, підготовлено матеріали до публікацій та патентування винаходів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення роботи доповідалися на 84-й (23-24 квітня 2018 р., НУХТ, м. Київ) та 85-й ювілейній (11-12 квітня 2019 р., НУХТ, м. Київ) Міжнародних наукових конференціях молодих учених "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті", IV Міжнародній науково-практичній конференції "Переработка и управление качеством сельскохозяйственной продукции" (21-22 березня 2019 р., Мінськ, Республіка Білорусь) та на міжкафедральних і кафедральних наукових семінарах (2016-2019 рр.), що відображено в звітах роботи кафедри процесів і апаратів харчових виробництв і звітах пошукача.

Робота виконувалася на кафедрі "Процеси і апарати харчових виробництв" Національного університету харчових технологій.

**Публікації.** За результатами досліджень, викладеними у дисертаційній роботі опубліковано 21 друковану працю, з них 9 статей, серед яких 7 у наукових фахових виданнях України, що включені до наукометричних баз, 2 у наукових виданнях, що входять до Європейського Союзу, 8 тез доповідей в опублікованих матеріалах науково-практичних конференцій різного рівня та 4 патенти України на винахід та корисні моделі.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5-ти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел із 111 найменувань і 4 додатків.

Основний зміст роботи викладений на 121 сторінці машинописного тексту, який містить 34 рисунки та 7 таблиць.

## РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ОСОБЛИВОСТЕЙ АНАЕРОБНИХ ПРОЦЕСІВ БРОДІННЯ

До переліку анаеробних технологій бродіння харчових галузей відносяться пивоварна, виноробна і спиртова галузі, виробництва квасу, шампанізованих вин тощо. Об'єднуючим процесом цих технологій є перетворення крохмалю або цукрів вхідних матеріальних потоків у спирт і побічні продукти бродіння.

За сучасною номенклатурою наук названі виробництва відносяться до біотехнологій, оскільки перетворення крохмалю в цукор і цукру в етиловий спирт відбувається під дією біологічних каталізаторів (ферментів), які синтезуються пліснявими грибами і бактеріями. Перетворення цукрів у спирт здійснюється дріжджами цукроміцетами, а тому названі технології анаеробного бродіння нерозривно пов'язані з технічною мікробіологією [2, 3, 16, 37, 106].

Галузь первинного виноробства користується природною особливістю вхідного матеріального потоку – ягід винограду – як носія глюкози, фруктози і цукрози. Одержання спирту із меляси розпочинається з переробки цукру, тому тут також відсутні процеси попередніх режимів розварювання і оцукрювання, які стосуються переробки крохмалевмісної сировини. Технологія виробництва пива передбачає використання солоду, одержання якого є не менш складним, порівняно з наступними операціями [25].

В загальному переліку технологія спирту включає такі процеси, як підготовку сировини до розварювання, розварювання зерна і картоплі з водою для руйнування клітинних структур і розчинення крохмалю, охолодження розвареної маси і оцукрення крохмалю ферментами солоду або мікроорганізмів, зброджування цукрів дріжджами у спирт, виділення спирту із бражки і його ректифікацію [53, 107, 111]. Окрім основних продуктів – спирту і діоксиду вуглецю – одержують побічні – головну фракцію (ГФ) етилового спирту і сивушне масло [4, 12, 18, 109]. Діоксид вуглецю, утворений при бродінні, вловлюють, очищують від домішок і перетворюють в зріджений або

твердий CO<sub>2</sub>. Сивушне масло і ГФ, які виділяються в процесі ректифікації, випускають у формі технічних продуктів. У складі ГФ містяться спирти ізоаміловий, ізобутиловий і н-пропіловий [11, 12].

Барда – залишок після відгонки спирту із бражки. Зерно-картопляна барда містить усі складові компоненти вхідної сировини, за винятком крохмалю і дріжджів [61]. Незначна кількість азотистих речовин витрачається на живлення дріжджів, якими синтезуються повноцінні білки, вітаміни та інші біологічно цінні речовини. Тому нативна зерно-картопляна барда є кормом для тварин і придатна для вирощування кормових дріжджів. Мелясна барда вважається відходом, що забруднює навколишнє середовище при скиданні її на поля фільтрації. Навіть при переробці її на кормові дріжджі залишається проблема утилізації післядріжджової барди у тих же об'ємах [101].

З цієї точки зору, рівно як і з точки зору технічного забезпечення процесів бродіння, значення має кінцевий результат у формі концентрації накопиченого цільового продукту і часу перебігу процесу [15]. Спирти, ефіри і слабкі розчини лугів розчиняють ліпоїдні речовини дріжджових клітин. Спирти навіть в обмежених концентраціях (3...4 %) затримують брунькування дріжджів, хоча в безперервному потоці вони здатні розмножуватися при концентрації етилового спирту 7...8 % об. Витрати цукру на утворення біомаси дріжджів та їх життєдіяльність залежать від спрямованості процесу.

### **1.1 Мікробіологічне забезпечення процесів бродіння**

Під час бродіння цукор культурального середовища витрачається на синтез спирту, діоксиду вуглецю і, одночасно, на збільшення біомаси дріжджів. При цьому 1 літр дозрілої бражки містить 20...35 г дріжджів 75 %-ної вологості [50, 1012] і в умовах анаеробного дихання на утворення 1 г дріжджів вказаної вологості витрачається 0,4 г цукрози. У зв'язку з можливими варіаціями і впливами середовища на динаміку бродіння і синтез біомаси використовується технологія, за якою накопчені дріжджі вилучаються із дозрілої мелясної бражки і

використовуються як хлібопекарські або повертають на зброджування суслу в нових циклах, що вигідно технологічно і економічно. Відповідно до рівняння Гей-Люссака під час бродіння 66,7 % вуглецю цукру переходить у етиловий спирт, а у  $\text{CO}_2$  – 33,3 %. Важливо, що співвідношення між кількістю вуглецю, що використовується на синтез біомаси і на дихання, не постійне і залежить від концентрації цукру, температури та інших умов. З підвищенням концентрації цукру від 1 до 4 % кількість  $\text{CO}_2$  на синтез біомаси зростає від 52...55 до 60...61 % [101].

Звертання до витрат цукру на приріст біомаси дріжджів стосується матеріального балансу і в певній мірі вибору температурних параметрів процесу [68, 101], оскільки має враховуватися наступна особливість. Відомо, що діапазон оптимальних температур для дріжджів цукроміцетів лежить в межах 28...32 °С, але питомі витрати цукру на дихання змінюються в наступній послідовності. За 32 °С вони дорівнюють 0,22, при 20 °С – 0,13, при 15 °С – 0,075 г на приріст 1 г пресованих дріжджів. Проте разом з тим більші питомі витрати цукру на дихання одночасно свідчать про найбільшу швидкість бродіння.

Динаміка зброджування цукрів є безпосереднім відображенням життєдіяльності і розмноження мікроорганізмів з присутністю лаг-фази та початку росту клітин з брунькуванням. Через деякий проміжок часу розпочинається логарифмічна фаза або фаза експоненціального росту. З виснаженням середовища розмноження дріжджів припиняється.

Питома швидкість розмноження дріжджів залежить від концентрації субстрату або речовин, які в даному процесі є лімітуючим фактором, що обмежує максимальну швидкість розмноження  $\mu_{\max}$ . Вчені Ж. Моно і незалежно від нього А. Новік та Л. Сцилард [101] показали, що між питомою швидкістю розмноження  $\mu$  і концентрацією живильних речовин є така залежність:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S}, \quad (1.1)$$

де  $S$  – концентрація лімітуючої сировини у мінімальній кількості, г/л;  $K_S$  – константа насичення, яка чисельно дорівнює концентрації живильної речовини, при якій швидкість розмноження досягає половини максимальної швидкості розмноження, тобто  $\mu = \mu_{\max}/2$ .

Залежність питомої швидкості розмноження від концентрації продуктів бродіння описується рівнянням Моно-Ієрусалімського:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{K_P}{K_P + P}, \quad (1.2)$$

де  $\mu_{\max}$  – швидкість розмноження за відсутності продуктів бродіння;  $K_P$  – константа, яка дорівнює концентрації продуктів бродіння, за якої питома швидкість розмноження уповільнюється вдвічі;  $P$  – фактична концентрація цих продуктів.

Наведені закономірності, що відображують властивості мікроорганізмів з врахуванням складу середовищ, практично стосуються режимів нарощування біомаси за відсутності лімітуючих факторів. Проте присутність розчиненого спирту за концентрації 8% і більше здатна перевести дріжджі до бактеріостатичного стану. Узагальнену оцінку останнього факту відносять до показника осмотичного тиску [14, 60, 68]. Хоча в загальній оцінці вважається, що процес зброджування цукрів відображується законом мономолекулярної реакції з константою швидкості  $K$ :

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{c_0}{c}, \quad (1.3)$$

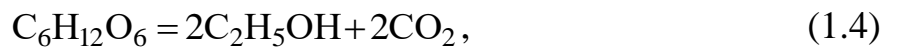
де  $c_0$  і  $c$  – концентрації зброджування цукрів відповідно на початку і наприкінці бродіння за час  $\tau$ , однак при цьому значення мають властивості середовища, концентрації розчинених речовин, їх молекулярні маси, концентрації дріжджів тощо.

Іншими пропозиціями щодо можливості використовувати математичну формулу (1.3) є необхідність обмежень параметрів середовищ в певних рамках у формі інших рівних умов.

Важливо, що культуральне середовище має неперервну динаміку змін

концентрацій цукру, спирту, маси дріжджів і синтезованого діоксиду вуглецю, в якій названі складові взаємопов'язані [14, 60, 68].

Закономірність, запропонована Гей-Люссаком у формі



не є повним відображенням матеріальних балансів і матеріальних трансформацій, оскільки частина вуглецю використовується на синтез біомаси дріжджів у наведених раніше співвідношеннях.

З них витікає, що присутність в середовищі дріжджів з концентрацією 30...35 г/л супроводжується витратами цукру 7,5...8,0 % від початкової маси глюкози. При цьому очевидно, що названі витрати стосуються суми кількості засівних дріжджів і тих, що синтезуються безпосередньо в процесі бродіння. Такий підхід означає можливість введення відповідної поправки, яка дозволяє повноцінно використовувати динаміку змін осмотичних тисків розчинених речовин. Вихід на оцінку якості культуральних середовищ тим більш доцільний у зв'язку з тим, що присутність дріжджів осмотичні тиски не змінює, а тому і динаміка зміни їх концентрацій таких впливів не чинить.

З аналізу умови (1.4) витікає наступне:

- процес анаеробного бродіння супроводжується втратами  $\frac{1}{3}$  вуглецю у формі синтезованого діоксиду вуглецю;
- синтезований  $CO_2$  чинить відповідний екологічний тиск, якщо він не утилізується для подальшого використання. Однак навіть за наявності останнього його негативний вплив на зовнішнє середовище не обмежується, оскільки остаточна утилізація досягається тільки в природному колообігу вуглецю;
- перебіг процесів бродіння супроводжується енергетичними втратами;
- термостабілізація зброджуваних середовищ потребує додаткових енергоматеріальних витрат.

Стосовно локальних систем культуральних середовищ існує і п'ятий недолік, який є певною моделлю прогнозу існування макро- і мікросистем. Зміни культуральних середовищ в процесах бродіння пов'язані з розпадом

кожної молекули цукру на дві молекули етилового спирту і дві молекули діоксиду вуглецю [9]. Це означає, що майже за усталеного балансу має місце різке зростання осмотичних тисків розчинів у зв'язку зі зменшеними молекулярними масами нових синтезованих речовин [14, 23, 60, 68].

За близьких значень молекулярних мас етилового спирту ( $M_{\text{сп}} = 46$ ) та діоксиду вуглецю ( $M_{\text{д.в.}} = 44$ ) і необмеженою розчинністю спирту саме він за концентрації від 6 % і більше обмежує життєдіяльність дріжджів-цукроміцетів, а за 12 % об. переводить їх до бактеріостатичного стану. Обмежена розчинність діоксиду вуглецю є причиною суттєво менших впливів за показником осмотичного тиску [14, 52], однак ця особливість супроводжується недоліком опору масопередачі по  $\text{CO}_2$  від мікроорганізмів до середовища. У зв'язку з цими обмеженнями витікає висновок про необхідність пошуку можливостей їх ліквідації. Пошуки в напрямку створення осмофільних рас мікроорганізмів активно продовжуються, однак рубіж концентрації етилового спирту 12 % об. не подолано. Іншим напрямком є розробка технологій стабілізації осмотичних тисків у збродженних середовищах.

## 1.2 Технології стабілізації осмотичних тисків

З порівнянь осмотичних тисків в збродженних середовищах витікає, що головним їх чинником є розчинений етиловий спирт, стабілізація концентрації якого на нижчому за критичний рівні дозволила б реалізувати нову технологію. З цієї точки зору заслуговує на увагу досвід, накопичений в технологіях виробництва безалкогольного пива, який власне стосується методів видалення спирту з пива. До останніх відносяться метод виготовлення льодяного пива (Eisbeer), технології з використанням осмосу і зворотного осмосу, принципу діалізу, термічні способи видалення спирту (дистиляція), вакуумні технології перегонки та відцентрові механічні випаровувачі [52, 62, 79, 84, 97].

Фізичне підґрунтя методу льодяного пива – це температурна депресія розчинів, яка є наслідком розчинених екстрактивних речовин і спирту. Так за

екстрактивності початкового суслу 11,5 % і вмісту спирту 4,6 % об. температура замерзання становить  $-2,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а за екстрактивності 15,5 % і вмісту спирту 6,0 % об. вона знижується до  $-2,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Здійснення фазового переходу протікає не гомогенно, а спочатку вимерзає вода. Разом з водою в лід виділяються нерозчинні за низьких температур поліфеноли і білки, а спирт збагачується деякими іншими екстрактивними речовинами. Наступне відокремлення твердої фази приводить до вилучення з неї спирту. В промислових умовах процес ведуть з постійним рухом середовища з утворенням кристалів рідинної фази і наступним відокремленням.

В мембранних методах розділення пиво пропускають через напівпроникні мембрани, користуючись різними фізичними ефектами. Принцип зниження концентрації спирту реалізується на основі зворотного осмосу, за якого вода і спирт проходять через мембрану в напрямку проти природного осмотичного тиску, а втрати води компенсуються на основі знесолоної і деаерованої води.

За діалізу використовують мембрани у формі порожнистих волокон з обмеженою товщиною стінок. Такі волокна діаметром 50...200 мкм виконані з мікропорами з ущільненням з двох сторін супертонкими мембранами, через які проходить пиво, тоді як діалізат обтікає волокна в зворотному напрямку. Через мікропори мембран відбувається масообмін і речовини по обидва боки мембран в решті-решт досягають рівноважного стану за однакових концентрацій спирту.

Технології вилучення спирту з пива в промислових масштабах успішно реалізуються, проте вони стосуються тільки задачі одержання безалкогольного пива, тоді як використання пермеату і діалізату залишається незавершеним [36, 72].

Більш повноцінний результат досягається за використання термічних способів видалення спирту, оскільки при цьому досягається можливість концентрування і використання його розчинів. За таких умов досягається стабілізація концентрації  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в зброджуваному середовищі і, одночасно, зростає концентрація спирту у випарі. Оскільки температура кипіння і випаровування визначається тиском, то зниження останнього до 0,04...0,20 бар

приводить до поліпшення фізичних і термодинамічних умов видалення спирту [72]. За вказаних тисків температури кипіння можливо утримати в межах 30...38 °С, що не має негативного впливу на мікроорганізми. Саме останнє дозволяє рекомендувати вакуум-випарні установки до застосування в спиртовій промисловості [5].

Одна з останніх розробок стосується відцентрових випаровувачів з внутрішніми поверхнями нагрівання тарілок. Під дією відцентрових сил пиво у тонкому шарі протікає між тарілок, нагрівається з випаровуванням спирту, тоді як пиво витискається назовні з обмеженою концентрацією алкоголю.

Результатом використання названих технологій є обмеження концентрацій алкоголю в кінцевому продукті біля 0,5 %. Разом з тим в технологіях виробництва спирту основне завдання щодо процесів бродіння є принципово протилежним, оскільки накопичення  $C_2H_5OH$  в бражці повинно бути максимально можливим. Однак природні властивості дріжджів-цукроміцетів ставлять на цьому напрямку поки що нездоланну перепону, оскільки найбільш досяжними в сучасних технологіях концентраціями спирту є показники 10...12 % об., які супроводжуються бактеріостатичними ефектами. Останній результат є добре вивченим в тисячолітніх накопиченнях і пошуках людства і стосовно технологій зброджування цукровмісних середовищ визначені їх переваги і недоліки.

Головним позитивом анаеробного бродіння варто назвати ту обставину, що ця технологія абсолютно вписується в природні колообіги вуглецю, кисню і води, які в різних формах спричиняють утворення органічних з'єднань-носіїв хімічної енергії і заслуговують на назву акумуляторів сонячної енергії [1].

Первинний енергетичний потенціал цих трансформацій представлений глюкозою, з наступними перетвореннями в полімерні органічні сполуки, жири, білки і вуглеводи. Один з важливих напрямків в таких перетвореннях стосується анаеробних процесів бродіння.

Перебіг всякого процесу потребує відповідного енергоматеріального забезпечення на користь рушійного фактора. Енергетична "вартість"

трансформації одного моля глюкози в дві молекули етилового спирту і дві молекули діоксиду вуглецю складає ту енергію, яка збереглася у формі двох молекул АТФ у кількості  $2 \cdot 30,5 = 61$  кДж/моль глюкози. Разом з тим втрата енергетичного потенціалу в трансформації від моля глюкози до моля спирту становить [52, 62]:

$$\delta Q = 2870 - 2640 = 230 \text{ кДж/моль глюкози.}$$

Хоча втрата енергетичного потенціалу складає лише 8 % від початкового потенціалу, вона в масовому виробництві і в абсолютних показниках є вагомим недоліком процесів бродіння. Важливо, що цей недолік доповнюється необхідністю компенсувати залишок виділеної вільної енергії у кількості

$$230 - 61 = 169 \text{ кДж/моль глюкози}$$

влаштуванням системи охолодження бродильного апарата і відповідними енергоматеріальними витратами.

Наступний недолік процесів анаеробного бродіння пов'язаний зі змінними і зростаючими осмотичними тисками по мірі підвищення концентрацій розчиненого діоксиду вуглецю і головним чином етилового спирту. Остання відмічена особливість щодо розчинності спирту пов'язана з обмеженою розчинністю  $\text{CO}_2$ . Саме сукупний вплив цих двох складових спричиняє бактеріостатичні ефекти і припинення подальшого бродіння.

Виділення  $\text{CO}_2$  в доквілля також є недоліком анаеробних процесів бродіння, хоча утилізація діоксиду вуглецю економічно доцільна і реалізується в сучасних технологіях.

Важливим негативним наслідком обмеженої концентрації спирту в зброджуваних середовищах є підвищені енерговитрати на перегонку бражки. Проте цей недолік відноситься до наступної операції, хоча обмежена концентрація  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  стосується і самого бродіння. Очевидно, що збільшення діапазону критичної концентрації означає підвищення продуктивності бродильних відділень. Останній показник одночасно пов'язаний з можливістю збільшення часу активного бродіння.

У зв'язку з цим пропонується використання технологій з режимами

докритичного бродіння, в яких осмотичні тиски обмежуються значеннями, за яких пригнічення дріжджів не відбувається [51, 52].

В технологіях аеробного бродіння зразком подібного докритичного режиму використовується так звана "повітряно-приточна технологія" з синхронізованими відборами, в яких присутня синтезована біомаса. Такий підхід щодо технологій анаеробного бродіння є неприйнятним через обмеження енерговитрат на перегонку. У зв'язку з цим логічним є вибір напрямку, в якому реалізується примусове вилучення накопичуваного етилового спирту за рахунок [51, 52]:

- вакуумного випарювання  $C_2H_5OH$  з потоку середовища;
- вилучення синтезованого спирту з культурального середовища десорбцією діоксидом вуглецю;
- вилучення водно-спиртового конденсату з парогазового потоку.

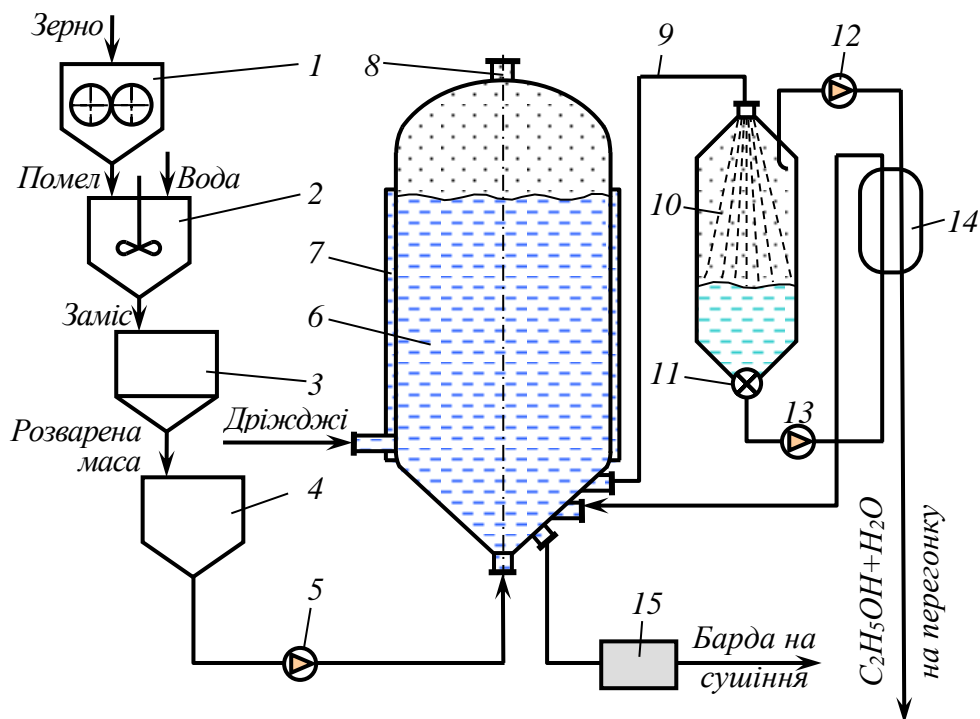
В цих зазначених способах можлива утилізація теплоти бродіння на рівні вторинного ефекту щодо енерговитрат на перегонку.

Подолання технічних бар'єрів при реалізації технологій докритичного бродіння може здійснюватися за допомогою наступних пропозицій.

Бродильні апарати з камерами вакуумної перегонки. Подолання

вказаних технічних заборон пропонується в рішенні по патенту України на винахід 103440 [81], що стосується системи зброджування суслу у виробництві етанолу з наступною формулою винаходу (рис. 1.1):

"Система зброджування суслу у виробництві етанолу, що складається з дробарки зерна, змішувача помелу і води, апарата термоферментативної обробки, оцукрювача, які своїми виходами з'єднані між собою, а вихід оцукрювача трубопроводом з встановленим на ньому насосом із бродильним апаратом, причому поверх бродильного апарату встановлена сорочка термостабілізації, а нижня частина апарату підключена до сушарки барди, яка



**Рис. 1.1 Система зброджування суслу у виробництві етанолу**

відрізняється тим, що у верхній частині бродильного апарату встановлено запобіжний клапан, а у нижній два патрубки, один із яких трубопроводом з'єднано з вакуумною камерою з шлюзовим затвором, що трубопроводами з'єднано з додатковим насосом, конденсатором та другим патрубком, при цьому верхня частина вакуумної камери трубопроводами через вакуумний

насос з'єднані з конденсатором, конденсат від якого подають на подальшу перегонку".

На рис. 1.1 показано систему зброджування суслу, яка складається з дробарки 1, змішувача 2 помелу і води, апарата термоферментативної обробки 3, оцукрювача 4, насоса 5, бродильного апарата 6 з сорочкою термостабілізації 7 і запобіжним клапаном 8, з'єданого з сушаркою для барди 15 та циркуляційного контуру у складі: двох патрубків 16 і 17, що встановлено у нижній частині бродильного апарату 6. Один із патрубків 16 трубопроводом з'єднано з вакуумною камерою 10 з шлюзовим затвором 11, що трубопроводами з'єднано з додатковим насосом 13, конденсатором 14 та другим патрубком 17. Верхня частина вакуумної камери 10 трубопроводами через вакуумний насос 12 з'єднані з конденсатором 14.

Система зброджування суслу у виробництві етанолу працює наступним чином. Перероблювана зернова маса подається на дробарку, з якої помел потрапляє у змішувач, де готується заміс з водою і ферментами. Приготований заміс передається в апарат ферментативної обробки середовища, а потім в оцукрювач, з якого насосом середовище надходить в бродильний апарат з сорочкою термостабілізації і запобіжним клапаном. Також у бродильний апарат задається на складку дріжджова маса.

За допомогою сорочки термостабілізації досягається номінальна температура бродіння середовища у бродильному апараті.

Включенням вакуумного насоса у вакуумній камері досягається зниження тиску до величини 78...80 мм ртутного стовпчика, що відповідає температурі кипіння спирту при 30 °С. Створення розрідження у вакуумній камері приводить до засмоктування середовища у трубопровід і диспергування його в об'єм вакуумної камери. При цьому здійснюється активне випаровування спирту, відбирання його у формі парової фази, зниження концентрації у рідинній фазі та охолодження середовища. При цьому дріжджі залишаються в активній фазі життєдіяльності.

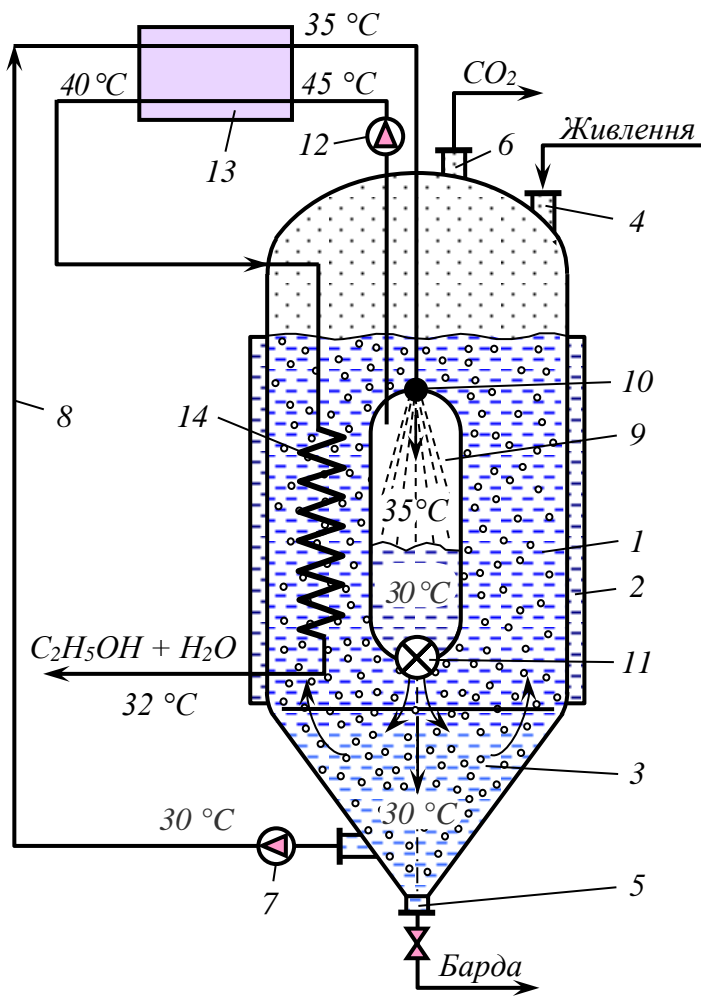
Концентрація спирту в рідинній фазі у вакуумній камері знижується до

нуля і рідинна фаза через шлюзовий затвор насосом подається у конденсатор, де нагрівається, забезпечуючи охолодження і конденсацію парової фази.

Парова фаза, тобто суміш парів спирту і води, подається на подальшу перегонку, а рідинна фаза повертається в бродильний апарат. Вилучення спирту з останньої приводить до стабілізації осмотичного тиску в середовищі бродильного апарату, що означає можливість подовження зброджування цукрів, одержання на виході суміші спирту і води з концентрацією першого 50...60 % та обмеження енергетичних витрат на наступний етап перегонки.

Використання такої схеми супроводжується збільшенням регуляторних можливостей щодо осмотичних тисків та збереження зброджувальної активності дріжджів.

Запропонована система позбавлена недоліків, які стосуються пропозиції щодо поєднання в одному апараті процесів бродіння з елементами обладнання процесу перегонки. Присутність окремої вакуумної камери 10 дозволяє, по-перше, мати обмежені об'єми и забезпечити умови її конструктивної міцності, а, по-друге, обмежується або, навіть, ліквідується недолік, пов'язаний з гідростатичними тисками. Режим вільного падіння розпиленої рідинної фази сприяє зниженню розчинності газової фази теоретично до нуля і швидкоплинному утворенню парогазової суміші у складі води, спирту і  $\text{CO}_2$ . За ознаками схеми температура середовища, що подається у вакуумну камеру відповідає показнику температури у бродильному апараті, а в режимі випаровування температура різко знижується. Цей недолік втрати енергетичного балансу компенсується у конденсаторі. Це є третьою перевагою запропонованої системи, тим більше, що режим повернення теплового потенціалу може забезпечити стабілізацію температури середовища в бродильному апараті.



**Рис. 1.2 Бродильний апарат**

герметичним приводом 11, контуру вакуумування з вакуумним насосом 12, теплообмінником-рекуператором 13 рідинного і парогазового потоків та конденсатором 14 парової суміші.

Бродильний апарат працює наступним чином. Через патрубків підведення живлення заповнюються об'єми конічного днища і циліндричного корпусу середовищем з дріжджами. У процесі бродіння відбувається перетворення цукрів у спирт і діоксид вуглецю у повному об'ємі рідинної фази. Теплота бродіння стабілізується сорочкою охолодження. Для стабілізації концентрації спирту на заданому мінімальному рівні у роботу включається контур середовища з насосом, трубопроводом, вакуумною камерою з диспергувальною головкою і шлюзовим затвором з герметичним приводом і середовище подається у вакуумну камеру, в якій рідинна фаза диспергується, з неї

Подальше удосконалення системи зброжування цукрів зі стабілізацією обмежених осмотичних тисків стосується патенту України 107407 "Бродильний апарат" (рис. 1.2) [29]. Він складається з циліндричного корпусу 1 з сорочкою охолодження 2, конічного днища 3, патрубків підведення живлення 4 та відведення зброженого середовища 5, запобіжного клапана 6, контуру середовища з насосом 7, трубопроводом 8, вакуумною камерою 9 з диспергувальною головкою 10 і шлюзовим затвором з

випаровується спирт, а шлюзовий затвор з герметичним приводом виводить рідинну фазу у середовище бродильного апарата. У зв'язку зі зниженням тиску у вакуумній камері до 70 мм рт. ст. досягається кипіння і випаровування спирту при температурі 30 °С і утворення водно-спиртової суміші з концентрацією алкоголю 50...60 %. Стискання цієї суміші вакуум-насосом приводить до підвищення її температури і тиску в результаті чого ця суміш нагрівається і подається у теплообмінник-рекуператор рідинного і парогазового потоків, у якому здійснюється нагрівання рідинного потоку, часткове охолодження парогазового потоку. Передавання останнього у конденсатор забезпечує повну конденсацію водо-спиртової суміші і повернення теплової енергії у бродильне середовище.

Сконденсована суміш подається на перегонку і завдяки високій концентрації спирту в ній досягається енергоекономічний ефект її перегонки.

Удосконалення системи зброджування пов'язано з тим, що вакуумна камера і конденсатор розміщені в середовищі бродильного апарата. Це забезпечує автоматичну компенсацію теплових втрат, пов'язаних з утворенням парогазового середовища у вакуумній камері і можливість стабілізації номінальної температури зброджуваного середовища за відповідного теплового балансу в рекуператорі та конденсаторі. Генерована при бродінні тепла енергія забезпечує технологічні процеси. До цієї енергії додаються енергетичні витрати, пов'язані з роботою насоса і вакуум-насоса.

Остаточний висновок про рівень енергозабезпечення можна зробити після складання теплового і енергетичного балансів.

**Бродильні апарати з системами стабілізації осмотичних тисків.** Інший напрямок стабілізації осмотичних тисків в зброджуваних середовищах на основі обмеження концентрації спирту відображено в патенті України 84645 "Спосіб зброджування цукровмісних середовищ" [96] з наступною формулою: "Спосіб зброджування цукровмісних середовищ включає підготовку розчинів цукру і внесення в розчин дріжджів-цукроміцетів, який відрізняється тим, що через шар середовища барботують і пропускають диспергований масив діоксиду вуглецю з

масообміном і насиченням його паровими фазами води і спирту та у формі газової суміші спрямовують на конденсацію для відокремлення водно-спиртової суміші з рекуперативним поверненням діоксиду вуглецю в систему барботажу".

Існування масообміну в газорідному середовищі, утвореного на основі диспергованого діоксиду вуглецю підтверджено використанням спиртовловлювачів, які використовуються в промисловості. При цьому явище винесення спирту з середовища газовою фазою вважається помітним недоліком, який пропонується ліквідувати за рахунок створення інтенсивних циркуляційних контурів в режимах барботажу  $\text{CO}_2$ , синтезованого в системі і примусової стабілізації таким чином обмеженої концентрації розчиненого спирту в середовищі. Конструктивне відображення способу зброджування цукровмісних середовищ за такою технологією [96] знайшло у патенті України 104401 [28] (рис. 1.3).

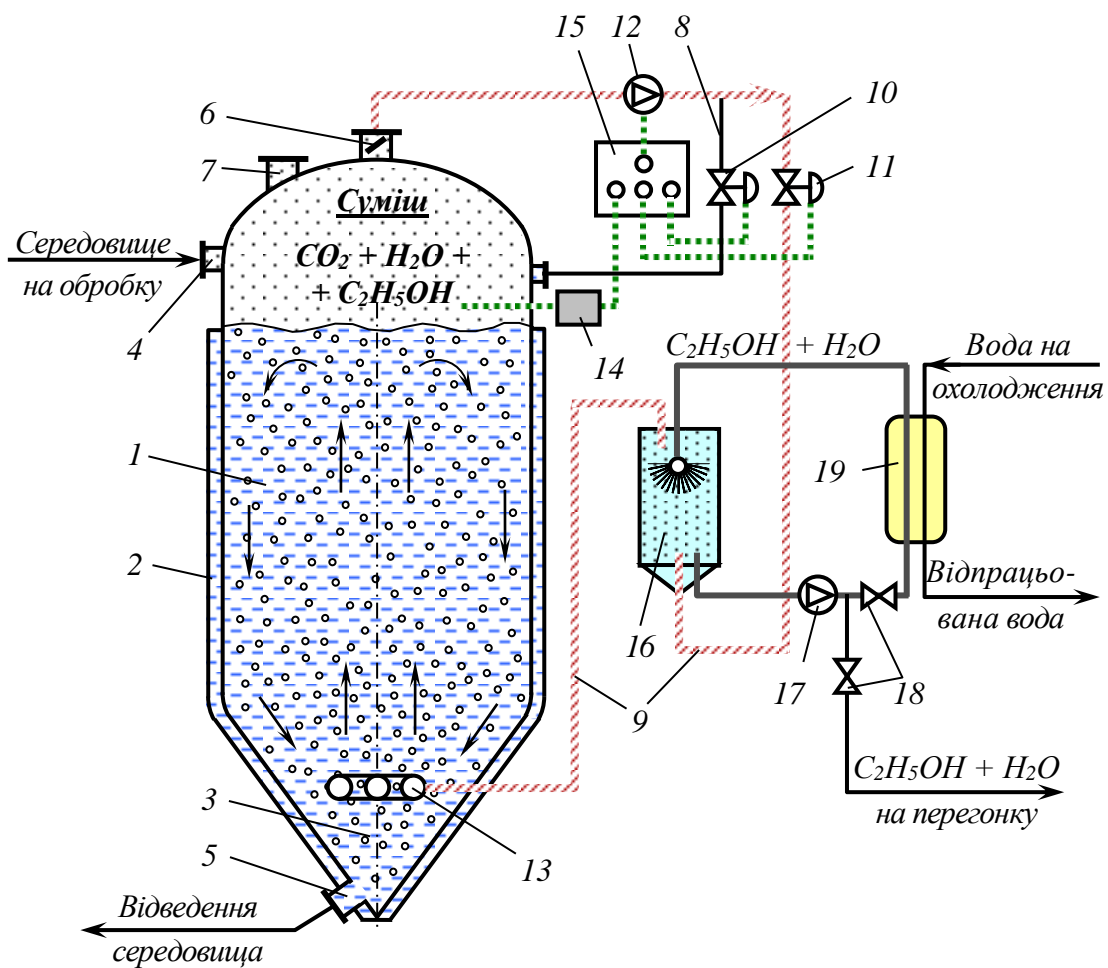


Рис. 1.3 Схема бродильного апарата

Формула винаходу: "Бродильний апарат, що складається з циліндричного корпусу, сорочки охолодження, конічного днища, патрубків підведення і відведення середовища, запобіжного клапана та клапана санітарної обробки, який відрізняється тим, що устаткований циркуляційним контуром по парогазовій фазі у складі трубопроводу з засувкою, який з'єднаний через патрубок з газовим середовищем циліндричного корпусу та циркуляційним контуром по парогазовій та парогазорідинній фазах, що обладнаний трубопроводами, засувкою, компресором, скруббером-конденсатором, барботером газової фази, що розміщений в рідинному середовищі циліндричного корпусу, та має датчик рівня піни, що з'єднаний з контролером, який управляє компресором і засувками парогазового контуру, причому скруббер-конденсатор містить додатковий контур у складі трубопроводів, насоса, запірної арматури і теплообмінника".

На рис. 1.3 показано схему бродильного апарата. Він складається з циліндричного корпусу 1, сорочки охолодження 2, конічного днища 3, патрубків підведення 4 і відведення 5 середовища, запобіжного клапана 6, клапана санітарної обробки 7, циркуляційного контуру по парогазовій фазі 8, циркуляційного контуру по парогазовій та парогазорідинній фазах 9 з трубопроводами, засувками 10 та 11, компресором 12, барботером газової фази 13, датчиком рівня піни 14, контролером 15 і скруббером-конденсатором 16 з додатковим контуром у складі трубопроводів, насоса 17, запірної арматури 18 і теплообмінника 19.

Бродильний апарат працює наступним чином. Через патрубок підведення середовища здійснюється заповнення об'ємів конічного днища і циліндричного корпусу. У процесі бродіння відбувається насичення середовища діоксидом вуглецю, зростає внутрішній тиск в газовому просторі циліндричного корпусу. Компресором парогазова суміш потрапляє при закритій засувці 10 і відкритій засувці 11 у скруббер-конденсатор, де здійснюється конденсація і відокремлення сконденсованої суміші води і спирту. А газова фаза  $\text{CO}_2$  подається в барботер і диспергується в рідинне середовище, утворюючи поверхню поділу фаз. За

рахунок масообміну між рідинною і дисперговою газовою фазами здійснюється насичення останньої пари спирту і води. Парогазові бульбашки виходять в об'єм газової фази апарата і цикл повторюється.

За умови утворення піни в апараті спрацьовує датчик рівня піни і контролер закриває засувку 11 та відкриває засувку 10. В результаті на кілька секунд компресор створює підвищений тиск в газовій фазі апарата, який і гасить піну. Після цього засувка 10 закривається, засувка 11 відкривається і парогазовий потік спрямовується в скруббер-конденсатор з повторенням попереднього циклу. Конденсація парової фази здійснюється за рахунок її взаємодії з сумішшю води і спирту, циркуляція якої забезпечується насосом з охолодженням в теплообміннику.

Безперервне вилучення спирту з середовища бродильного апарата приводить до стабілізації концентрації спирту на рівні 5...6 %, що забезпечує вказані переваги.

Після завершення циклу бродіння середовище відводиться з апарата через патрубків відведення середовища 5.

Запобіжний клапан та клапан санітарної обробки використовуються для технічної підготовки апарата до наступного циклу.

Технічний результат полягає в можливості інтенсифікації масообмінних процесів, стабілізації оптимальної для бродіння концентрації спирту в середовищі апарата на рівні 5...6 % та подовження процесу бродіння в часі.

Використання технологій зброджування зі стабілізацією осмотичного тиску визначає необхідність дотримання матеріальних балансів синтезу етилового спирту і виведення його з середовища. Це стосується як вакуумних технологій, так і запропонованої десорбції  $C_2H_5OH$  потоком диспергової газової фракції. Реалізація вакуумних технологій у всьому об'ємі бродильного апарату неможлива через гідростатичний тиск і у зв'язку з технічними складностями забезпечення умов міцності. Поєднання цих двох причин привело до ідеї використання систем з локальними вакуумними камерами.

Вибір на користь технологій докритичного бродіння має переваги в

напрямок зниження осмотичного тиску в культуральних середовищах, можливості реалізації приточної схеми з подовженням часу безперервного процесу і зменшення енерговитрат на перегонку бражки.

Вторинним ефектом за таких умов має бути підвищення продуктивності систем.

Другий важливий недолік процесів анаеробного бродіння пов'язаний з досягненням стану насичення рідинної фракції діоксидом вуглецю, що приводить до обмеження або навіть до припинення масопередачі по  $\text{CO}_2$  між дріжджовими клітинами та середовищем [14, 52, 68]. У відповідності до закону Генрі розчинність газів в рідинах лімітується параметрами температури і парціального тиску в газовій фазі. Прояв цих двох термодинамічних параметрів має місце за охолодження середовищ і відповідної конвективної циркуляції, яка доповнюється дисперговою газовою фазою, однак виснаження середовища на живлення і у зв'язку зі зростанням осмотичного тиску, явище насичення на  $\text{CO}_2$  стабілізується, що є другою причиною обмеження і припинення бродіння.

Ліквідацію цього недоліку запропоновано здійснювати за рахунок примусового переведення середовищ послідовно в режими їх десатурації і сатурації. Здійснення таких впливів можливо за рахунок змін тисків в газовій надрідинній фракції [82, 83, 95].

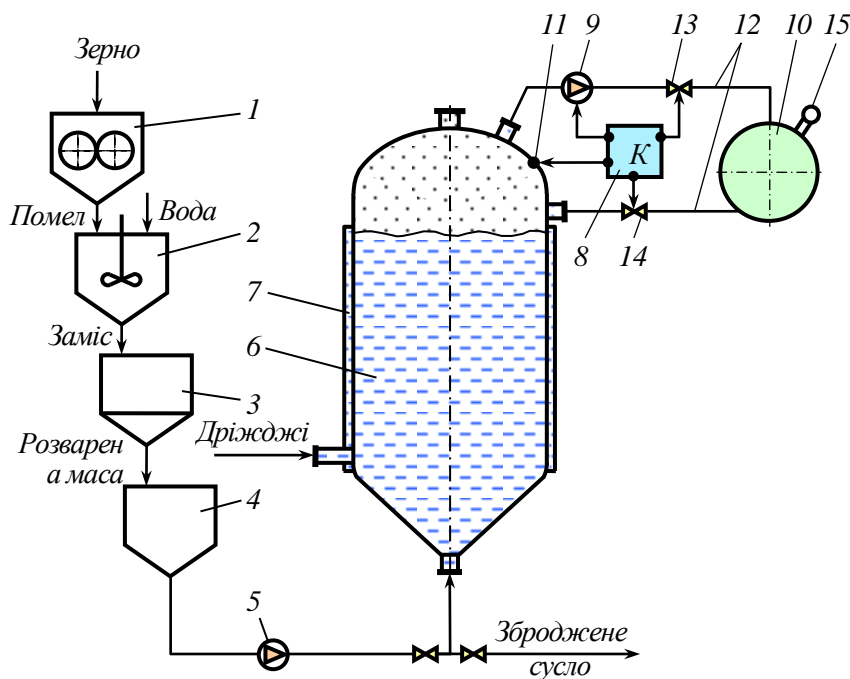
У відповідності до патенту України 124158 "Спосіб зброджування цукровмісних середовищ" [95] формула представлена наступним чином: "Спосіб зброджування цукровмісних середовищ, що включає підготовку розчинів цукру і внесення в розчин дріжджів-цукроміцетів, який відрізняється тим, що після завершення лаг-фази і повного насичення середовища діоксидом вуглецю тиски в об'ємі газової надрідинної фази  $\text{CO}_2$  примусово підтримують швидкоплинно змінними в межах від 0,13 до 0,10 МПа і знову до 0,13 МПа з паузами затримки на нижньому рівні на 5 хв. і на верхньому рівні на 15 хв."

За різкого і швидкоплинного зниження тиску середовище переходить до перенасиченого стану з активним імпульсним виділенням розчиненого  $\text{CO}_2$  у формі диспергової газової фази.

Відгуком системи на збільшення газотримувальної здатності буде генерування ударної хвилі і збільшення об'єму газорідного середовища та інтенсифікація масообмінних процесів, однак зменшення концентрації розчиненого газу не переходить мінімальну межу насичення.

Ця частина процесу з наступною витримкою у часі на 5 хв. відповідає режиму десатурації. Наступний етап підвищення тиску означає різкий перехід середовища до ненасиченого стану, перебування в якому означає перехід системи до режиму сатурації. Це означає зняття фізичної заборони на звільнення дріжджової клітини від ендогенно синтезованого  $\text{CO}_2$ . Час витримки системи в режимі сатурації визначається з врахуванням швидкості перебігу процесів бродіння. Очевидно, що він пов'язаний з перепадом тиску і законом зміни останнього.

Технічна реалізація системи зброджування суслу у виробництві етанолу, в



**Рис. 1.4** Схема системи для зброджування суслу у виробництві етанолу (патент України на корисну модель 124159)

якій перериваються режими перебування рідинної фракції в стані насичення на  $\text{CO}_2$ , пропонується у патенті України 124159 [83]. У формулі корисної моделі відмічається, що система "...відрізняється тим, що надрідинний газовий об'єм бродильного апарата герметично устатковано замкнутим контуром змінних

регульованих тисків у складі контролера, компресора, ресивера, датчика тиску,

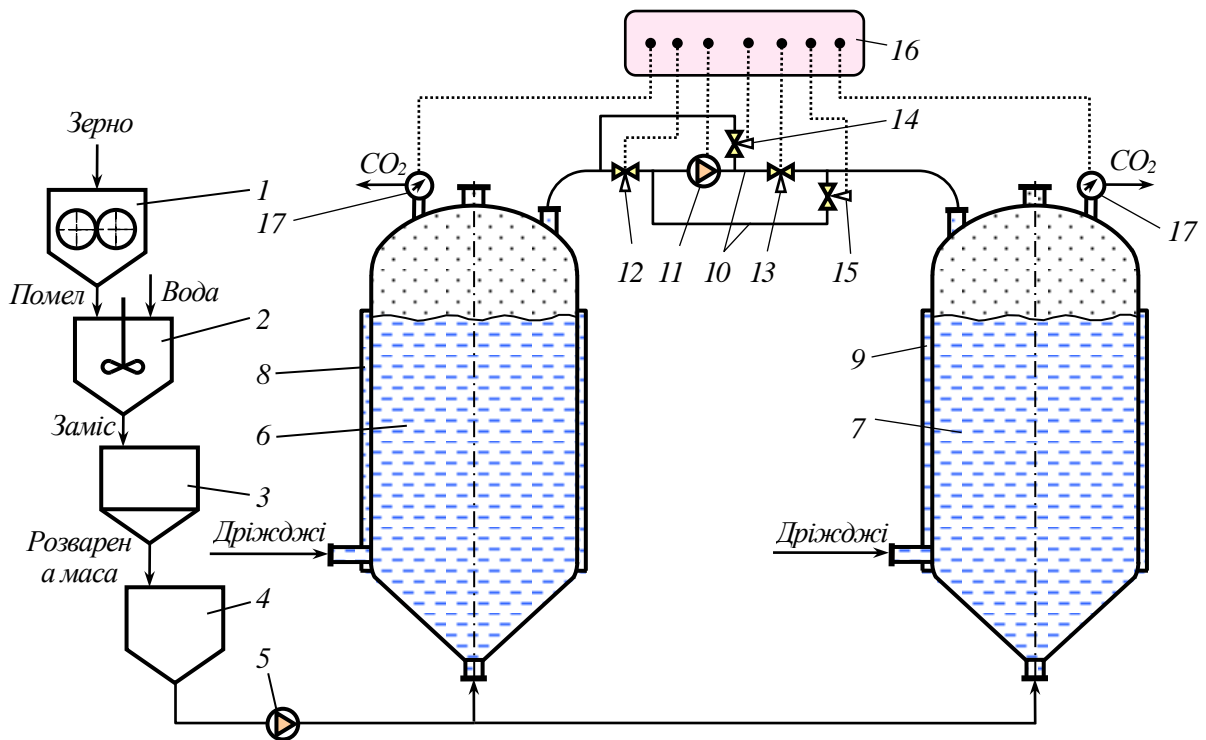
трубопроводів та запірної арматури". Схема системи відображена на рис. 1.4, а робота її відбувається наступним чином.

Перероблювана зернова маса подається на дробарку 1, з якої помел потрапляє у змішувач 2, де готується заміс з водою і ферментами. Приготований заміс передається в апарат 3 ферментативної обробки середовища, а потім в оцукрювач 4, з якого насосом 5 середовище надходить в бродильний апарат 6 з сорочкою термостабілізації 7. Також у бродильний апарат на складку подаються дріжджі.

Від початку бродіння утворюваний  $\text{CO}_2$  підвищує концентрацію в рідинній фазі середовища до стану насичення, показник якого залежить від тиску в надрідинному об'ємі апарата і від гідростатичного тиску. У зв'язку з впливом останнього в середовищі утворюється концентраційний по  $\text{CO}_2$  градієнт і розпочинається за досягнення стану насичення заповнення надрідинного об'єму діоксидом вуглецю за максимального тиску, який контролюється запобіжним клапаном 15 при відкритих клапанах 13 і 14 на трубопроводі 12. Досягнення максимального тиску газової фази означає наявність максимальних показників насичення середовища на  $\text{CO}_2$ , за яких настають обмеження процесів переходу його з клітин до середовища. За сигналом датчика тиску 11 і відповідною командою контролера 8 закривається клапан 14 і вмикається компресор 9, тиск в газовому об'ємі апарата знижується, а в ресивері 10 підвищується. Зниження тиску в надрідинному об'ємі супроводжується еквівалентним зниженням тиску у повному об'ємі рідинної фази, в результаті чого середовище переходить у перенасичений стан з активним виділенням  $\text{CO}_2$  у формі бульбашок диспергованої газової фази. При цьому середовище продовжує залишатися в перенасиченому стані. Після досягнення мінімального програмованого тиску в надрідинному об'ємі бродильного апарата за командою контролера вимикається компресор 9, закривається запірний клапан 13 і витримується короткочасна пауза щодо тисків. По її завершенню контролер видає команду на різке відкривання клапана 14 і газова фаза з ресивера швидкоплинно розповсюджується на весь

об'єм системи. зростання тиску над середовищем викликає колапс пінної фракції і створює аналог кавітації щодо диспергованої газової фази. Підвищений тиск переводить рідинну фазу середовища в ненасичений стан по  $\text{CO}_2$ , що активізує процес бродіння з відповідними наслідками. Надлишковий тиск  $\text{CO}_2$  в системі регулюється запобіжним клапаном 15. Після нового зростання тиску в системі цикл повторюється.

Наступний етап розвитку технічного забезпечення представлений патентом України 129124 [82]: "Система зброджування сусла у виробництві етанолу, що складається із дробарки зерна, змішувача помелу і води, апарата



**Рис. 1.5** Схема системи зброджування сусла у виробництві етанолу (патент України 129124)

термоферментативної обробки, оцукрювача і бродильних апаратів, яка відрізняється тим, що два спарені бродильні апарати з синхронізованими в часі циклами бродіння оснащені системою поєднання їх газових об'ємів у складі трубопроводів, газового компресора, засувки, контролера і датчиками тиску".

Схема системи наведена на рис. 1.5.

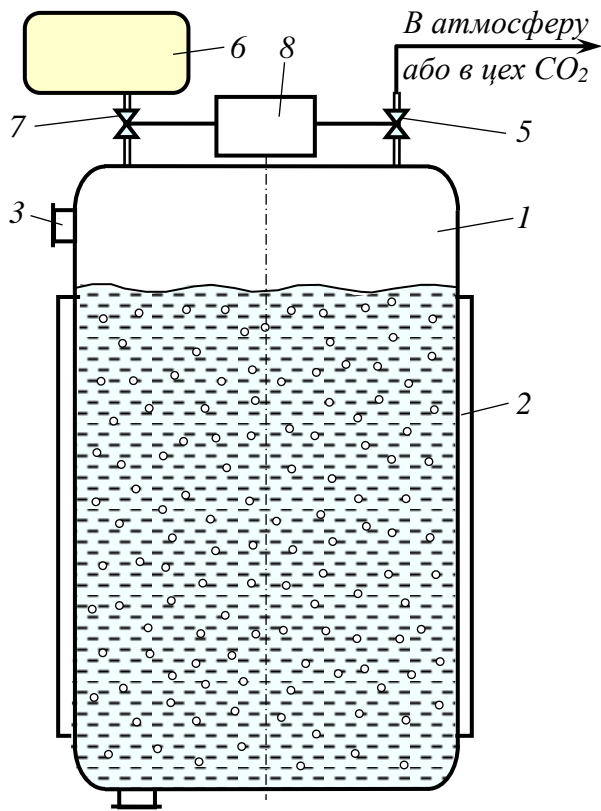
Працює система наступним чином. Перероблювана зернова маса подається на дробарку 1, з якої помел потрапляє у змішувач 2, де готується заміс з водою і ферментами. Приготований заміс передається в апарат 3 термоферментативної обробки, а потім в оцукрювач 4, з якого насосом 5 середовище надходить в бродильні апарати 6 і 7 з сорочками термостабілізації 8 і 9. Також у бродильні апарати на складку подаються дріжджі.

Від початку бродіння за закритих засувок 12, 13, 14 та 15 відбувається синтез діоксиду вуглецю і насичення рідинної фази з наступним утворенням диспергової газової фази, спливання якої завершується переходом в газові надрідинні об'єми і підвищенням тиску в останніх. За досягнення планових тисків включенням компресора 11 за закритих засувок 12 і 13 і відкритих засувок 14 і 15 починається перерозподіл тисків в газових об'ємах зі зростанням тиску в бродильному апараті 6 і зменшенням в апараті 7. Це приводить до підсилення режиму сатурації в апараті 6 і десатурації в бродильному апараті 7 з інтенсифікацією масообмінних процесів і до активації мікроорганізмів. Зміна напрямку потоку CO<sub>2</sub> при закритих засувках 14 і 15 та відкритих 12 і 13 забезпечує зниження тиску в апараті 6 і підвищенням в апараті 7, що змінює режими на десатурацією в першому і сатурацію в другому з аналогічними технологічними наслідками.

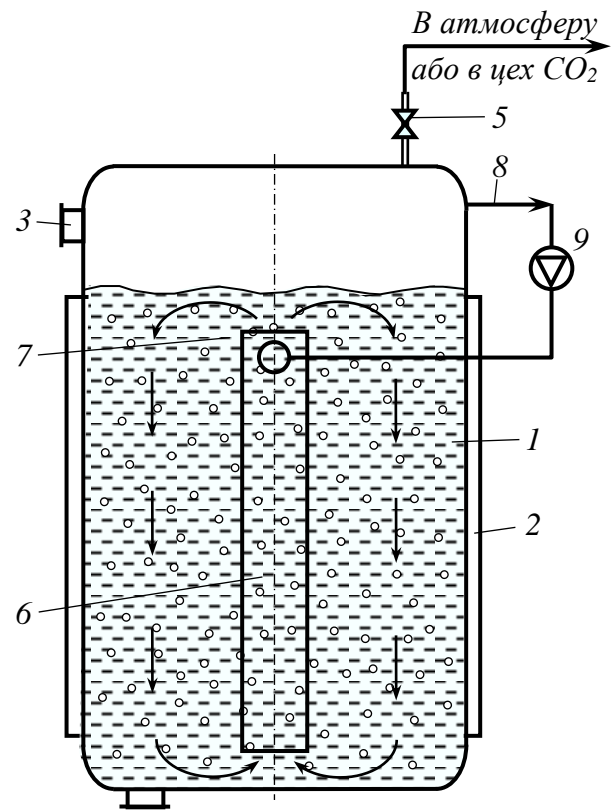
Керування системою забезпечується контролером 16 з перепуском газових потоків трубопроводами 10. Відстеження і граничне регулювання тисків здійснюється датчиками 17.

Ідея використання докритичних режимів бродіння відображена в патенті України 84645 [96]: "Спосіб зброджування цукровмісних середовищ, що включає підготовку розчинів цукру і внесення в розчин дріжджів-цукроміцетів, який відрізняється тим, що через шар середовища барботують і пропускають диспергований масив діоксиду вуглецю з масообміном і насиченням його паровими фазами води і спирту та у формі газової суміші спрямовується на конденсацію для відокремлення водно-спиртової суміші з рекуперативним поверненням діоксиду вуглецю в систему барботажу".

Патент України на корисну модель 47940 "Бродильний апарат" [31] створювався з метою інтенсифікації процесів бродіння на основі використання внутрішніх енергетичних потенціалів середовищ (рис. 1.6), однак за своєю



**Рис. 1.6 Бродильний апарат  
(патент України 47940)**

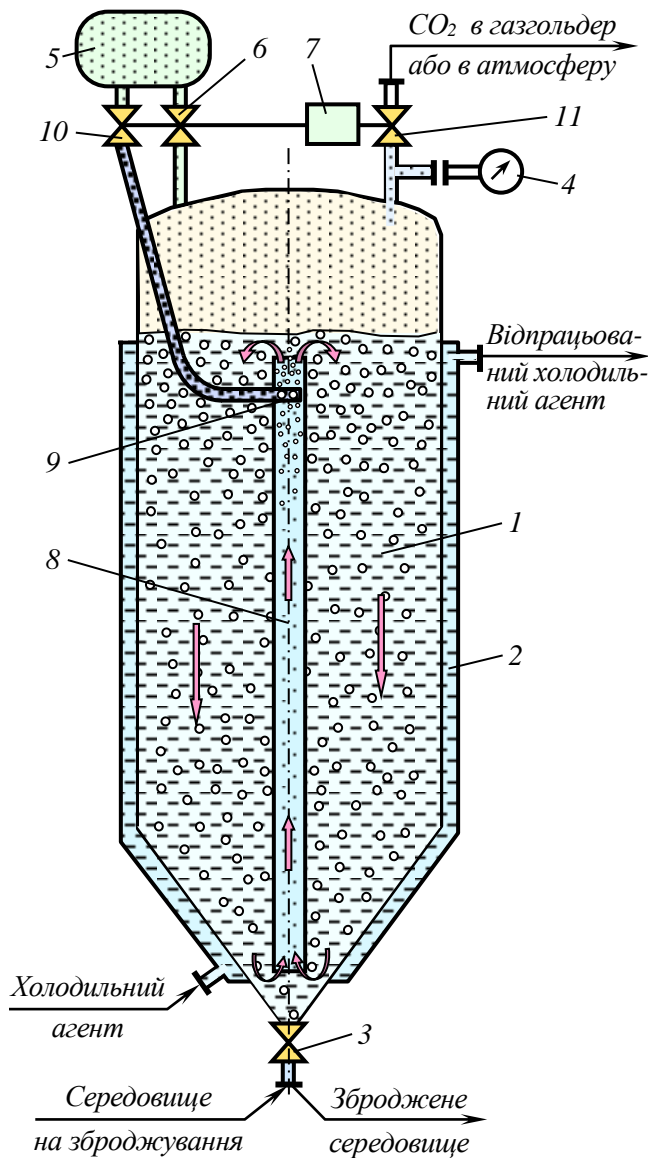


**Рис. 1.7 Бродильний апарат (патент  
України 47939)**

структурою і роботою апарат придатний для реалізації режимів десатурації і сатурації.

Пропозиції щодо бродильних апаратів за патентами України 47939 [30] і 75184 [32] стосуються задач створення детермінованих циркуляційних контурів та інтенсифікації масообмінних процесів. Їх схеми наведено відповідно на рис. 1.7 та 1.8.

Головна ідея цих пропозицій – можливість використання потенціалів, пов'язаних з присутністю нерівномірності насичення середовища по глибині у зв'язку з впливом гідростатичного тиску. Очевидно, що нижні глибинні шари середовища мають показник  $c_n$  більший і він відображається відповідним градієнтом. Це стосується різних форми і геометрії бродильних апаратів, але



**Рис. 1.8 Бродильний апарат (патент України 75184)**

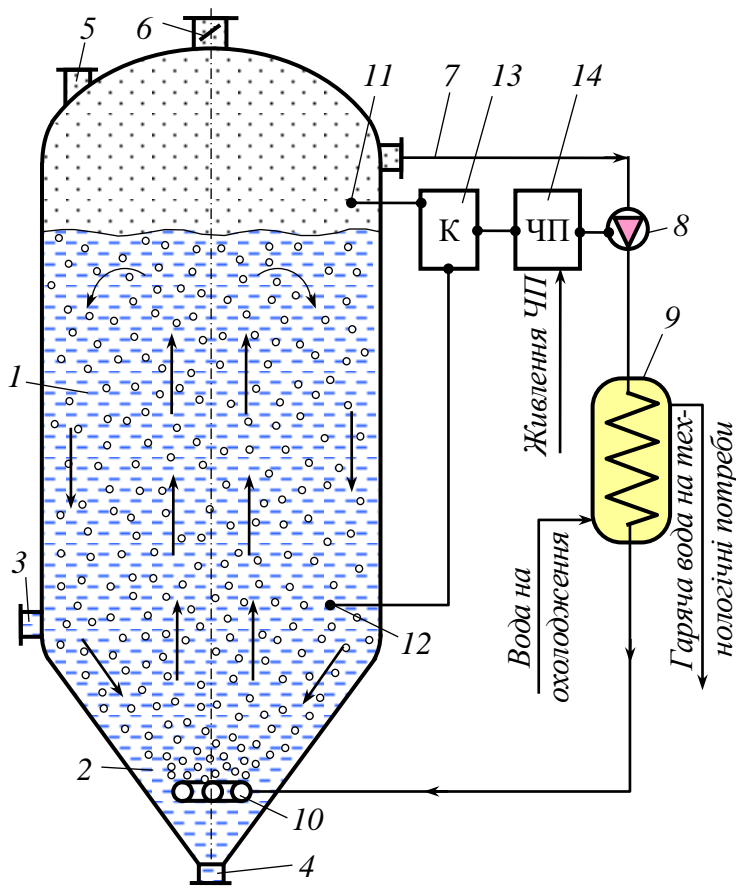
встановлення режиму циркуляції надалі останній підтримується за рахунок десорбції  $\text{CO}_2$  і утворення з нього диспергованої газової фази у висхідному потоці циркуляційного контуру у зв'язку зі зниженням гідростатичного тиску. Процес продовжується до завершення бродіння.

Розробка патенту України 87594 [34] пов'язана зі спробою потрійного впливу на систему (рис. 1.9). Формула патенту: "Бродильний апарат, що складається з циліндричного корпусу, конічного днища, технічного люка, патрубків підведення і відведення середовища, запобіжного клапана та клапана

однозначно слід прийти до висновку про те, що ефект залучення потенціалів за градієнтами насичення є новим і важливим кроком для вирішення задач інтенсифікації масообмінних процесів і бродіння взагалі [14, 52].

Стосовно рівнооб'ємних бродильних апаратів збільшеної висоти вказаний потенціал зростає і у відповідності для вказаних патентів він реалізується у формі детермінованих циркуляційних контурів.

При цьому важливо, що цей потенціал є само відновлюваним і таким, що потребує лише початкового енергетичного втручання у формі подавання в циркуляційну трубу діоксиду вуглецю на рівні барботажу. Після



**Рис. 1.9 Бродильний апарат (патент України 87594)**

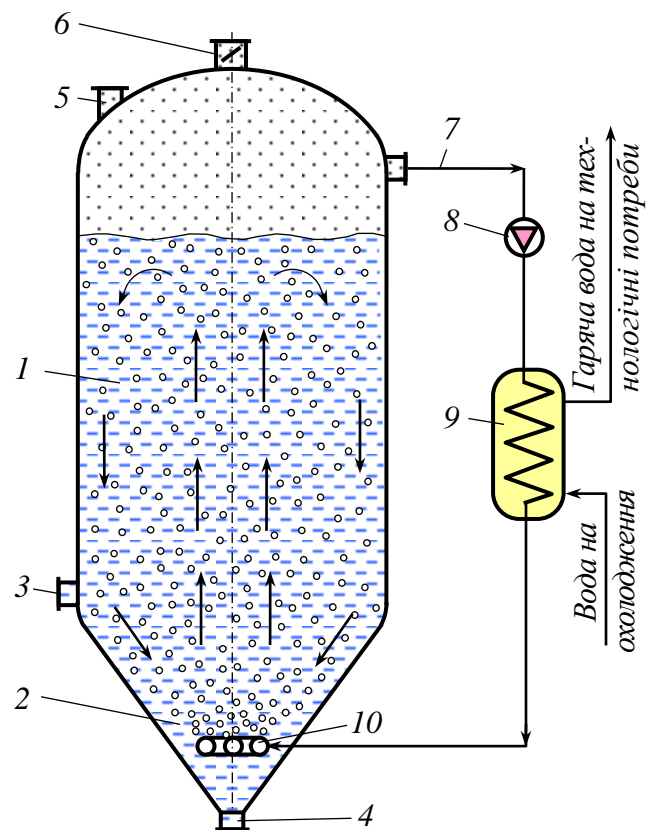
компресора.

Апарат працює наступним чином. Апарат працює наступним чином. Через патрубок 4 підведення середовища здійснюється заповнення об'ємів конічного днища 2 і циліндричного корпусу 1. У процесі бродіння відбувається насичення середовища діоксидом вуглецю, зростає внутрішній тиск в газовому просторі циліндричного корпусу. Стискання газової фази, яка трубопроводом 7 потрапляє у компресор 8, приводить до підвищення температури на виході з компресора, що забезпечує відведення теплового потенціалу в теплообміннику 9 проміжним теплоносієм (водою). Інтенсифікація масообміну та гомогенізація середовища і підвищення продуктивності апарата досягаються за рахунок створення пульсацій тиску в газовому та рідинному середовищах за допомогою зміни частоти обертання ротора двигуна компресора. Частота обертання ротора керується на основі вихідних даних датчиків 11 і 12 за програмою контролера

санітарної обробки, циркуляційного контуру у складі трубопроводу, компресора, теплообмінника, барботажного газорозподільника, з'єднаним з газовим простором та рідинним середовищем бродильного апарата, який відрізняється тим, що циркуляційний контур устатковано контуром управління тиском у складі датчиків тиску, об'єднаних з контролером і через нього з частотним перетворювачем струму живлення двигуна

та з використанням частотного перетворювача 14 струму. Збільшення частоти обертання ротора приводить до зменшення тиску у газовій фазі корпусу апарату і до збільшення диспергованої газової фази у рідинному середовищі. Це означає зміну тиску, яка програмується контуром управління, і приводить до активної інтенсифікації масообміну на поверхні поділу фаз, чим і досягається високий рівень гомогенізації середовища і, у свою чергу, підвищення продуктивності апарату. Високотемпературний потенціал проміжного теплоносія використовується на технологічні потреби, а в результаті розширення охолодженої газової фази в барботажному газорозподільнику 10 здійснюється охолодження середовища. Після завершення циклу бродіння середовище відводиться з апарату через патрубок 4. Технічний люк 3, запобіжний клапан 5 та клапан 6 санітарної обробки використовуються для технічної підготовки апарату до наступного циклу.

Повернувшись до зазначеного потрійного впливу, відмітимо наступне. Змінні тиски у системі означають можливість програмування режимів десатурації і сатурації рідинної фази, що може вважатися найважливішою перевагою. Другою перевагою є перехідні процеси щодо газотримувальної здатності з високою інтенсивністю масообмінних процесів. Третя перевага стосується термостабілізації культурального середовища з використанням потенціалу теплоти бродіння. Одночасно з перевагами



**Рис. 1.10** Бродильний апарат (патент України 80311)

такої системи програмується недолік, пов'язаний з протидією конвективної циркуляції і складової циркуляції, що належить диспергованій газовій фазі.

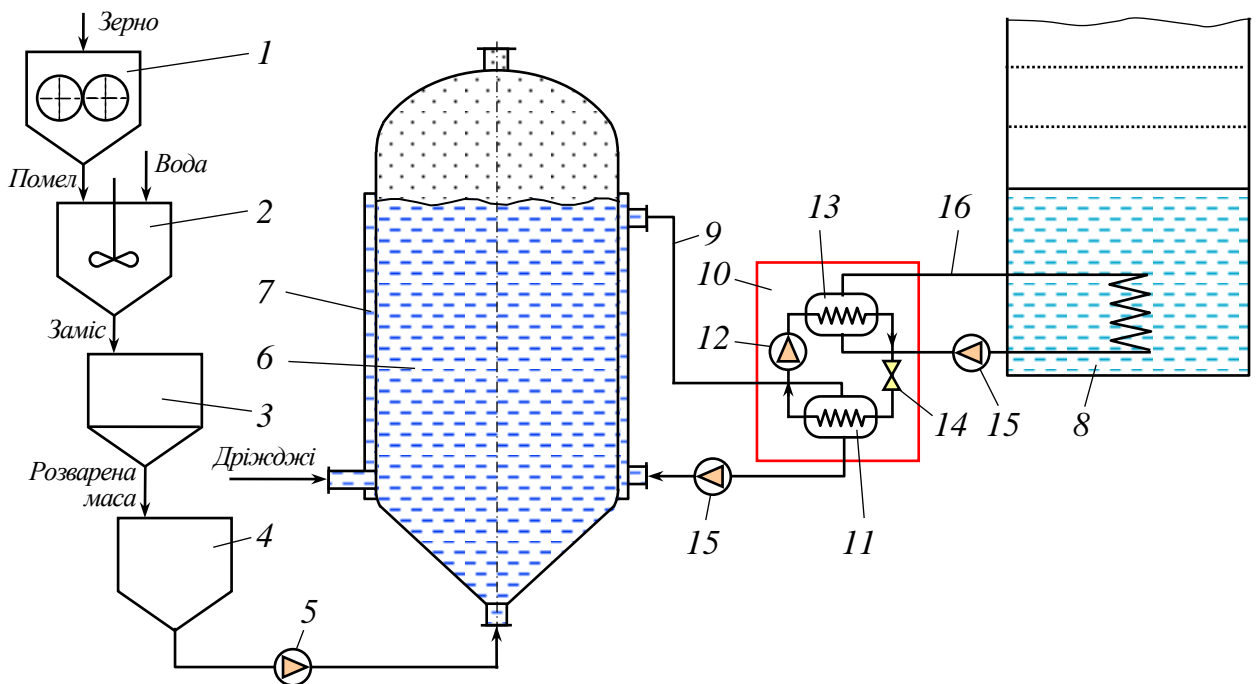
Завданням термостабілізації зброджуваних середовищ стосується патенту 80311 [33] (рис. 1.10), формула якого зводиться до наступного: "Бродильний апарат, що містить циліндричний корпус, конічне днище, технічний люк, патрубок підведення і відведення середовища, запобіжний клапан та клапан санітарної обробки, який відрізняється тим, що оснащений циркуляційним контуром у складі трубопроводу, компресора, теплообмінника, барботажного газорозподільника, з'єднаного з газовим простором та рідинним середовищем бродильного апарата. Апарат працює наступним чином. Через патрубок 4 підведення середовища здійснюється заповнення об'ємів конічного днища 2 і циліндричного корпусу 1. У процесі бродіння відбувається насичення середовища діоксидом вуглецю, зростає внутрішній тиск в газовому просторі циліндричного корпусу. Стискання газової фази, яка трубопроводом 7 потрапляє у компресор 8, приводить до підвищення температури на виході з компресора 8, що забезпечує відведення теплового потенціалу в теплообміннику 9 проміжним теплоносієм (водою).

Високотемпературний потенціал проміжного теплоносія використовується на технологічні потреби, а в результаті розширення охолодженої газової фази в барботажному газорозподільнику 10 здійснюється охолодження середовища. Введення стиснутої газової фази в середовище забезпечує активне перемішування його та інтенсифікує технологічний процес.

Після завершення циклу бродіння середовище відводиться з апарату через патрубок відведення середовища 4.

Технічний люк 3, запобіжний клапан 5 та клапан санітарної обробки 6 використовуються для технічної підготовки апарата до наступного циклу.

Два останніх патенти призначалися для використання теплових потоків, синтезованих в процесі бродіння в загальній постановці. Проте в патенті 124096 [80] це завдання вирішується з конкретною пропозицією щодо забезпечення процесу перегонки (рис. 1.11).



**Рис. 1.11** Схема системи збродження і перегонки суслу у виробництві етанолу (патент України № 124096)

Система збродження і перегонки суслу у виробництві етанолу складається із дробарки 1 зерна, змішувача 2 помелу і води, апарата 3 термоферментативної обробки, оцукрювача 4, насоса 5, бродильного апарата 6 з сорочкою охолодження 7, які виходами з'єднані між собою, брагоперегонної колони 8, контуру 9 охолодження бродильного апарата, теплового насоса 10 у складі випарника 11, компресора 12, конденсатора 13, регулювального вентиля 14 та насосів 15, контуру 16 нагрівання брагоперегонної колони.

Працює запропонована система наступним чином. Перероблювана зернова маса подається на дробарку, з якої помел потрапляє у змішувач, де готується заміс з водою і ферментами. Останній передається в оцукрювач, з якого після оцукрювання потрапляє в бродильний апарат. Теплота збродження відводиться від середовища за рахунок сорочки охолодження, стабілізуючи температуру на номінальному значенні. Технічне забезпечення цього процесу передбачає охолодження робочого агента контуру 9 у випарнику 11 теплового насоса.

Замкнутий контур 9 дозволяє створити циклічний процес, в якому у відповідності до 1-го і 2-го законів термодинаміки присутні процеси нагрівання і

охолодження з температурно-тепловою циркуляцією, підсиленою насосом 15. За вказаних умов замкнений контур ліквідує втрати робочого агента, роль якого може виконувати вода. Окрім того нівелюється термодинамічний недолік відкритих систем теплообміну, пов'язаний зі збільшенням внутрішніх енергетичних втрат через кінцеву різницю температур теплоносіїв і досягається можливість регулювання перепадів температур у випарнику як рушійного фактора теплопередачі. Утворювана у випарнику парова фаза енергоносія теплового насоса стискається компресором 12 з підвищенням його температури до 105...110 °C і передається в конденсатор 13, де конденсується з передаванням теплового потоку в контур нагрівання брагоперегонної колони 16. Сконденсований теплоносій теплового насоса в регулювальному вентилі трансформується зі зниженням тиску і температури та повертається до випарника з наступними перетвореннями в циклі. Контур 16 нагрівання середовища брагоперегонної колони забезпечує утворення в ній паро спиртової суміші і роботу колони в режимі перегонки.

### **1.3 Особливості гідродинаміки газорідних середовищ**

Відмінності технологій аеробного і анаеробного бродіння з точки зору їх гідродинамічних характеристик визначаються природою їх утворення і співвідношеннями об'ємів рідинних і газових фаз. В аеробних умовах синтезу біомаси дріжджів-цукроміцетів з високою швидкістю споживання розчиненого кисню єдиною можливістю його реалізації є безперервна аерація [27, 38, 59, 76, 78, 104]. Стиснуте повітря диспергується в рідинній фазі за рахунок барботажних газорозподільних систем, або за використання механічних дезінтеграторів газових потоків [77]. У більшості випадків такі системи є однорівневими і зануреними на якомога більшу глибину для можливості створення максимальної газоутримувальної здатності і ефективності процесів масопередачі.

Спливання диспергованої газової фази у зв'язку з гідростатичним тиском супроводжується її розширенням і висотною нерівномірністю, що є одною з

причин утворення стохастичних циркуляційних контурів. Останні відіграють певні рівні впливів на гідродинаміку і масоперенесення, однак значно більші впливи пов'язані з початковим рівнем рівномірності вхідного газового потоку по перерізу бродильного апарата [38, 74]. В останньому випадку створюються активні циркуляційні контури з швидкістю рідинної фази в них до 0,5...0,7 м/с [38, 86], в яких відбувається активне видалення диспергованої газової фази на шкоду ефективності розчинення кисню. Обмеження цього недоліку досягається використанням повітроводів постійного тиску за рахунок їх спеціальної геометрії [90].

На принципову оцінку заслуговують пропозиції щодо методів оцінки аераційних систем та інтенсивності аерації. Більшість технологів схиляється до методики, що стосується об'ємів газової фази, яка пропускається через рідинну в м<sup>3</sup> на один м<sup>3</sup> рідинної фази за одиницю часу. Однак такий підхід ніяк не враховує особливості геометрії бродильного апарата, що привело до пропозиції оцінювання інтенсивності аерації, використовуючи фізичне поняття приведеної швидкості газової фази [38, 78, 86]. Остання являє собою відношення газового потоку в м<sup>3</sup>/с до площі поперечного перерізу апарата в м<sup>2</sup>. Тоді приведена швидкість має розмірність м/с і враховує не лише співвідношення геометрії, а і енергетичні витрати на стискання газової фази в рамках заданого газового потоку.

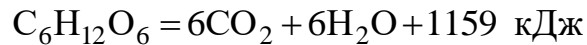
Обмежена розчинність кисню пов'язана з сукупністю фізичних властивостей кисню і води, що відображується законом Генрі, за яким концентрація O<sub>2</sub> c<sub>н</sub> дорівнює:

$$c_n = kP, \text{ кг/м}^3,$$

де k – константа Генрі, кг/(м<sup>3</sup>·Па); P – парціальний тиск кисню в повітрі, Па.

За відсутності споживача розчиненого азоту N<sub>2</sub> середовище насичене на цей газ, однак в умовах активного перемішування і у зв'язку з гідростатичним тиском масообмін між ним і рідинною фракцією відбувається. Окрім того в розчиненому стані присутній діоксид вуглецю, хоча він активно виноситься з середовища повітряною фазою.

Активне тепловиділення в процесі синтезу біомаси відповідає умові:



і нейтралізується системами охолодження.

Відведення достатньо значного потенціалу теплової енергії супроводжується створенням конвективного контуру перемішування, однак потенціал аеромеханічного перемішування в таких випадках є переважним.

На відміну від аеробних процесів створення газової фази в анаеробних умовах відбувається в самопливних процесах ендогенного синтезу  $CO_2$  в результаті масопередачі від дріжджових клітин на молекулярному рівні з наступним створенням диспергованої газової фракції. У цьому випадку синтез диспергованої газової фракції здійснюється у повному об'ємі на відміну від локальних зон в попередньому випадку, а швидкість та інтенсивність її утворення співрозмірна з динамікою бродіння. Остання обмежується параметрами середовища, зростаючими осмотичними тисками і переходом середовища до стану насичення. Присутність синтезу  $CO_2$  у всьому об'ємі призводить до значної нерівномірності газової фракції по висоті апарата і до перерозподілу енергетичного потенціалу, пов'язаного з газоутримувальною здатністю.

Гідродинамічний потенціал газорідного середовища є продовженням перетворень потенціалу хімічної енергії в потенціали теплової енергії, який у свою чергу приводить до механічної енергії конвективного перемішування, потенціальної енергії диспергованої газової фракції в проявах Архімедових сил.

Насиченість рідинної фракції на  $CO_2$  у зв'язку з гідростатичними тисками створює концентраційний градієнт, прояви яких дозволяють організувати імпульсні енергетичні впливи.

Гідродинаміка газорідних систем традиційно користується значною увагою дослідників у зв'язку з їх розповсюдженістю в хімічних, мікробіологічних, фармацевтичних технологіях, окремих галузях харчової промисловості, технологіях очищення стічних вод тощо [26, 38, 63, 69, 76, 86, 93, 103].

Особливий статус стосовно них отримали принципи оптимізації масообмінних процесів на основі метода дискретно-імпульсного введення енергії [43, 45]. При цьому метод стосується як введення в середовище зовнішніх енергетичних потенціалів, так і використання внутрішніх енергетичних накопичень за рахунок виведення їх із станів термодинамічної рівноваги.

Основна ідея дискретно-імпульсних технологій (ДІТ) зводиться до створення умов в рідинних середовищах, які швидкоплинно переводяться до режимів генерування в них парової фази. В дослідженні [74] ця ідея поширена на середовища з розчиною газовою фазою. Порушення стану термодинамічної рівноваги таких систем у бік зниження тиску також імпульсно отримує статус газорідного з відповідним енергетичним проявом. Від цього моменту середовище отримує нові властивості, які надалі можуть вважатися квазіпружними. Пружні властивості йому надає диспергована газова фаза, що привело до ідеї його математичної формалізації на рівні пружної системи [47, 52, 55, 59, 74].

Перехід до останніх понять дозволив реалізувати щодо них положення теорії коливачь [74]. У відповідності до неї газорідне середовище розглядається у формі розподіленої маси, яка на основі принципу Релея приводиться до одномасової системи під дією зовнішнього розподіленого тиску в надрідинному середовищі. Зміни останнього виступають в ролі факторів збурення, відгуком системи на які є зміни газотримувальної здатності та загального об'єму газорідного середовища. Останнє дозволяє здійснити перехід до поняття абсолютної деформації та до оцінки жорсткості системи, яка визначається відношенням силової дії до величини деформації [59, 65]. Наявність таких параметрів в припущенні про умови ізотермічного або адіабатного процесів стискання-розширення забезпечує перехід до розрахункових еквівалентних систем у формі диференціальних рівнянь другого порядку. Їх аналіз і розв'язання дозволяють одержати оцінку деформацій, швидкостей і прискорень, напружень і частоти власних коливачь системи.

Важливо, що останнє стосується можливості наближення таких пружних систем до резонансу та інтенсифікації таким чином процесів масопередачі.

#### 1.4 Висновки по розділу 1

1. Анаеробні процеси зброджування цукровмісних середовищ супроводжуються накопиченням біомаси мікроорганізмів, які в інтересах спиртової, виноробної та пивоварної галузей по завершенню процесів вилучаються з відповідними матеріальними і енергетичними втратами. Обмеження останніх стосується можливостей повторного їх використання або утилізації певного спрямування.

2. Трансформації матеріальних потоків живлення з дезінтеграцією молекул цукрів і синтезом етилового спирту та діоксиду вуглецю приводять до зростання осмотичних тисків. Причиною останніх є менші молекулярні маси спирту і діоксиду вуглецю у порівнянні з молекулярними масами цукрів.

3. Обмежена розчинність діоксиду вуглецю приводить до зменшення осмотичного тиску за цією складовою, однак досягнення стану насичення рідинної фази по  $\text{CO}_2$  створює опір масопередачі на міжфазній поверхні дріжджі – середовище. Подвійний вплив розчиненого вуглецю може досягатися змінами тисків в середовищі з переведенням останніх в режими десатурації і сатурації.

4. Присутність диспергованої газової фази в середовищі анаеробного бродіння визначається динамікою синтезу  $\text{CO}_2$ , фізико-хімічними параметрами рідинної фази і газу та гідродинамічним станом газорідинної системи.

5. Гідродинамічний стан газорідинної системи визначається двома взаємопов'язаними параметрами газоутримувальної здатності і відносної швидкості спливання диспергованої газової фази. В режимах усталених процесів відносна швидкість стабілізується і залежить від розмірів бульбашок, в'язкості і поверхневого натягу. Газоутримувальна здатність газорідинних систем залежить від геометрії (висоти шару) і зі збільшенням висоти зростає.

6. Біологічна теплота бродіння та її організоване відведення приводить до конвективного перемішування середовища, яке підсилюється за рахунок

висхідних потоків диспергованої газової фази, утворюючи циркуляційні контури.

7. Вхідний потік хімічної енергії трансформується в результаті бродіння в теплову, потенціальну енергії і кінетичну енергію циркуляційних контурів. При цьому потенціальна енергія представлена в позиціях набухлого шару газорідинного середовища і тиску в газовій фазі. Між кількостями зброджених цукрів і синтезованих спирту і  $\text{CO}_2$  існує матеріальних баланс, який створює передумови для контролю перебігу бродіння.

8. Зміни тиску в газовій фазі і Архімедові сили в дії на дисперговану газову фазу виступають в ролі силових факторів впливу.

Відмічені у висновках особливості оцінок їх якісних і кількісних параметрів характеризуються відсутністю їх повної завершеності, що дає можливість сформулювати наступні задачі дослідження.

## РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Загальні положення

Об'єктами досліджень було обрано культуральні середовища анаеробного бродіння з аналізом фізико-хімічних параметрів, гідродинаміки, особливостей масообмінних процесів і оцінками динаміки термодинамічних параметрів. Оскільки завданням анаеробного зброджування цукровмісних середовищ є синтез етилового спирту і за межами технологічного завдання утворення діоксиду вуглецю, то виникала необхідність поглибленого визначення впливів названих компонентів в самопливних процесах на їх перебіг. При цьому відомо, що певні ускладнення і обмеження в загальній динаміці бродіння мають прояв за концентрацій спирту 6...8 % об'ємних. Разом з тим на впливи розчиненого діоксиду вуглецю в теоретичних і практичних матеріалах увага майже не звертається.

За умови загальної уявної оцінки простоти перебігу процесу бродіння варто відмітити її недосконалість. На підтвердження останнього твердження наведемо перелік процесів цього явища.

Першому процесу відповідає масообмін, завдяки якому молекули цукру через зовнішню і цитоплазматичні оболонки потрапляють в дріжджові клітини.

Другим процесом можна вважати деструкцію глюкози і ендогенний синтез  $C_2H_5OH$  і  $CO_2$ , що супроводжується відповідними енергетичними трансформаціями і зустрічними вхідному матеріальному потоку потоками синтезованих речовин. Особливості цього процесу визначаються тим, що розчинність спирту у водному середовищі не обмежується, тоді як розчинність діоксиду вуглецю регламентована тиском і температурою середовища у відповідності до закону Гука. Таким чином масообмін на межі поділу фракцій є черговим процесом, а наступний процес стосується утворення диспергованої газової фази синтезу газотримувальної здатності.

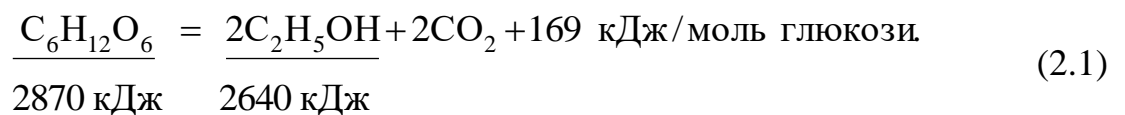
Присутність останньої в сукупності з конвективним перемішуванням в результаті тепловідведення і охолодження приводять до утворення

циркуляційних контурів, які характеризуються динамікою впливів гідростатичних тисків в опускних і висхідних потоках названих контурів. У свою чергу зміна тисків приводить газорідне середовище до режимів десатурації і сатурації в послідовних перебігах, позитивом яких очікується обмеження опорів масопередачі по  $\text{CO}_2$  від дріжджових клітин до середовища. Останнє є важливою складовою всієї сукупності процесів.

У зв'язку з викладеним теоретична частина досліджень стосувалася динаміки змін осмотичних тисків розчинів цукрів, етилового спирту і діоксиду вуглецю, взаємозв'язків матеріальних потоків під час їх трансформацій. На основі матеріальних балансів розроблено математичну формалізацію, яка стосується можливості відслідковувати динаміку бродіння і накопичування спирту в герметизованій системі на основі тиску в газовій надрідинній фазі.

Феноменологічний науковий аналіз привів до переліку енергетичних потенціалів, які супроводжують процеси бродіння. До них відносяться хімічна енергія цукрів як джерела живлення і синтезованого спирту, енергія розчиненого діоксиду вуглецю, у тому числі з потенціалом, що відповідає висотному градієнту насичення середовища на  $\text{CO}_2$ , потенціал утворення міжфазної поверхні, потенціальна енергія набухлого шару середовища, кінетична енергія циркуляційних контурів.

З числа названих відомими і визначуваними потенціалами хімічної енергії цукрів, спирту і теплової енергії, які знаходяться у взаємозв'язку матеріального і енергетичного балансів:



Небалансу останнього запису відповідає енергія хімічних перетворень АТФ→АДФ з потенціалом  $2 \cdot 30,5 = 61$  кДж, що використовується мікроорганізмами.

Потенціал розчиненого діоксиду вуглецю визначається на основі закону Генрі, а потенціал утворення міжфазної поверхні – через значення коефіцієнта поверхневого натягу і поверхні масопередачі (на основі газоутримувальної

здатності).

Визначення потенціальної енергії набухлого газорідного шару досягається через величину газотримувальної здатності рівно як і рушійний фактор газової фракції в рідинному середовищі через закономірність закону Архімеда, а потенціал газової фази в надрідинному об'ємі – через значення тиску.

Змінні детерміновані тиски в газовій фракції визначені як джерело впливів на газотримувальну здатність, інтенсивність масообмінних процесів, рушійний фактор циркуляційних контурів, чергування режимів десатурації і сатурації, мінімізацію опору масопередачі по  $\text{CO}_2$  і на осмотичні тиски по складовій розчиненого діоксиду вуглецю.

Вирішення завдання підвищення продуктивності бродильних апаратів запропоновано за рахунок до критичної стабілізації концентрації і осмотичного тиску розчиненого спирту.

Теоретичні розробки, представлені в оглядовому розділі та розділах 3-5, привели до висновків про важливість впливів на середовища у формі регульованих тисків, активної організованої циркуляції по всій висоті середовища, обмеження концентрацій розчиненого  $\text{CO}_2$  з виведенням середовищ на показник нижчий, ніж у стані насичення.

## **2.2 Експериментальна перевірка гіпотези щодо закритичного бродіння**

Теоретична база закритичного бродіння ґрунтується на основі матеріального балансу (рівняння (2.1)). На цій основі визначаються взаємозв'язки між тисками в газовій фазі герметизованого середовища і концентраціями спирту в рідинній фазі.

Загальний об'єм модельного бродильного апарата складав 1020 мл, об'єм рідинної фракції – 500, і газової – 520 мл. Початкова концентрація етилового спирту становила 12 % об., а дріжджова розводка виготовлялася на основі

рідинної фракції середовища. модельний апарат устатковано манометром і виконано з можливістю герметизації, а динаміка зміни тиску відслідковувалася візуально з початковим значенням парціального тиску рівним нулю.

Теоретична база виконання досліджень обґрунтована наступним.

Синтез діоксиду вуглецю супроводжувався двома етапами. На першому відбувалося насичення середовища без зміни загального тиску в системі, а на другому етапі мало місце створення диспергованої газової фази, яка поступово переходила в надрідинний об'єм.

Сумарна маса  $\text{CO}_2$  на другому етапі визначається залежністю:

$$m_{\text{сум}} = m_{\text{CO}_2} + m'_{\text{CO}_2} = \frac{PV_{\Gamma}}{RT} + kP_{\Pi} V_p, \quad (2.2)$$

де  $m_{\text{CO}_2}$  і  $m'_{\text{CO}_2}$  – відповідно маси  $\text{CO}_2$  в газовій та рідинній фазах, кг;  $P$  – тиск в газовій фазі, Па;  $V_{\Gamma}$  – об'єм газової фази,  $\text{м}^3$ ;  $R$  – універсальна газова стала, Дж/(кг·К);  $T$  – абсолютна температура середовища, К;  $k$  – константа Генрі, кг/( $\text{м}^3 \cdot \text{Па}$ );  $P_{\Pi}$  – парціальний тиск  $\text{CO}_2$ , Па;  $V_p$  – об'єм рідинної фази,  $\text{м}^3$ .

Константа Генрі відображує фізико-хімічні параметри рідинної і газової фаз і входить у рівняння, що відповідає закону Генрі:

$$c_{\text{H}} = kP_{\Pi}, \quad (2.3)$$

де  $c_{\text{H}}$  – насичення рідинної фази на  $\text{CO}_2$ , що відповідає парціальному тиску  $P_{\Pi}$ , кг/ $\text{м}^3$ .

За нехтування впливом гідростатичного тиску і з врахуванням однорідності газової фази приймаємо  $P = P_{\Pi}$ . Тоді:

$$m_{\text{сум}} = P \left( \frac{V_{\Gamma}}{RT} + kV_p \right), \quad (2.4)$$

або звідси витікає, що саме значення тиску в газовій фазі відображує зміни маси синтезованого  $\text{CO}_2$  у формі:

$$P = \frac{m_{\text{сум}}}{\frac{V_{\Gamma}}{RT} + kV_p}. \quad (2.5)$$

За наявності даних щодо тиску виконується перерахунок на масу синтезованого спирту:

$$m_{C_2H_5OH} = m_{\text{сум}} \frac{M_{C_2H_5OH}}{M_{CO_2}}, \quad (2.6)$$

де  $M_{C_2H_5OH}$  і  $M_{CO_2}$  – відповідно молекулярні маси спирту і діоксиду вуглецю.

Оскільки метою дослідження було додаткове накопичення 2 % об. етилового спирту в кількості 10 мл (8 г), то кількість доданого цукру становила:

$$m_{\text{цук}} = m_{C_2H_5OH} \frac{180}{2.46} = 15,7 \text{ г.} \quad (2.7)$$

На основі формул (2.5) і (2.6) записуємо:

$$m_{C_2H_5OH} = P \left( \frac{V_r}{RT} + kV_p \right) \frac{M_{C_2H_5OH}}{M_{CO_2}}. \quad (2.8)$$

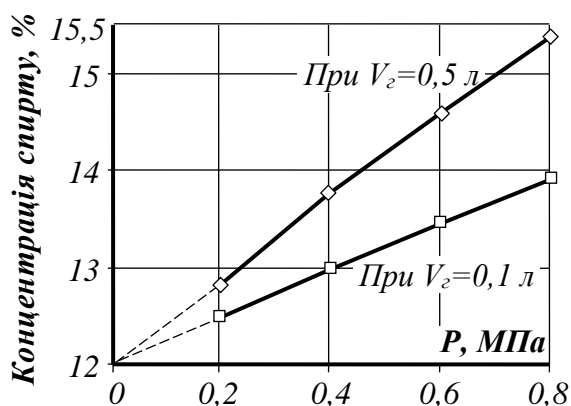
Результати теоретичних розрахунків з визначенням концентрації спирту в рідинній фазі узагальнені графічною залежністю на рис. 2.1 для випадків з  $V_r = 0,5$  і  $0,1$  л. Аналітична інтерпретація залежностей  $c_{C_2H_5OH} = c_{C_2H_5OH}(P)$  має форму для випадку з  $V_r = 0,5$  л:

$$c_{C_2H_5OH} = 2,883P + 12,8, \text{ \% об.}$$

і для випадку з  $V_r = 0,1$  л:

$$c_{C_2H_5OH} = 1,7875P + 12,47, \text{ \% об.}$$

Графічні і аналітичні залежності вказують на суттєвий вплив об'єму газової фази як частки загального об'єму, збільшення якого обмежує в ній тиски за інших рівних умов.



**Рис. 2.1** Графік залежності між концентрацією спирту в середовищі і тиском в газовій фазі

Вибір співвідношень об'ємів газової і рідинної фаз не був спрямований на геометричне моделювання промислових апаратів, а стосувався можливості перевірки запропонованої математичної формалізації. Окрім того порівняння двох випадків приводить до логічного висновку: обмеження об'єму газової

фази супроводжується зростанням тиску в системі.

В досліді за вказаних умов максимальний тиск газової фази склав 0,42 МПа, що відповідає концентрації спирту в рідинній фазі  $c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 14,01 \%$  об.

Співставлення даних з випадком, коли  $V_r = 0,1$  л показує значно швидше наростання тиску в системі, у тому числі і за абсолютними значеннями. Це означає одночасно збільшення осмотичного тиску в середовищі за складовою  $\text{CO}_2$  і зростання опору масопередачі в умовах його ендogenous синтезу. Останній висновок трансформується в рекомендацію щодо доцільності обмеження тисків в газових фазах бродильних апаратів. Граничне значення такого обмеження скоріше за все стосується атмосферного тиску, однак в промисловому апараті до нього додається гідростатичний тиск.

Процеси спиртового анаеробного бродіння зорієнтовані на результат, який формується як максимальне накопичення  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  без практичного інтересу щодо  $\text{CO}_2$ . Оскільки ці дві складові нероздільні в ендogenous синтезу, то присутність  $\text{CO}_2$  в середовищі неминуча, хоча вона і обмежується у відповідності до закону Генрі.

Ендogenous процеси анаеробного зброджування цукровмісних середовищ завершуються досягненням критичних станів за показниками концентрацій спирту і діоксиду вуглецю на помітно різних рівнях. Негативні прояви впливів  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  пов'язані з його осмотичними тисками в середовищах за концентрацій 8...10 % об., тоді як впливи діоксиду вуглецю, що насичує рідинну фазу в режимі самогенерування, мають подвійну природу. По-перше, це стосується фізичного явища розчинності  $\text{CO}_2$  і, по-друге, – осмотичного тиску.

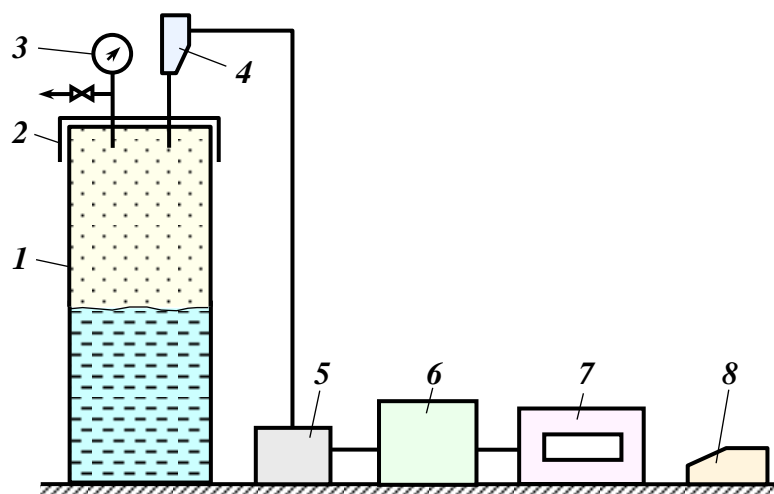
Одержаний результат привів до висновку про важливість обмеження розчиненого  $\text{CO}_2$  в зброджуваних середовищах. Очевидно, що за зростання тиску в газовій фазі збільшується розчинність  $\text{CO}_2$  в рідинній фазі і одночасно осмотичний тиск по цій складовій. Оскільки зростання тиску в герметизованій системі відбувається тільки за рахунок синтезу  $\text{CO}_2$ , то це означає, що приріст  $\Delta P$  в об'ємі газової фази супроводжується відповідним  $\Delta c_n$ . В умовах

примусового збільшення тиску в газовому середовищі досягається можливість переведення рідинної фази в ненасичений стан і активізації масообміну на межі поділу фаз.

Технології спиртового бродіння позбавлені необхідності утримувати в середовищах розчинений діоксид вуглецю. Разом з тим, що його присутність має подвійний негативний вплив, доцільним і необхідним заходом є максимально можливе вилучення  $\text{CO}_2$  з рідинної фази.

Експериментальне підтвердження можливості продовження процесу бродіння за межами концентрації спирту  $> 12\%$  при повній відсутності початкового розчиненого  $\text{CO}_2$  приводить до висновку про доцільність поглиблення цієї частини досліджень для випадків перехідних умов.

Лабораторна установка (рис. 2.2) на цьому етапі складалася з модельного бродильного апарата 1 загальним об'ємом 1020 мл з засобами його герметизації 2, комплектом засобів вимірів тиску у складі манометра ДМТ 050088 безпосереднього виміру тиску 3 і манометра-перетворювача тиску в електронний сигнал 4, АЦП-ІСР PAST I-7018 5, ІСР PAST I-7000 6 та комп'ютера 7. Виміри об'ємів середовищ та їх температур здійснювалися стандартними лабораторними засобами, а концентрації розчиненого етилового спирту контролювалися рефрактометром REF 503/513 8.



**Рис. 2.2** Схема лабораторної установки

Постановка кожного досліду супроводжувалася збродуванням цукровмісних середовищ об'ємом 500 мл з заданими концентраціями цукрів для одержання в кінцевому результаті розчинів спирту з фіксованими концентраціями 8...12 % об. За обраних об'ємів рідинної фази 500 мл і газового об'єму 520 мл досягається можливість за рахунок контролю динаміки тиску в газовій фазі оцінювати кількість синтезованого  $\text{CO}_2$ , який представлено в газовій і рідинній фазах у розчиненій формі. При цьому:

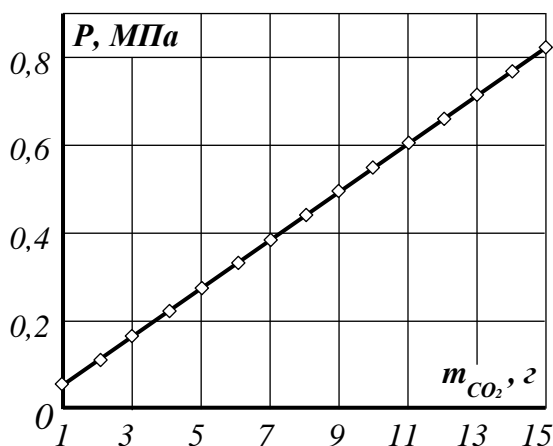
$$m_{\text{CO}_2} = P \left( \frac{V}{RT} + k_H V_{\text{рід}} \right), \quad (2.9)$$

де  $V$  і  $V_{\text{рід}}$  – відповідно об'єми газової і рідинної фаз,  $\text{м}^3$ ;  $R = 189 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$  – універсальна газова стала;  $T = 295 \text{ К}$ ;  $k = 19,05 \cdot 10^{-6} \text{ кг}/(\text{м}^3\cdot\text{Па})$ .

Для названих значень параметрів співвідношення між  $m_{\text{CO}_2}$  і тиском  $P$  в газовій фазі відображаються табл. 2.1.

**Таблиця 2.1 – Розрахункові співвідношення маси  $m_{\text{CO}_2}$  і тиску  $P$**

Маса генерованого діоксиду вуглецю, г	1	2	3	4	5	6	7	8	9	14	15
Тиск в газовій фазі, МПа	0,0341	0,108	0,162	0,217	0,271	0,325	0,379	0,397	0,487	0,758	0,812



**Рис. 2.3 Графічна залежність  $P = P(m_{\text{CO}_2})$**

Графічна інтерпретація цих даних відображена на рис. 2.3. Перерахунок на масу синтезованого спирту здійснюється через співвідношення молекулярних мас  $M_{\text{CO}_2}$  і  $M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ :

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{m_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}.$$

За об'єму рідинної фази 500 мл об'єм доданого  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  для досягнення

8-ми відсоткового розчину складає 40 мл, що відповідає 32 г спирту. Для синтезу цієї кількості спирту в середовище закладається цукру:

$$m_{\text{цук}} = \frac{180 \cdot 32}{92} = 62,6 \text{ г}, \quad (2.10)$$

а синтез 1 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  потребує цукру в кількості 1,96 г.

За питомої маси спирту 0,8 г/мл його об'єму в 1 мл відповідає маса 0,8 г.

З точки зору можливості порівняння результативності бродіння за початкової відсутності розчиненого діоксиду вуглецю в контрольних дослідах здійснювалися процеси в класичній постановці, але з початковою концентрацією цукрів, яка теоретично забезпечувала б накопичення алкоголю на заданих рівнях концентрації.

В проведених 7-ми експериментальних бродіннях, кожне з яких продовжувалося 72 год., відслідковувалася присутність лаг-фази в межах 2...2,5 год., фази активного бродіння – 18...20 год. з наступним сповільненням в прирості тиску. Наступна розгерметизація бродильного апарата зі зниженням тисків від  $\sim 0,4$  МПа до атмосферного приводила до відновлення активного режиму десатурації рідинної фази відповідного атмосферному тиску. Наступне примусове збільшення тиску в газовій фазі подаванням  $\text{CO}_2$  відновлює сорбційні можливості рідинної фази по діоксиду вуглецю і процес бродіння відновлюється з черговим збільшенням тиску. П'ятикратне втручання в систему забезпечувало близьке до повного зброджування цукрів з вмістом алкоголю в рідинній фазі біля 12 % об.

### **2.3 Експериментальна оцінка впливів розчиненого діоксиду вуглецю**

Діоксид вуглецю, як продукт ендogenous синтезу, що знаходиться в розчиненій формі, має подвійний негативний вплив. По-перше, він є співучасником створення осмотичного тиску, а, по-друге, насичене ним середовище чинить опір масопередачі на межі поділу фаз. З числа двох названих негативів перевагу доцільно віддати другому з врахуванням обмеженої розчинності  $\text{CO}_2$ . Це тим більш вірогідніше, що у більшості випадків

зброджування середовищ спиртової і виноробної галузей відбувається за тисків, близьких до атмосферного при відносно підвищених температурах. Ці особливості від початку бродіння швидкоплинно переводять середовище до стану насичення. Між тим відомо, що розмноження дріжджів у виноградному суслі припиняється при концентрації  $\text{CO}_2$  15 г/л [57]. Цей показник достатньо близький до 10 г/л концентрації  $\text{CO}_2$  в шампанському, яка досягається за тисків в акратофорах 0,6...0,7 МПа при температурах близьких до 6 °С.

Ці положення і раніше наведений ґрунтовний аналіз особливостей анаеробного зброджування цукровмісних середовищ приводить до висновку про експериментальну перевірку впливів розчиненого  $\text{CO}_2$  на динаміку і результати перебігу цих процесів. У зв'язку з цим проведено 5 груп експериментальних зброджувань, обумовлених певними особливостями.

**2.3.1 Дослід № 1.** Цей дослід пов'язаний з оцінкою впливу розчиненого  $\text{CO}_2$ :

1) до дистилляту об'ємом 500 мл додаємо 60 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Тоді загальний об'єм становить  $V_{\text{рід}} = 560$  мл.

2) в середовище вносимо цукор в кількості, яка теоретично наближає до концентрації етилового спирту 14 % після зброджування. Двом відсоткам зростання відповідає:

$$500 \cdot 0,02 = 10 \text{ мл } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$

3) 10 мл етилового спирту відповідає його масова кількість:

$$\Delta m_{\text{сп}} = 10 \cdot 0,8 = 8 \text{ г}.$$

4) програмованому синтезу 8 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  відповідає кількість цукру:

$$\Delta m_{\text{цук}} = 8 \frac{180}{92} = 15,65 \approx 16 \text{ г}.$$

5) задається фіксована розрахована маса дріжджів. Система термостатована зі значенням  $T = 303 \text{ К}$ .

6) кількість синтезованого  $\text{CO}_2$  за повного зброджування складає:

$$\Delta m_{\text{CO}_2} = 8 \frac{44}{46} = 7,65 \text{ г}.$$

7) вказаній кількості  $\Delta m_{\text{CO}_2}$  відповідає тиск  $P = 0,42$  МПа. Варіації по кінцевому тиску в десяти дослідах складає:

$$P = \{0,42; 0,41; 0,41; 0,43; 0,42; 0,43; 0,41; 0,42; 0,43; 0,43\}.$$

8) середнє значення кінцевого тиску 10-ти дослідів складає:

$$\bar{P}_{\text{сєр}} = 0,421 \text{ МПа.}$$

9) концентрація  $\text{CO}_2$ : газ розподіляється в газовій фазі в кількості:

$$\Delta m_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,421 \cdot 0,5 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3}}{189 \cdot 303} = 0,0037 \text{ кг} = 3,7 \text{ г.}$$

10) маса  $\text{CO}_2$  в рідинній фазі

$$\Delta m_{\text{CO}_2 \text{ рід.}} = 7,65 - 3,7 = 3,95 \text{ г,}$$

а концентрація  $\text{CO}_2$  в рідинній фазі:

$$3,95 : 0,562 = 7,03 \text{ г/л.}$$

11) стану насичення рідинної фази відповідає:

$$c_{\text{н}} = kP = 19,05 \cdot 10^{-6} \cdot 0,42 \cdot 10^6 = 8,001 \text{ кг/м}^3 = 8 \text{ г/л.}$$

12) співвідношення концентрацій  $\text{CO}_2$  плинної і стану насичення 7,03/8,0 означає можливість перебігу процесу бродіння за межею критичних концентрацій по осмотичному тиску  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

**2.3.2 Дослід № 2.** П'ять дослідів проведено за використання бродильного пристрою об'ємом 0,6 л, у якому об'єм рідинної фази складає 0,5 л, а газової фази – 0,1 л.

Початкові умови цієї групи дослідів відповідали попередньому випадку з прогнозом на очікувану кількість синтезованого  $\text{CO}_2$  7,65 г. Теоретичний розрахунок за запропонованою методикою привів до результату:

$$P = \frac{m_{\text{CO}_2}}{\frac{V}{RT} + kV_{\text{рід}}} = \frac{7,65 \cdot 10^{-3}}{\frac{0,1 \cdot 10^{-3}}{189 \cdot 303} + 19,05 \cdot 10^{-6} \cdot 0,562 \cdot 10^{-3}} = 0,6 \text{ МПа.}$$

В експериментальних дослідах одержано масив даних

$$P = \{0,59; 0,6; 0,59; 0,58; 0,61\}.$$

Середнє значення з п'яти дослідів склало:

$$\bar{P}_{\text{сер}} = 0,594 \text{ МПа.}$$

Це означає, що середня кількість синтезованого  $\text{CO}_2$  складає 7,54 г або в перерахунку на кількість синтезованого спирту маємо:

$$7,54 \frac{0,46}{0,44} = 7,88 \text{ г.}$$

В об'ємному обчисленні це складає 9,85 мл, що відповідає підвищенню концентрації розчину на 1,97 % і загальній концентрації спирту по завершенню бродіння 13,97 %. У відповідності до закону Генрі кількість розчиненого діоксиду вуглецю в рідинній фазі складає:

$$m_{\text{CO}_2(\text{P})} = kPV_{\text{рід}} = 19,05 \cdot 0,594 \cdot 0,5 = 6,76 \text{ г.}$$

Терміни зброджування середовищ в дослідах № 1 і № 2 складала біля 15 год., а їх загальні позитивні результати підтверджують гіпотезу щодо негативного впливу розчиненого діоксиду вуглецю на процеси бродіння. Відсутність на початковому етапі розчиненого  $\text{CO}_2$  означає відсутність або обмежений опір масопередачі на поверхні поділу фаз, а підвищення тиску в герметизованому об'ємі забезпечує існування рушійного фактора масопередачі.

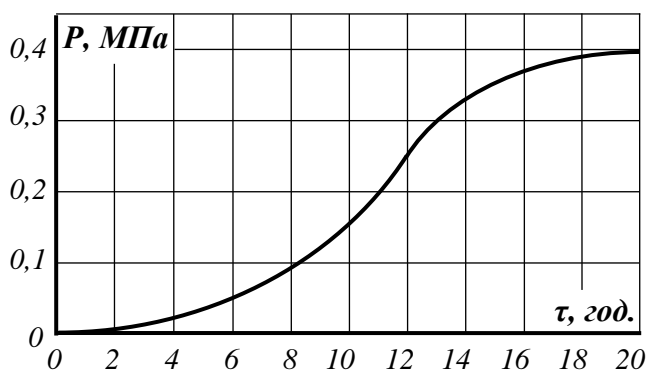
**2.3.3 Дослід № 3.** Дослід здійснювався з початковою концентрацією цукру, яка відповідала кінцевій концентрації спирту 10 % об. Бродіння здійснювалося в негерметизованому об'ємі в інтервалі 72 год. за інших рівних умов. Лаг-фаза за візуальними оцінками продовжувалася біля 5 год. з наступним активним бродінням, яке практично завершилося біля 70-ї години.

Якщо цьому явищу відповідав бактеріостатичний ефект, то він був наслідком двох причин. Перша з них стосувалася сумарного осмотичного тиску розчинів спирту і діоксиду вуглецю, а друга – стану насичення середовища на  $\text{CO}_2$ , який обмежив масовіддачу останнього від дріжджових клітин в рідинну фазу.

Виключення останнього або хоча б його часткове обмеження могло бути досягнуто десатурацією середовища шляхом зниження тиску, примусовими гідромеханічними впливами чи зниженням температури середовища.

Для виведення середовища зі стану насичення  $\text{CO}_2$  застосовано гідромеханічне перемішування за участю гравітаційного поля з наступним охолодженням до  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Наступна герметизація бродильного апарата з контролем тиску в газовому об'ємі дозволили відслідкувати поновлення процесу бродіння, а числові параметри тиску дозволили зафіксувати проміжні та кінцевий результат.

Відлік часу, розпочатий від нуля, завершився на 19-тій годині черговою стабілізацією тиску. Динаміка перебігу останнього наведена на рис. 2.4.



**Рис. 2.4** Динаміка зміни надлишкового тиску в газовій фазі в завершальній частині процесу

Наведена діаграма свідчить про присутність лагфази, відновлення активного бродіння і фазу затухання. Кінцева концентрація етилового спирту, визначена методом перегонки, склала 9,9 % об. З врахуванням досягнутого зростання тиску майже на 0,4 МПа приходимо до висновку, що на цьому етапі

доброджування приріст концентрації етилового спирту склав біля 2 % об. Це означає, що на попередньому етапі зброджування досягнута концентрація етилового спирту біля 8 % об.

Іншим важливим висновком дослідів № 3 є факт реанімації і виведення дріжджів з бактеріостатичного стану за рахунок фізико-хімічних впливів середовища.

Загальний висновок, що стосується груп дослідів № 1, № 2 та № 3 зводиться до наступного.

1. Підтверджено гіпотезу про можливість впливів на осмотичні тиски в зброджуваних середовищах за рахунок осциляцій в них фізичних тисків по складовій розчиненого діоксиду вуглецю (закон Вант-Гоффа).

2. Насиченість середовищ діоксидом вуглецю є обмежувальним фактором в процесах масопередачі на границі поділу фаз "дріжджові клітини – середовище" (закон Генрі).

3. Фактором негативних впливів  $\text{CO}_2$  на процеси бродіння є відсутність програмованих режимів десатурації середовищ. Доцільним є введення їх в режими, за якими сатурація їх стає можливою (закони Генрі, Паскаля).

#### **2.4 Апробація анаеробних технологій в режимах докритичного бродіння**

Попередньо виконані теоретичні та експериментальні дослідження привели до висновку про доцільність використання технологій зброджування цукровмісних середовищ за умов, коли концентрації етилового спирту не перевищують деяких критичних значень, за яких осмотичні тиски розчинених речовин практично обмежують бродіння.

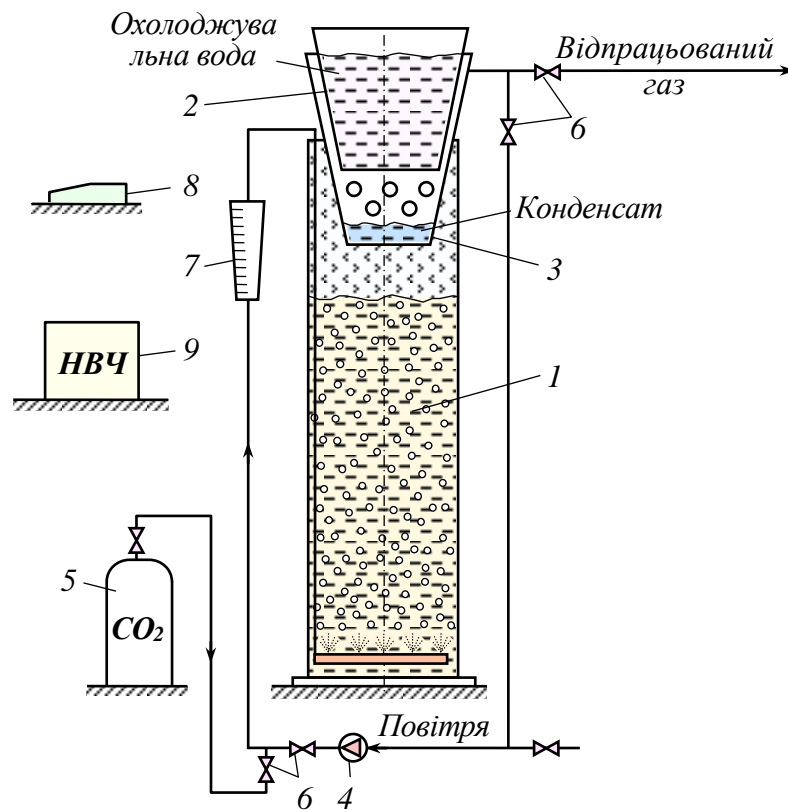
У зв'язку з зазначеним вважаємо за доцільне присвоїти їм узагальнену назву "технології докритичного режиму бродіння".

Очевидно, що в умовах бродіння і неперервного синтезу етилового спирту стабілізація його концентрації можлива за рахунок такого ж неперервного видалення з виконанням матеріального балансу.

Десорбція спирту з розчину можлива за рахунок відбирання спирту з активованим диспергованим потоком газової фази, що додається до самосинтезованого потоку  $\text{CO}_2$ , введенням в середовище потоку інертної газової фази або суміщенням процесів бродіння і вакуумної перегонки.

Використання названих заходів щодо обмеження концентрацій спирту в розчинах на докритичних для дріжджів показниках потребує експериментальної перевірки, хоча відомий факт вилучення частини  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  діоксидом вуглецю вказує на таку можливість [101, 110].

Метою даного дослідження є оцінка перспективи застосування технологій з докритичними режимами анаеробного зброджування цукровмісних середовищ [92].



**Рис. 2.5** Схема лабораторної установки по оцінці десорбції  $C_2H_5OH$  дисперговою газовою фракцією: **1** – модель масообмінного апарата; **2** – конденсатор; **3** – збірник конденсату; **4** – мінікомпресор; **5** – балон с  $CO_2$ ; **6** – запірні арматури; **7** – ротаметр; **8** – рефрактометр REF 503/513; **9** –  $N_2$

Феноменологічні міркування приводять до висновку про те, що загальний результат залежить від інтенсивності вхідного газового потоку, геометрії середовища у співвідношенні площі його перерізу і висоти, концентрації алкоголю в рідинній фракції і температури. Параметри вхідного газового потоку і площі поперечного перерізу середовища на основі розрахункової величини приведеної швидкості дозволяють моделювати середовище по гідродинамічному стану. При цьому значення має і висота середовища, вплив якої залежить від її абсолютного значення і розмірів бульбашок диспергової газової фракції та глибини занурення диспергатора [92].

Установка складається (рис. 2.5) [92] з моделі масообмінного апарата у формі мірного циліндра **1** місткістю 1 л, конденсатора **2**, виконаного за формою усіченого конуса, з охолоджувальною водою у суміші з подрібненим льодом,

збірника 3 конденсату з геометрією, що відповідає конденсатору, але доповненого отворами для пропускання сумішей газової і парових фракцій. Контактуювання останніх з поверхнею конденсатора приводить до утворення рідинної фракції і збирання її в нижній частині збірника 3. Величина газового потоку, що вводиться в середовище, контролюється ротаметром 7, а концентрація спирту в конденсаті визначається рефрактометром.

Початкова концентрація  $C_2H_5OH$  задавалася в межах 6...8% об. з додатковим контролем рефрактометром.

В результаті масообміну з рідинною фракцією кожна газова бульбашка стає носієм парової фракції у складі  $H_2O$  та  $C_2H_5OH$  і з врахуванням  $CO_2$  маємо сукупність:

або  $діоксид\ вуглецю + вода + етиловий\ спирт$

або  $повітря + вода + етиловий\ спирт.$

Пропускання таких парогазових сумішей через конденсатор приводить до конденсації  $H_2O$  і  $C_2H_5OH$ , а газова фракція в режимі циркуляції повертається в диспергатор у випадку промислового використання такої системи.

В лабораторних дослідженнях відпрацьоване повітря переходить в навколишнє середовище, а діоксид вуглецю рециркулює в системі.

Контролю підлягали концентрації спирту в середовищі і в конденсаті. У зв'язку з обмеженістю часу проведення кожного досліду зміни концентрацій в середовищі малопомітні, тоді як вимір вмісту спирту в конденсаті позбавлений цього недоліку.

Утворення парових фракцій  $H_2O$  і спирту в газових бульбашках пов'язано з відповідними енергетичними витратами, інтенсивність і спрямованість яких залежать від температури рідинної фракції. У зв'язку з цим інтенсивність вилучення спирту визначалася за змінних температур і за інших рівних умов. Запланована на кожний дослід температура досягалася в дискретному режимі за використання НВЧ-нагрівача 9.

Узагальнені результати цієї частини досліджень наведені в табл. 2.2 та на графіках (рис. 2.6) за витрат газової фракції 0,4 л/хв. і концентрації спирту в рідинній фракції 6 % об.

Вибір газової фракції має стосуватися інертного середовища. Для анаеробних умов це може бути діоксид вуглецю, хоча використання азоту в герметичних системах сприяло б обмеженню негативних впливів по  $\text{CO}_2$ . Однак безперервний синтез останнього в кінцевому результаті привів би до витіснення  $\text{N}_2$  з системи. У зв'язку з цим і з врахуванням перспектив стабілізації концентрацій спирту на докритичних умовах в промислових бродильних апаратах група наступних дослідів стосувалася оцінки можливостей десорбції етилового спирту в замкнутому контурі на основі діоксиду вуглецю. Після заповнення системи  $\text{CO}_2$  вона герметизувалася і досліди повторювалися за попередньо зазначених температур.

**Таблиця 2.2 – Залежність концентрації етилового спирту (% об.) в конденсаті від температури розчину [92]**

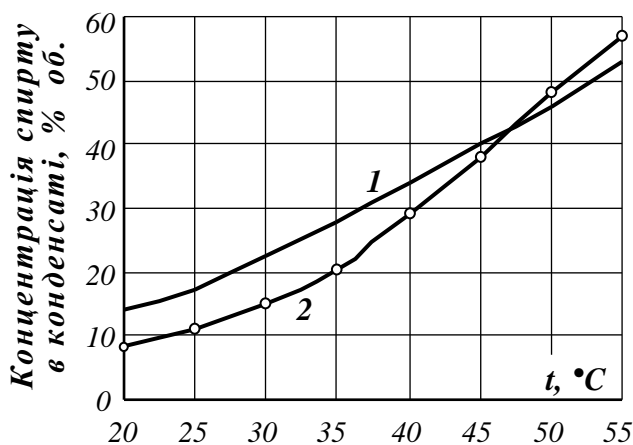
Температура розчину, °C	20	25	30	35	40	45	50	55
Концентрація етилового спирту в конденсаті, % об.	Повітряна фаза							
	14,15	17,36	22,5	17,64	34,1	40,2	46,0	53,0
	Газова фаза з $\text{CO}_2$							
	8,5	11,0	15,0	20,2	29	38,1	48,2	57,0

Одержані результати приводять до висновку про можливість стабілізації середовищ на докритичних рівнях концентрацій в них  $C_2H_5OH$ . При цьому інтенсивність десорбції спирту помітно залежить від температури і зростає зі збільшенням останньої.

Результати цієї частини досліджень показують, що процеси масообміну на рівні десорбції спирту з середовища відповідають принципу Ле Шательє, за яким підвищення температури і зниження тиску сприятливі для цих процесів. Вони в значній мірі залежать від фізико-хімічних властивостей рідинної і газової фаз, геометричних параметрів десорбера, інтенсивності потоку диспергованої газової фази тощо.

## 2.5 Висновки по розділу 2

Виконані узагальнення відомої інформації, теоретичні розробки щодо особливостей процесів анаеробного зброджування цукровмісних середовищ та



**Рис. 2.6** Графічна інтерпретація залежності концентрації етилового спирту в конденсаті від температури розчину: 1 – повітряна фаза; 2 – газова фаза  $CO_2$

їх експериментальна апробація дозволяють відмітити наступне.

1. Експериментально підтверджено негативні впливи станів насичення рідинної фракції культуральних середовищ діоксидом вуглецю на масообмінні процеси і звільнення дріжджових клітин від ендогенно синтезованого  $CO_2$ .

2. Показана можливість і доцільність десатурації рідинної фази в межах поновлення масообмінних процесів по  $CO_2$  за рахунок послідовних змін тиску в системі. Досліди з регульованим тиском в

системі підтвердили можливість одержання концентрацій спирту на показнику 10...12 % об.

3. Реалізація докритичних режимів бродіння досягається за рахунок вилучення етилового спирту його десорбцією газовим потоком діоксиду вуглецю з наступним вилученням з парогазової суміші в процесі конденсації.

4. Експериментально підтверджено можливість бродіння за межами 12 % концентрації  $C_2H_5OH$  за початкової умови повної відсутності розчиненого  $CO_2$ .

## **РОЗДІЛ 3 ЕНЕРГЕТИЧНІ ТА МАТЕРІАЛЬНІ ПОТОКИ В ПРОЦЕСАХ БРОДІННЯ**

### **3.1 Загальна характеристика енергоматеріальних потоків**

Перебіг всякого процесу потребує енергетичного забезпечення у формі факторів рушійних і факторів опору. У більшості випадків рушійні фактори виступають як зовнішні впливи, тоді як фактори опору представлені реакцією системи на них [13, 75]. Оскільки існування біологічних систем в окремих оцінках і в цілому є наслідком колообігів як в мікро- так і в макромасштабах, то вони підлягають, по-перше, законам збереження енергії і матерії і, по-друге, всім похідним від них законам фізики, хімії, механіки, термодинаміки, біології тощо [56, 89].

В цих перетвореннях і трансформаціях присутні потоки сонячної енергії з її різними складовими, завдяки яким виникає хімічна енергія органічних сполук на основі їх біотичних і абіотичних компонентів. Результатом цих перетворень є енергоматеріальні потоки, синтезовані в рослинному світі і використовувані в технологіях безпосереднього використання або за присутності інших, у тому числі, енергетичних, хімічних, фізичних, біохімічних втручань тощо [48, 87].

Метою таких втручань є подальші трансформації вхідних енергоматеріальних потоків з одержанням нових речовин, часткове, повне або ступінчасте використання їх енергетичних потенціалів [46, 64, 70].

При цьому перебіг всяких трансформацій потребує відповідного енергетичного забезпечення. Останнє стосується, у тому числі, технологій аеробного і анаеробного зброджування цукровмісних середовищ [40]. За різних кінцевих результатів цих технологій їх спільні особливості визначені присутністю в них дріжджів-цукроміцетів і перехідних процесів лаг-фази і доброджування. останні характеризуються обмеженими проявами життєдіяльності мікроорганізмів [52, 62, 71] у зв'язку з осмотичними, температурними і хімічними шоками на початку процесу бродіння та обмеженою концентрацією живильних речовин і осмотичними тисками на

стадії завершення [17, 22]. Останнє в більшій мірі стосується анаеробних умов бродіння у зв'язку з підвищеними до 8...10 % об. концентраціями спирту і насиченням рідинної фази діоксидом вуглецю. За аеробних умов стримуючим фактором стає підвищена концентрація дріжджів, яка досягає 60...80 г/л.

Названий показник концентрації спирту 8...10 % об. вважається недоліком технологій анаеробного бродіння, до якого додаються втрати вуглецю у формі  $\text{CO}_2$ , які складають одну третину від вмісту його у вхідному матеріальному потоці цукру. При цьому майже половина маси цукру витрачається на синтез діоксиду вуглецю, а в загальній оцінці ці недоліки супроводжуються трьома похідними від них, що стосуються необхідності використання бродильних апаратів значних об'ємів, синтезу біологічної теплоти бродіння і значних енерговитрат на перегонку культуральних середовищ.

В сучасних технологіях аеробного бродіння недоліки пов'язані з осмотичними тисками відсутні, оскільки зростаюча і накопичувальна біомаса мікроорганізмів з ними не пов'язана. Однак головний недолік в цих випадках пов'язаний, по-перше, зі значними енергетичними витратами на аерацію, і, по-друге, – з необхідністю енергоматеріальних витрат на відведення біологічної теплоти бродіння [24]. Окрім того процеси дихання мікроорганізмів в аеробних процесах також супроводжуються втратами частини вуглецю.

Названі недоліки технологій аеробного і анаеробного бродіння продовжують привертати увагу спеціалістів [63, 71, 110], однак численні зусилля мікробіологів у напрямку створення осмофільних дріжджів-цукроміцетів залишаються нереалізованими.

До реалізації останньої проблеми особливий інтерес мають спеціалісти щодо технологій спиртового бродіння, оскільки в умовах анаеробного зброджування пивоварної і виноробної галузей проблеми критичних осмотичних тисків відсутні і вони вкладаються в рамки нормативних показників продукції, або, як це досягається у виробництві вин підвищеної міцності, задані показники вмісту етилового спирту доводяться зовнішнім

втручанням.

Оскільки наслідком процесів анаеробного бродіння є самопливне утворення в рідинній фракції культуральних середовищ спочатку розчиненого CO<sub>2</sub>, а потім з нього дисперсної газової фази, то це означає трансформацію до рівня газорідинного середовища з появою додаткових енергетичних потенціалів.

Оцінка їх присутності, різновидів і параметрів стосовно культуральних середовищ в процесах анаеробного бродіння складає задачі цієї частини дослідження на першому етапі, а на другому – розробку рекомендацій щодо їх використання за межами існуючих технологій.

Вхідний енергетичний потенціал представлено хімічною енергією живильних речовин.

### **3.2 Динаміка перехідних процесів у системах анаеробного бродіння**

До внутрішніх енергетичних потенціалів зброджуваних культуральних середовищ відносяться [41]:

- потенціальна енергія набухлого шару за рахунок газотримувальної здатності;
- потенціальна енергія газового надрідинного об'єму;
- кінетична енергія самопливних або організованих циркуляційних контурів;
- потенціал середовища по градієнту насичення середовища по гідростатичному тиску;
- біологічна теплота ендогенного синтезу спирту і діоксиду вуглецю;
- робота розширення диспергованої газової фази.

Названі потенціали наявні в газорідинних середовищах і мають прояви в самопливних процесах, рушійні фактори яких у більшості пов'язані з утворенням диспергованої газової фази. Першопричиною їх появи є синтез діоксиду вуглецю (закон Гей-Люссака) з наступним переліком процесів масообміну на границі поділу фаз, насичення ним рідинної фази (закон Генрі),

утворення диспергованої газової фази, прояви законів Архімеда і Стокса з утворенням динамічної газотримувальної здатності, відповідальної за потенціальну енергію набухлого шару і кінетичну енергію циркуляційних контурів.

Утворення потенціалу середовища по градієнту насичення рідинної фази діоксидом вуглецю пояснюється законами Генрі і гідростатичного тиску. Однак наявність такого градієнта в умовах самопливного хаотичного процесу за існування циркуляційних контурів помітно обмежує прояви його потенціалу.

З наведеного переліку енергетичних потенціалів зброджуваних середовищ біологічна теплота синтезу  $C_2H_5OH$  і  $CO_2$  зовнішньо не випадає із загальної сукупності взаємодій інших енергетичних потенціалів, і вона є логічним супроводом останніх. Самопливність названих процесів енергетичною основою має хімічну енергію неперервного розпаду і трансформації цукрів в спирт і діоксид вуглецю.

На рис. 3.1 схематично показана структура енергетичних потенціалів, що

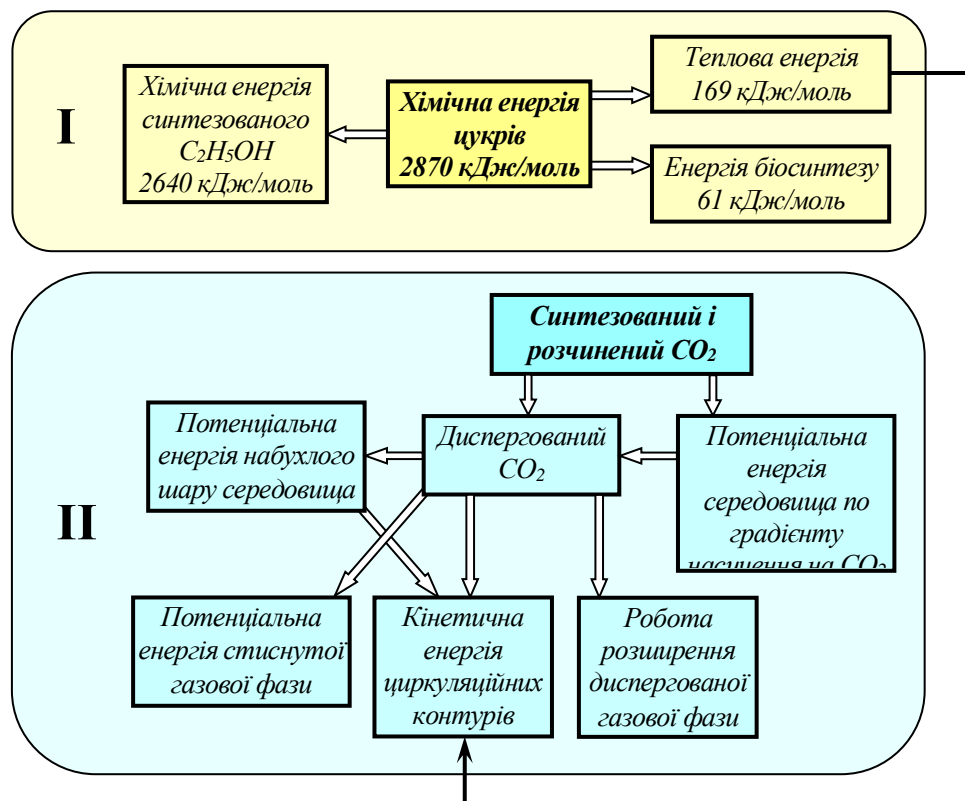


Рис. 3.1 Структура енергетичних потенціалів зброджуваних середовищ

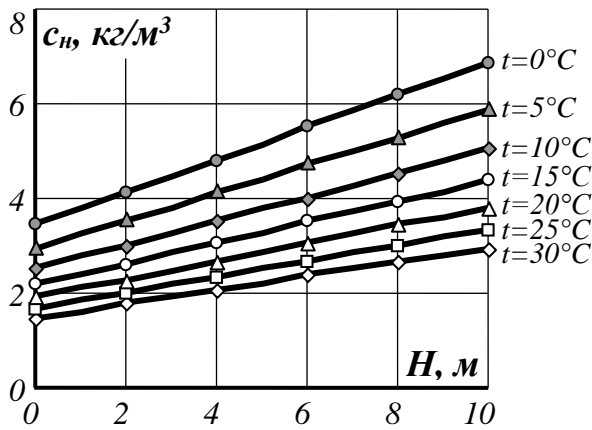
складається з двох блоків, перший з яких представлений хімічною енергією розчинених цукрів з балансом хімічної енергії синтезованих  $C_2H_5OH$  і енергії біохімічного синтезу. Вказані тут співвідношення є загально визнаними [62, 87, 110] і супроводжуються кількісними показниками, тоді як блок II сформовано на основі феноменологічних висновків. Його першопричиною прийнято вважати синтезований і розчинений діоксид вуглецю, енергетичний потенціал якого не має проявів від початку зброджування середовищ до досягнення стану насичення. Рушійний градієнт у зростанні концентрації розчиненого  $CO_2$  стосується двох факторів – атмосферного тиску та прояву гравітаційного поля у формі гідростатичного тиску, і визначається різницею граничного насичення рідинної фази на  $CO_2$  і плинного значення цього показника.

За сучасними уявленнями зброджувальні властивості дріжджів-цукроміцетів помітно обмежено реагують на збільшення фізичних тисків і на цій підставі можливо припустити існування рівномірності процесу бродіння у всьому об'ємі технологічного апарату. При цьому видно (див. табл. 3.1), що стала насичення середовища на  $CO_2$  помітно залежить від гідростатичного тиску, що визначає існування висотного градієнта за показником  $c_n$ .

**Таблиця 3.1 – Залежність граничної насиченості рідинної фази на  $CO_2$  від гідростатичного тиску середовища при зовнішньому тиску 0,1 МПа і температурі 30 °С [41]**

Гранична насиченість, $кг/м^3$	1,554	1,628	1,776	1,924	2,072	2,220	2,368	2,516	2,664	2,812	2,960
Гідростатичний тиск рідинної фази, м в.ст.	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Прояви дії названих енергетичних потенціалів починаються від моментів досягнення стану насичення й утворення диспергованої газової фази. Остання під дією Архімедових сил починає спливання, відбувається набухання газорідинного середовища. Поступово утворення диспергованої газової фази продовжується в напрямку заглиблення, що завершується газоутворенням в повному об'ємі.



**Рис. 3.2 Залежність сталої насичення на CO<sub>2</sub> середовища від висоти рідинного шару за сталої швидкості бродіння і зовнішньому тиску 0,1 МПа контурів і режимах зміни температур [41].**

Динаміка насичення середовища пов'язана з швидкістю зброджування цукрів  $dm_{\text{ц}}/d\tau$  і, відповідно, з швидкістю синтезу CO<sub>2</sub> у формі:

$$\frac{dm_{\text{CO}_2}}{d\tau} = \frac{dm_{\text{ц}}}{d\tau} \cdot \frac{2 \cdot 44}{180} = 0,48 \frac{dm_{\text{ц}}}{d\tau}, \quad (3.1)$$

де  $dm_{\text{CO}_2}$  і  $dm_{\text{ц}}$  – відповідно концентрації цукрів і діоксиду вуглецю в режимі бродіння і насичення середовища; 180 і 44 – молекулярні маси глюкози і діоксиду вуглецю;  $\tau$  – час перебігу процесу.

За умов  $dm_{\text{ц}}/d\tau = \text{const}$  і  $dm_{\text{CO}_2}/d\tau = \text{const}$  можливим є визначення часу насичення на різних глибинах Н рідинного середовища:

$$\tau_{(к)} = \frac{c_{\text{н}}(H)}{0,489 \frac{dm_{\text{ц}}}{d\tau}}. \quad (3.2)$$

За первинної концентрації цукрів 160 кг/м<sup>3</sup> і подовженням часу бродіння до 72 год. середня швидкість процесу складає:

$$\frac{dm_{\text{ц}}}{d\tau} = \frac{m_{\text{ц}}}{\tau} = \frac{160}{3600 \cdot 72} = 0,00062 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}). \quad (3.3)$$

Відповідно маємо:

На рис. 3.2 наведена графічна інтерпретація залежності граничної розчинності  $c_{\text{н}}$  діоксиду вуглецю від гідростатичного тиску і температури рідинної фази середовища. Аналізуючи графіки, можна зробити висновок про перспективи використання градієнтів насиченості середовищ для інтенсифікації процесів масообміну в напрямках організованих циркуляційних

$$\frac{dm_{\text{CO}_2}}{d\tau} 0,489 \cdot 0,00062 = 0,000303 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}). \quad (3.4)$$

Оскільки для значень  $H$  від 1 до 10 м граничні значення  $c_H$  складають 1,628 і 2,96 кг/м<sup>3</sup>, то кінцевий час насичення досягається за

$$\tau_{(к)1} = \frac{1,628}{0,489 \cdot 0,00062} = 5369,7 \text{ с} = 1,49 \text{ год.}; \quad (3.5)$$

$$\tau_{(к)10} = \frac{2,69}{0,489 \cdot 0,00062} = 88,73 \text{ с} = 2,46 \text{ год.} \quad (3.6)$$

Існування градієнта насичення в діапазоні значень  $H = 1 \text{ м}$  і  $H = 10 \text{ м}$  розпочинається від моменту досягнення  $\tau_{(к)1}$  в зростаючому варіанті до  $\tau_{(к)10}$ .

В загальному випадку висотний градієнт визначається залежністю:

$$\text{grad } c_H = \frac{\Delta c_H}{\Delta H}. \quad (3.7)$$

Відповідно за умови температури середовища 30 °С маємо:

$$\text{grad } c_{H 30^\circ\text{C}} = \frac{c_{H10} - c_{H1}}{10 - 1} = \frac{2,96 - 1,68}{9} = 0,148 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} / \text{м}, \quad (3.8)$$

а при  $t = 0^\circ\text{C}$  градієнт зростає до значення:

$$\text{grad } c_{H 0^\circ\text{C}} = \frac{6,886 - 3,784}{9} = 0,344 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} / \text{м}. \quad (3.9)$$

Розраховані значення градієнтів повної висоти рідинної фази від нуля до 10 м складають за значень температур:

$$\begin{array}{l} t = 0^\circ\text{C} \quad \text{grad } c_{H 0^\circ\text{C}} = 0,344 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} / \text{м} \\ t = 5^\circ\text{C} \quad \text{grad } c_{H 5^\circ\text{C}} = 0,294 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} / \text{м} \\ t = 10^\circ\text{C} \quad \text{grad } c_{H 10^\circ\text{C}} = 0,252 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} / \text{м} \end{array} \left\| \begin{array}{l} t = 15^\circ\text{C} \quad \text{grad } c_{H 15^\circ\text{C}} = 0,219 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} / \text{м} \\ t = 20^\circ\text{C} \quad \text{grad } c_{H 20^\circ\text{C}} = 0,191 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} / \text{м} \\ t = 25^\circ\text{C} \quad \text{grad } c_{H 25^\circ\text{C}} = 0,167 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} / \text{м} \end{array} \right.$$

Наведені співвідношення та їх графічна інтерпретація (рис. 3.3) вказують на зростання градієнта зі зниженням температури, що за інших рівних умов відповідає фізичній суті закону Генрі [41].

Це одночасно означає зростання енергетичного потенціалу газонасиченого середовища, у тому числі при перебуванні його в стані статичної рівноваги. Прояв такого потенціалу з трансформацією в потенціальну і кінетичну енергію можливий лише за зовнішнього збурення у формі зниження тиску або підвищення температури. Очевидно, що перший з них технічно легко реалізується, тоді як другий є значно інертнішим в реалізації.

За перебігу звичайного процесу бродіння від досягнення граничного насичення середовища в повному об'ємі починається активна фаза виведення  $\text{CO}_2$  у кількості масового потоку, що відповідає його синтезу:

$$\frac{dm_{\text{CO}_2}}{dt} = 0,489 \frac{dm_{\text{II}}}{dt} V_{\text{р.ф.}} \text{ кг/с,} \quad (3.10)$$

де  $V_{\text{р.ф.}}$  – об'єм рідинної фази в апараті,  $\text{м}^3$ .

Об'ємний потік на межі поділу газорідинного середовища і надрідинної газової фази становить:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{dm'_{\text{CO}_2}}{dt} / \rho, \quad \text{м}^3/\text{с,} \quad (3.11)$$

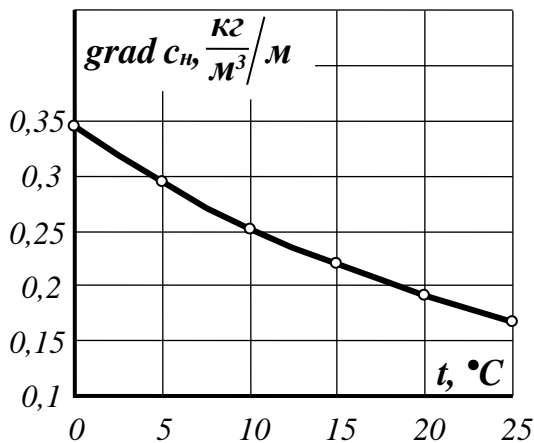
де  $\rho$  – питома маса  $\text{CO}_2$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Об'ємний газовий потік  $V_{\text{CO}_2}$  дозволяє оцінити приведену швидкість газової фази:

$$w_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{F} = \frac{dm'}{dt} / (F\rho) \quad \text{м/с,} \quad (3.12)$$

де  $F$  – площа поперечного перерізу бродильного апарата.

В більшості технологій, пов'язаних



**Рис. 3.3** Графік залежності градієнта насиченості від температури середовища

з взаємодією газових і рідинних фаз, з завданнями сорбції або десорбції саме показник приведеної швидкості використовується для моделювання гідродинамічних режимів і повноцінних характеристик процесів [68, 69]. Практично він нівелює вплив геометричних параметрів апаратів аеробного і анаеробного синтезу, хімічних реакторів, десорберів тощо за рахунок введення у формулу (3.12) площі поперечного перерізу апарата.

Важливим доповненням до приведеної швидкості газової фази в оцінках гідродинамічного стану газорідинних середовищ є їх газотримувальна здатність. Оскільки остання є об'ємом газової фази, що одночасно знаходиться в середовищі, то це означає, що вона визначає поверхню і інтенсивність масопередачі, потенціальну енергію набухання газорідинної суміші та кінетичну енергію циркуляційних контурів. За відомого об'ємного потоку  $V_{CO_2}$ , що синтезується в середовищі, газотримувальна здатність визначається залежністю:

$$u = V_{CO_2} \frac{H'}{w_{сплив}}, \text{ м}^3, \quad (3.13)$$

де  $w_{сплив}$  – абсолютна швидкість спливання диспергованої газової фази, м/с;  
 $H'$  – повна висота середовища, м.

Вказана швидкість  $w_{сплив}$  є сумою відносної швидкості  $w_{відн.}$ , яка регламентується рівністю Архімедових сил і сил опору середовища, та швидкістю  $w_{ц.к.}$  винесення газової фази в циркуляційних контурах:

$$w_{сплив} = w_{відн.} + w_{ц.к.} \quad (3.14)$$

Для рідинних середовищ з фізико-хімічними характеристиками близькими до води значення  $w_{відн.}$  наближені до показників 0,23...0,25 м/с, тоді як абсолютні швидкості спливання помітно залежать від величин газових потоків і, наприклад, в режимах примусової аерації досягають значень 0,5...0,6 м/с.

Наведене рівняння (3.14) в сукупності з умовою (3.13) і на основі експериментального виміру набухання середовища  $H_{наб.}$  дозволяють визначити

$w_{ц.к.}$  в наступній послідовності:

$$u = H_{наб.} F; \quad w_{сплив.} = V_{CO_2} \frac{H'}{u} = \frac{V_{CO_2} H'}{H_{наб.} F}; \quad w_{ц.к.} = \frac{V_{CO_2} H'}{H_{наб.} F} - w_{відн.} \quad (3.15)$$

Одержане значення  $w_{ц.к.}$  дозволяє в першому наближенні визначити кінетичну енергію циркуляційних контурів на основі припущення про участь в них маси всієї рідинної фази  $m_p$ :

$$E_{кін.} = m_p \frac{w_{ц.к.}^2}{2} = \frac{m_p}{2} \left( \frac{V_{CO_2} H'}{H_{наб.} F} - w_{відн.} \right)^2 \quad (3.16)$$

З останньої умови видно узагальнену оцінку впливу геометричних параметрів середовища й апарата. Збільшення висоти шару середовища  $H'$  приводить до зростання кінетичної енергії системи, тоді як збільшена площа  $F$  поперечного перерізу в ізооб'ємних апаратах приводить до зменшення потенціалу кінетичної енергії.

Значення  $E_{кін.}$  є керованим параметром, потужний прояв якого пов'язаний з швидкоплинним імпульсним зниженням тиску в газовому надрідинному об'ємі. Реакція системи при цьому проявляється у формі десатураційного виділення газової фази з кожного кубічного метра середовища у кількості:

$$\Delta c = k(p_{(п)} - p_{(к)}) \text{ кг/м}^3, \quad (3.17)$$

де  $p_{(п)}$  і  $p_{(к)}$  – відповідно початковий і кінцевий тиски газової фази в надрідинному об'ємі, бар;  $k$  – константа Генрі, кг/(м<sup>3</sup>·бар).

Повне виділення газової фази в цьому перехідному процесі становить:

$$\Delta c' = k(p_{(п)} - p_{(к)}) V_{рід.} \text{ кг}, \quad (3.18)$$

де  $V_{рід.}$  – об'єм рідинної фази, м<sup>3</sup>.

Очевидно, що в такому процесі показники умов (3.15) і (3.16) будуть значно перевищені порівняно з усталеними режимами, однак і при цьому рідинна фракція залишається в стані граничного насичення на CO<sub>2</sub>. Для ліквідації останнього недоліку має місце лише один варіант у формі

швидкопливного підвищення тиску газової фракції в надрідинному об'ємі, за якого різко зростає показник граничного насичення  $c_n$  у відповідності до закону Генрі.

В циркуляційних контурах присутній самопливний процес десатурації і наступного насичення середовища в послідовних переміщеннях газорідного середовища у висхідній, а потім в опускній частинах контурів. Однак доцільно відмовитися від самопливності в таких процесах і перейти до організованої циркуляції по всій висоті середовища [30]. В цьому випадку реалізується потенціал висотного градієнта з додатковою функцією корегування і вирівнювання температурного поля, що особливо важливо у випадках сорочкових систем охолодження циліндро-конічних бродильних апаратів. Трансформація глюкози в спирт в режимі анаеробного бродіння супроводжується різницею вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G = 2870 - 2640 = 230 \text{ кДж/моль глюкози,}$$

а залишок у кількості 169 кДж/моль трансформується в теплоту. При циклічному зброджуванні в кожному кубічному метрі середовища зі 160 кг глюкози кількість біологічної теплоти повинна скласти біля 150220 кДж. Цієї теплової енергії за теплоти пароутворення спирту  $r_{сп.} = 910,9$  кДж/кг вистачає для відгонки 165 кг, що майже вдвічі перевищує питомий вихід спирту при бродінні.

Однак сучасні технології перегонки потребують трансформації низькопотенціальної теплоти у високопотенціальну, наприклад, за рахунок використання теплових насосів.

### **3.3 Термодинамічні характеристики процесів анаеробного і аеробного бродіння**

Сукупність хімічних, фізичних, біохімічних та мікробіологічних процесів до складності у такому поєднанні характеризується додатковим ускладненням і присутністю в них перехідних і усталених режимів з різними параметрами

швидкостей, тисків, температур тощо в умовах ендотермічних або екзотермічних реакцій, змінних концентрацій речовин, осмотичних тисків тощо. Змінюються швидкості зброджування практично на всіх етапах бродіння завдяки змінним концентраціям живильних речовин, наростаючим осмотичним тисками, змінам хімічного складу культуральних середовищ, зростаючим концентраціям мікроорганізмів. Утворення і накопичення в розчиненому стані діоксиду вуглецю завершується утворенням диспергованої газової фази та проявом газоутримувальної здатності. Останнє означає зростання потенціальної енергії газорідного шару і кінетичної енергії циркуляційних контурів. Основою створення останніх є подвійне підґрунтя у формі конвективного перемішування в результаті охолодження середовища і у зв'язку з присутністю диспергованої газової фази. При цьому першопричиною названих перетворень є хімічна енергія і матеріальні складові живильних речовин, представлені вуглецем, воднем і киснем.

Присутність дріжджів-цукроміцетів приводить до поділу культуральних середовищ на абіотичну і біотичну частину. Очевидно, що програма всіх перетворень здійснюється саме на користь біотичної частини зі збільшенням її біомаси, яке супроводжується синтезом  $C_2H_5OH$  і  $CO_2$  та змінами енергетичних потенціалів.

Останні відбуваються з різними коефіцієнтами корисної дії, які залежать від глибини перетворень вхідних матеріальних потоків і узагальнюються змінами ентропій. Звертання до останнього термодинамічного параметра пов'язано з відомим положенням про те, що другий закон термодинаміки не є абсолютним законом природи, а має значення тільки для макропроцесів і непридатний для мікросистем.

Всі самопливні процеси, в яких здійснюється перебіг від станів менш вірогідних до станів більш вірогідних, незворотні і пов'язані зі збільшенням ентропії. Звідси за Больцманом формулювання другого закону термодинаміки має форму "Всяка зміна стану системи відбувається самопливно в напрямку, за якого має місце перехід частин поділення" [66]. Відношення до положень

другого закону термодинаміки з боку фізиків і біологів від початку було дещо різним, оскільки для перших мав лише інтерес до енергетичних перетворень, тоді як для других – зміни, що відбуваються в організмах. Стійкість в змінах організмів сприймалася як природна притаманність, хоча цьому явищу є пояснення: завдяки незворотності відбувається виділення теплоти, яка фіксується у всіх клітинах організму завдяки ентропії. Явища на рівні тепловиділення живого організму є фундаментальною властивістю, яка в повній мірі відноситься до мікроорганізмів культуральних середовищ.

У зв'язку з викладеним метою цієї частини дослідження є оцінка доцільності і глибини біохімічних перетворень та їх енергетичних наслідків в технологіях анаеробного і аеробного бродіння.

Відомо, що дифузія або пасивний транспорт відбувається за наявності градієнтів концентрації, які протікають самопливно (без витрат енергії) доти, доки концентрації не зрівняються і сумарний потік не стане рівним нулю [6]. Проте щодо живих клітин таке вирівнювання може і не відбутися, якщо речовини безперервно синтезуються або, навпаки, втрачаються в хімічних реакціях в якійсь частині простору.

Дифузія в культуральних середовищах є кількоступеневою і стосується рідинної та газової фаз, поверхонь їх поділу та поверхонь поділу рідинної фази і клітин мікроорганізмів на рівнях зустрічних потоків. Ще більший рівень складності стосується ендогенних процесів в клітинах. Очевидно, що в таких середовищах має місце суміщення різноспрямованих і, одночасно, одномірних випадків у двокомпонентних системах.

Для біологічних систем характерним є існування зустрічних матеріальних і теплових процесів, в описі яких використовуються положення лінійної нерівноважної термодинаміки [102].

Відомо, що критеріями здатності системи здійснити те чи інше перетворення термодинамічної системи є знак прирощення термодинамічного потенціалу. Біоенергетичні потенціали, як правило, характеризуються змінами потенціалу Гіббса  $\Delta G$ . При  $\Delta G < 0$  процес відбувається самопливно з виділенням

енергії, оскільки енергія кінцевого стану менша за енергію початкового. Зміни в системі триватимуть доти, доки потенціал Гіббса не досягне мінімального значення [62].

Зміна вільної енергії залежить від умов перебігу процесу (температури, тиску, рН, концентрації реагуючих розчинених речовин тощо), а тому введено поняття зміни стандартної вільної енергії хімічної реакції  $\Delta G^\circ$ , тобто зміна вільної енергії хімічної системи, кожен з реагентів у якій вступає у хімічну реакцію в концентрації 1 моль/л у стандартних умовах ( $p = 101,325$  кПа,  $pH = 7,0$ ,  $T = 398$  К). Зміна стандартної вільної енергії пов'язана з константою хімічної рівноваги  $K$ :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (3.19)$$

Для біологічних систем рівноправними є перший закон термодинаміки і закон Гесса і за сталих тисків тепловий ефект біохімічних реакцій визначається зміною ентальпій.

У відповідності до другого закону термодинаміки зміни ентропії  $ds$  більші або дорівнюють сприйнятій системою приведеній елементарній теплоті:

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.20)$$

Для ізольованої системи  $\delta Q = 0$  і другий закон термодинаміки відображується у формі  $ds \geq 0$ . У рівноважних процесах ентропія залишається незмінною, а у незворотних зростає до максимального значення.

Розвиток біологічних систем має місце завдяки тому, що вони є відкритими за здійснення енерго- і масообміну із зовнішнім середовищем. Загальні зміни ентропій  $ds$  відбуваються як за рахунок виділення теплоти  $\delta Q_i$  за незворотних процесів, так і за рахунок притоку теплоти  $\delta Q_e$  зовні:

$$ds = \frac{\delta Q_e}{T} + \frac{\delta Q_i}{T} = ds_e + ds_i. \quad (3.21)$$

Диференціювання останньої умови приводить до виду:

$$\frac{ds}{d\tau} = \frac{ds_e}{d\tau} + \frac{ds_i}{d\tau}. \quad (3.22)$$

За незворотних процесів ентропія зростає і  $ds_i/d\tau > 0$ , але складова  $ds_e/d\tau$  може бути більшою і меншою за нуль. У зв'язку з цим можливі три випадки [6]:

1)  $ds/d\tau > 0$ , якщо  $ds_e/d\tau > 0$ , або якщо  $ds_e/d\tau < 0$  і

$$\left| \frac{ds_e}{d\tau} \right| < \left| \frac{ds_i}{d\tau} \right|,$$

то цей випадок відповідає патологічному стану речовини;

2)  $ds/d\tau < 0$ , якщо  $ds_e/d\tau < 0$  і  $\left| \frac{ds_e}{d\tau} \right| > \left| \frac{ds_i}{d\tau} \right|$  і цей випадок пов'язано з підвищенням рівня організації клітин;

3)  $ds/d\tau = 0$ , якщо  $ds_e/d\tau < 0$  і  $\left| \frac{ds_e}{d\tau} \right| = \left| \frac{ds_i}{d\tau} \right|$ , то досягається стаціонарний стан системи.

В біологічних і біохімічних процесах синтезу сировини рослинного походження на основі первинних речовин і за рахунок квантів сонячної енергії реалізується ситуація, за якої ентропія народжуваної біологічної системи зменшується з досягненням умови:

$$ds/d\tau < 0. \quad (3.23)$$

В основу технологій довготривалого зберігання продукції харчових виробництв покладено умови, за яких мікроорганізми, що їх супроводжують, були б знешкоджені або не могли розвиватися, а ферменти були б інактивовані.

При цьому біозу відповідає співвідношення  $ds/d\tau > 0$ , анабіозу –  $ds/d\tau \geq 0$  і абіозу –  $ds/d\tau = 0$ .

Вказаному переліку принципів біозу, анабіозу і абіозу відповідають швидкості зміни ентропії:

$$ds/d\tau > 0 \quad \text{або} \quad ds/d\tau = 0. \quad (3.24)$$

За використання принципів біозу досягається обмеження інтенсивності дихання продукції, випаровування вологи тощо за рахунок режимів складування і зберігання.

Принципу анабіозу відповідає збереження продукції в охолодженому стані

за рахунок зменшення швидкостей перебігу процесів обміну і поділу клітин, швидкостей хімічних реакцій, за рахунок збільшення в'язкості цитоплазми клітин та за рахунок утворення льоду і підвищення осмотичного тиску у рідинній фазі.

Таким чином ознакою процесів синтезу, зберігання і розпаду біологічних систем є термодинамічні перетворення, а знак термодинамічного потенціалу відповідає умовам протікання процесів. Для характеристики перебігу біоенергетичних процесів застосовується потенціал Гіббса  $\Delta G$ , оскільки вони в більшості відбуваються за сталих тисків і температур. При цьому

$$dG = dH - Tds, \quad (3.25)$$

де  $H$  – ентальпія і  $dH = du + pdv$ ;  $u$  – внутрішня енергія;  $p$  – тиск в системі;  $dv$  – зміна об'єму системи.

Перехід до сталих температур і об'єму призводить до визначення корисної роботи в системі за рахунок ізохорно-ізотермічного потенціалу або вільної енергії Гельмгольца  $F$ :

$$dF = du - Tds. \quad (3.26)$$

В рівнянні, що стосується потенціалу Гіббса, складова  $dH$  визначає зміну потенціальної енергії системи, а складова  $Tds$  – ту частину енергії, яка не може бути використана на здійснення корисної роботи і характеризує незворотність процесу. В реальних незворотних процесах:

$$Tds > \delta Q. \quad (3.27)$$

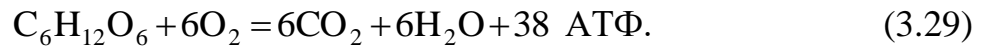
Процеси, що відповідають умовам (3.25) і (3.26), завжди спрямовуються на зменшення вільної енергії Гельмгольца і термодинамічного потенціалу Гіббса. Для стану рівноваги досягаються значення:

$$F = F_{\min}; \quad G = G_{\min}. \quad (3.28)$$

Виконання термодинамічного процесу, за якого  $\Delta G > 0$  потребує підведення зовні певної кількості енергії і у відповідності до знаку  $\Delta G$  розрізняють процеси екзергонічні і ендергонічні.

Звернемося до оцінки енергетичних перетворень в культуральних середовищах бродильних технологій.

Аеробне дихання:



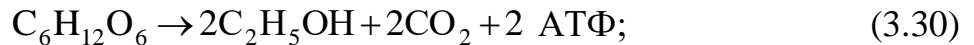
При цьому вільна енергія складає:

$$\Delta G = -2870 \text{ кДж/моль},$$

а ефективність процесу становить:

$$E_{\text{ф.}} = \frac{38 \cdot (-30,5)}{-2870} = 0,4038 = 40,38 \text{ \%}.$$

Анаеробне бродіння:



$$\Delta G = 2870 - 2640 = 230 \text{ кДж/моль}, \quad (3.31)$$

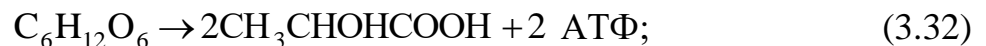
де 2870 і 2640 кДж/моль – відповідно енергетичні потенціали глюкози і етилового спирту.

В цьому процесі в розпорядження клітини переходить тільки та енергія, як збереглася у формі АТФ (за спиртового бродіння – 2 молекули АТФ), а залишок втрачається у вигляді теплової енергії. Це означає, що дріжджові клітини отримують лише  $2 \cdot 30,5 = 61$  кДж/моль глюкози, а залишок теплової енергії становить  $230 - 61 = 169$  кДж/моль глюкози.

Ефективність процесу становить:

$$E_{\text{ф.}} = \frac{2 \cdot (-30,5)}{230} = 0,265 = 26,5 \text{ \%}.$$

*Молочнокисле бродіння:*



$$\Delta G = -150 \text{ кДж/моль}$$

і ефективність процесу складе:

$$E_{\text{ф.}} = \frac{2 \cdot (-30,5)}{-150} = 0,407 = 40,7 \text{ \%}. \quad (3.33)$$

Кількість енергії, що запасється у формі АТФ, за аеробного дихання в 19 разів більші ніж при анаеробному бродінні. Пояснюється це тем, що значна частина енергії залишається "закритою" в етанолі і молочній кислоті. Енергія, що вміщується в етанолі для дріжджів, залишається назавжди недоступною і це означає, що спиртове бродіння з завданням одержання енергії є малоефективним і,

як мінімум, потребує додаткових надбудов для трансформації низькопотенціальних енергетичних потоків у високо потенціальні. З молочної кислоти значна кількість енергії може бути отримана за наявності кисню в середовищі: за наявності кисню молочна кислота перетворюється в піровиноградну і повністю окислюється до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  з додатковим утворення значної кількості молекул АТФ.

Наведені результати підрахунків ефективності різних процесів і систем не можуть вважатися остаточними, оскільки, по-перше, не враховувалася мета і призначення цих процесів, а отже, з ними безпосередньо не пов'язана і методика оцінки. У зв'язку з цим повернемося до додаткового аналізу розглянутих систем.

Так, аеробний процес вирощування біомаси хлібопекарських дріжджів здійснюється на цукровмісних середовищах з відповідним мінеральним забезпеченням і обов'язковою наявністю розчиненого кисню, що в поєднанні із заданими концентраціями цукру та інших сухих речовин забезпечує спрямованість процесу, як аеробного. Це означає можливість забезпечити обмежені і навіть стабілізовані значення осмотичних тисків культуральних середовищ за рахунок безперервного споживання  $\text{CР}$  і, одночасно, їх притоку. Очевидно, що така стабілізація стосується не лише осмотичного тиску, температури, оптимальних параметрів інших компонентів, а в цілому і всієї первинної системи середовища. Наявність безперервної аерації стабілізує не лише присутність розчиненого кисню, а й вилучення компонентів деструкції органічних речовин за життєдіяльності мікроорганізмів. У зв'язку з цим можливо стверджувати, що відбулося створення моделі повноцінного колообігу в існуванні середовища з показниками  $|\text{ds}_e/\text{dt}| \approx |\text{ds}_i/\text{dt}|$ . Хоча рівняння (3.29) відображує процес аеробного дихання з відповідними матеріальним і енергетичним балансом, однак воно не відображує змін, які стосуються синтезу біомаси дріжджів. Такому синтезу повинна відповідати умові (3.23) і це дає змогу зробити припущення про можливість окремої оцінки систем культурального середовища і біомаси мікроорганізмів, хоча і загальна їх оцінка є цілком правомірною. Якщо виходити з умови (3.29), то трансформація

кожного моля глюкози з утворенням  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  супроводжується показником  $\Delta G = -2870$  кДж/моль. Оскільки  $\Delta G$  визначається як зміна вільної енергії, то правомірно записати:

$$\Delta G = T ds, \quad (3.34)$$

звідси зміна ентропії складе:

$$ds = \frac{\Delta G}{T} = \frac{2870}{303} = 9,47 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (3.35)$$

Вказана зміна відбувається в межах певного часу, але подавання з відповідним балансом глюкози в середовище це зростання ентропії нівелює.

Накопичення біомаси дріжджів в перехідному процесі від його початку зростає і відповідно до цього процесу синхронізується подавання живильних компонентів до розрахункового значення накопичень, від якого розпочинається плановий відбір середовища з мікроорганізмами.

З умови (3.35) видно, що зростання температури культивування мікроорганізмів обмежує показник зміни ентропії і, навпаки, зниження значення  $T$  призводить до зростання  $ds$ . В останньому випадку ускладнюється стабілізація температурних режимів.

Існування мікроорганізмів та їх стан у багатьох випадках визначаються не тільки можливим діапазоном термодинамічних параметрів, а й швидкістю їх зміни. Особливий вплив при цьому має швидкість зміни ентропії.

Інформація про цю величину дозволяє оцінити швидкість дисипації різних видів енергії, що можуть бути перетворені в роботу або теплову енергію, за рахунок яких за сталої температури виконання роботи неможливе.

Швидкість зростання ентропії в самопливних незворотних процесах за сталих температур і тисків прямопропорційна швидкості зменшення термодинамічного потенціалу Гіббса:

$$\frac{ds_i}{dt} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{dG}{dt} > 0. \quad (3.36)$$

В анаеробному процесі бродіння зміна ентропії середовища становить:

$$ds = \frac{230}{303} = 0,759 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

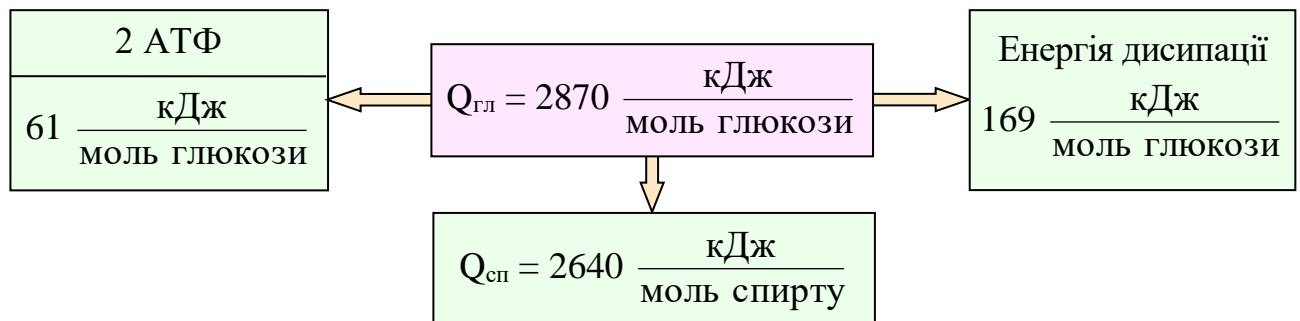
а коефіцієнт незворотних втрат визначаємо відношенням зміни вільної енергії до енергетичного потенціалу глюкози:

$$k_{н.в.} = \frac{\Delta G}{Q_{гл}} = \frac{230}{2870} = 0,08 = 8\% .$$

Додатково визначаємо ефективність матеріального і енергетичного балансів у формі відповідних коефіцієнтів:

$$\eta_{\text{мат}} = \frac{m_{\text{сп}}}{m_{\text{гл}}} = \frac{92}{180} = 0,51 = 51\% ; \quad \eta_{\text{ен}} = \frac{E_{\text{сп}}}{E_{\text{гл}}} = \frac{2640}{2870} = 0,92 = 92\% .$$

Енергетичний баланс анаеробного бродіння можна представити наступною схемою:



### 3.4 Висновки по розділу 3

Сукупність названих переваг і недоліків технологій, побудованих на основі процесів анаеробного бродіння в оцінці перспектив їх удосконалення дозволяють відмітити наступне.

1. Зброджувані середовища характеризуються двома енергетичними джерелами. Першопочатковим з них є хімічна енергія цукрів, яка підлягає мікробіологічним трансформаціям з визначеними співвідношеннями у формі вільної енергії Гіббса і теплоти переходу від АТФ до АДФ.

2. Залишок теплової енергії у кількості  $169 \text{ кДж/моль глюкози}$  частково приймає участь у створенні циркуляційних газорідинних контурів.

3. Синтез діоксиду вуглецю дріжджовими клітинами і створення диспергованої газової фази в рідинній в гравітаційному полі у формі гідростатичних тисків, законів Архімеда і Генрі створює джерело механічної

енергії в проявах потенціальної і кінетичної енергій. Це дозволяє:

- інтенсифікувати масообмінні процеси, забезпечувати зміни десатураційних явищ зі зниженням осмотичних тисків і відновленням сатураційних властивостей середовища за рахунок змінних програмованих тисків з витримкою в часі пауз на десатурацію (знижений тиск) і активовану сатурацію (підвищений тиск);

- влаштовувати організовану повноглибинну циркуляцію для використання потенціалу градієнта висотного насичення середовища на  $\text{CO}_2$ ;

- використовувати трансформовану біологічну теплоту бродіння для перегонки.

4. Оцінюючи систему "культуральне середовище – дріжджі" як термодинамічну систему можна прийти до висновку про те, що збільшення концентрації спирту в середовищі приводить до зростання міри неупорядкованості в ній зі зростаючим опором подальшого синтезу  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Це дає підставу провести аналогію такого перебігу процесу і результату до термодинамічного поняття ентропії. Присутність енерговитрат у формі зміни вільної енергії підтверджує таку аналогію і незворотність процесу. Важливо підкреслити, що намічене таким чином зростання аналога ентропії відноситься до середовища, але не до мікроорганізмів. Останнє припущення дозволяє зброджувану систему розглядати як дві підсистеми. Першою з них є рідинна фаза з розчиненими речовинами і зростаючою ентропією, і яка має контакт з навколишнім середовищем. Друга підсистема представлена сукупністю мікроорганізмів, в якій за рахунок споживання енергії і матерії з першої реалізується синтез мікроорганізмів зі зменшенням ентропії.

5. Співіснування першої і другої підсистем не є завершеним колообігом органічних речовин, оскільки на виході з першої присутній один кінцевий елемент розпаду (це діоксид вуглецю) і органічна речовина з потужним енергетичним потенціалом –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , кінцева деструкція якого за межами системи повинна завершитися утворення  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$ .

6. Енергоматеріальним виходом другої підсистеми є синтезована біомаса

мікроорганізмів, яка в рамках природних колообігів може бути використана.

7. Прикладом організації інтенсивного аеробного бродіння є технології вирощування хлібопекарських дріжджів. За рахунок безперервного притоку води і компонентів живлення та такого ж рівномасового відбору середовища створюються можливості стабілізації системи з обмеженими значеннями осмотичних тисків. Відсутність за аеробного дихання синтезу  $C_2H_5OH$  помітно обмежує осмотичні тиски середовищ, який в таких умовах створюється тільки синтезованим діоксидом вуглецю.

До того ж кількість останнього в розчиненій формі суттєво обмежується безперервною аерацією та максимально можливим насиченням у відповідності до закону Генрі.

8. Штучним обмеженням осмотичних тиски  $C_2H_5OH$  в безперервних технологіях анаеробного бродіння могло би бути поєднання цього процесу з безперервним видаленням спирту. До числа можливих вторинних процесів по обмеженню концентрацій спирту можливо віднести перегонку під вакуумом за рахунок теплового потенціалу вільної енергії. Важливо, що за таких умов обмежуються витрати первинних енергоносіїв на брагоперегонних процесах і одночасно зменшуються витрати на стабілізацію температурних режимів бродіння.

## РОЗДІЛ 4 ОСМОТИЧНІ ТИСКИ В СЕРЕДОВИЩАХ АНАЕРОБНОГО БРОДІННЯ

### 4.1 Осмотичні явища в розбавлених розчинах

Порівняння умов існування і життєдіяльності дріжджів-цукроміцетів в аеробних і анаеробних середовищах приводить до висновку про їх принципову відмінність. Накопичення спирту і діоксиду вуглецю приводить до зростаючих значень осмотичних тисків, тоді як зростання концентрацій мікроорганізмів такого наслідку не мають. В останньому випадку осмотичні тиски стосуються концентрацій розчиненого цукру як живлення, які до того ж обмежуються технологічними умовами.

Лише в умовах синтезу мікроорганізмів на основі розчинів меляси має місце накопичення нецукрів як складової сировини. Проте в режимах синтезу дріжджів в повітряно-приточних системах і цей недолік нівелюється.

Зміни культуральних середовищ в процесах анаеробного бродіння пов'язані з розпадом кожної молекули глюкози на дві молекули етилового спирту і дві молекули діоксиду вуглецю. Це означає, що в умовах матеріального балансу розчинених речовин має місце різке зростання осмотичних тисків розчинів у зв'язку зі зменшеними молекулярними масами нових речовин.

*Осмос* (грец. *ὄσμωσις* – *поштовх, тиск*) – це одностороння дифузія розчинника через напівпроникну перегородку (мембрану), що відділяє розчин від чистого розчинника або розчину меншої концентрації [85]. Таке явище обумовлено спрямованістю системи до термодинамічної рівноваги по обидва боки мембрани і характеризується осмотичним тиском, який необхідно прикласти з боку розчину для припинення осмосу.

Осмос і осморегуляція присутні в фізико-хімічних і фізіологічних процесах, які забезпечують відносну сталість осмотичного тиску всередині клітин внутрішнього середовища. У результаті осмос регулює масообмін,

забезпечуючи живлення і виведення речовин метаболізму, а також їх затримку і термін виведення з організму.

Термін "розбавлений розчин" стосується суміші кількох речовин, кількість однієї з яких домінує над іншими. Основна речовина є розчинником, а інші – розчиненими речовинами. Розчини можуть бути в твердому стані, у формі рідини (істинні розчини), водні і неводні та газоподібні (газові суміші) [8, 10].

Якщо розчинювана речовина подрібнюється на окремі молекули (молекулярна дисперсність речовини), то утворюється молекулярний істинний розчин. У випадках істинних іонних розчинів відбувається розпад речовин на іони. окрім того існують колоїдні розчини, в яких присутні зависі речовин [7].

Кількість розчиненої речовини визначається її концентрацією. За випадків, коли молекули речовин повністю дисоціюють в асоційованих розчинниках утворюються сильні електроліти. Взаємодія утворених іонів з молекулами розчинника приводить до явища гідратації.

В розбавлених розчинах має місце хаотичний рух молекул розчиненої речовини, аналогічний руху молекул газу. Однак для розчинених молекул максвелловські розподіли швидкостей не відповідають рівно як і закон розподілу вільних пробігів та інші газокінетичні закономірності. В результаті переважного руху молекул розчинника у бік розчину рівновага в системі розчинник – мембрана – розчин підтримується осмотичним тиском розчиненої речовини в розчині, який визначається рівнянням Вант-Гоффа [39]:

$$\pi_{\text{осм}} = \frac{n}{V}RT, \quad (4.1)$$

де  $n$  – число молей розчиненої речовини в об'ємі  $V$  розчину;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура.

Рівноважна концентрація розведеного розчину, яка виникає за розчинення в рідині або твердому тілі газу, пропорційна тиску газу і не залежить від природи газу і конденсованої фази (закон розчинності Генрі). Це твердження відповідає умові відсутності хемосорбції.

Тиск насиченої пари над розбавленим розчином менший ніж над чистою рідиною. Відносне пониження тиску пари пропорційне концентрації розчину і не залежить від природи розчиненої речовини (закон Рауля) [102].

Присутність у розчиннику молекул розчиненої речовини підвищує температуру кипіння і знижує температуру переходу до твердого стану (замерзання) на величину, пропорційну концентрації розчину і не залежить від хімічної природи розчиненої речовини (закон Рауля) [39].

За змін концентрацій речовин реакцією середовища є зміна осмотичних тисків і їх визначають на основі принципу суперпозиції. Для прикладу звернемося до закономірності  $\pi_{\text{осм}} = nRT/V$ , що відображує закон Гей-Люссака. Так за бродіння молекулярна маса глюкози складає 180 одиниць, а молекулярні маси вихідних речовин складають 46 і 44 одиниці. У зв'язку з цим у відповідності до закону Вант-Гоффа, і з врахуванням рівняння матеріального балансу [52]

$$m_{\text{ц}} = m_{\text{сп}} + m_{\text{CO}_2} \uparrow, \quad (4.2)$$

де  $m_{\text{ц}}$ ,  $m_{\text{сп}}$  і  $m_{\text{CO}_2}$  – відповідно маси цукру, спирту і діоксиду вуглецю, початковий осмотичний тиск розчину цукру за молекулярної маси  $M_{\text{ц}}$  складає:

$$\pi_{\text{ц(п)}} = \frac{m_{\text{ц}}RT}{M_{\text{ц}}V}. \quad (4.3)$$

Умова (4.2) виконується лише на певному відрізку часу, оскільки за досягнення стану насичення середовища діоксидом вуглецю він почне виділятися у формі газових бульбашок.

Формула (4.3) записана на початок процесу, коли в середовищі присутній тільки розчинений цукор, а від початку бродіння маса цукру, що перебуває в розчиненому стані зменшується і тоді  $m_{\text{ц}} = m_{\text{ц}}(t)$ . Відповідно до цього загальний осмотичний тиск середовища визначимо на основі принципу суперпозиції у формі:

$$\pi_{\text{сер}} = \left( \frac{m_{\text{ц}}(t)}{M_{\text{ц}}} + \frac{m_{\text{сп}}(t)}{M_{\text{сп}}} + \frac{m_{\text{CO}_2}(t)}{M_{\text{CO}_2}} \right) \frac{RT}{V}, \quad (4.4)$$

де  $m_{\text{ц}}(t)$ ,  $m_{\text{сп}}(t)$  та  $m_{\text{CO}_2}(t)$  – відповідно маси речовин як функції часу  $t$ .

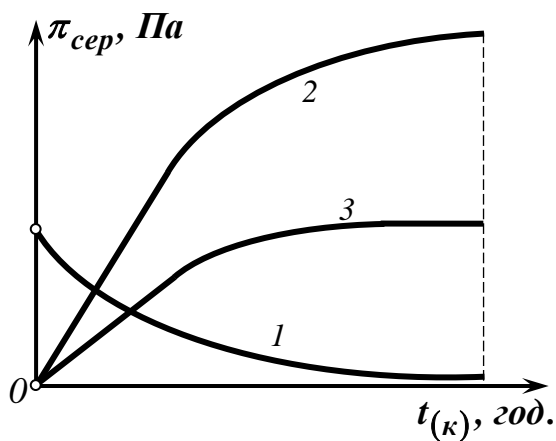
Оскільки режими зброджування цукрів регламентовані, то такими ж є динаміки накопичень в середовищах етилового спирту, діоксиду вуглецю і біомаси дріжджів.

На момент завершення бродіння одержуємо кінцеве значення  $m_{\text{ц}}(t)_{(к)} = 0$  і кінцевий осмотичний тиск визначається залежністю

$$\pi_{\text{сер}(к)} = \left( \frac{m_{\text{сп}}(t)_{(к)}}{M_{\text{сп}}} + \frac{m_{\text{CO}_2}(t)_{(к)}}{M_{\text{CO}_2}} \right) \frac{RT}{V}, \quad (4.5)$$

де  $m_{\text{CO}_2}(t)_{(к)}$  – кінцеве значення маси розчиненого діоксиду вуглецю, яке відповідає стану насичення середовища.

За умови, що цукор в технологічному процесі задається на складку, зниження його концентрації буде змінюватися від максимуму до нуля, а концентрації етилового спирту і діоксиду вуглецю зростають від нуля до максимальних значень. Відповідно до них змінюються і осмотичні тиски. За своєю структурою біохімічні реакції в культуральних середовищах



**Рис. 4.1** Графіки зміни осмотичних тисків за складовими розчинів: 1 – цукру; 2 – етилового спирту; 3 – діоксиду вуглецю

наближаються до реакцій першого порядку і їх перебіг відображується динамікою зброджування, на яку впливають природні властивості мікроорганізмів. В загальному випадку графічна інтерпретація відображує складові змін осмотичних тисків на рис. 4.1.

В існуючих технологіях бродильних виробництв етанолу максимальні його концентрації наближаються лише до 12 %, оскільки

за таких концентрацій проявляються бактеріостатичні ефекти і бродіння

припиняється.

У зв'язку з цим початкові концентрації цукрів мають бути узгодженими з критичною концентрацією етилового спирту разом зі складовою осмотичного тиску  $\text{CO}_2$ , хоча в прогнозних оцінках цього показника у більшості випадків називають концентрацію спирту. Не виключено, що така ситуація може пояснюватися різними величинами часток впливу  $\text{CO}_2$  і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , оскільки розчинність спирту у воді не обмежується, тоді як закон Генрі накладає жорстке обмеження розчинності діоксиду вуглецю. Для порівняння наведемо деякі співвідношення, які стосуються осмотичних тисків.

Розрахуємо осмотичний тиск 12 %-ного розчину етилового спирту за температури  $30\text{ }^\circ\text{C}$  і визначимо об'єм цього розчину, в якому розчинено 1 г/моль цієї речовини.

1 г/моль етилового спирту  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  дорівнює 46 г. З деякою похибкою приймемо, що 12 %-вий розчин спирту – це такий розчин, в 1 л якого міститься

120 г спирту. Тоді маємо співвідношення:

1 л	–	120 г
V	–	46 г.

Звідси 
$$V = \frac{46 \cdot 1}{120} = 0,383 \text{ л}$$

і таким чином осмотичний тиск складає

$$\pi = \frac{8,314 \cdot 10^3 (273 + 30) 10^{-6}}{0,383} = 6,58 \text{ МПа.}$$

Значення абсолютної температури середовища прийнято  $T = 303 \text{ К}$  ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ ) як таке, що відповідає оптимальній температурі культуральних середовищ [50, 62, 71, 76, 101].

Зниження температури культуральних середовищ супроводжується зменшенням осмотичних тисків: так при  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$   $\pi = 6,36 \text{ МПа}$ , при  $t = 10\text{ }^\circ\text{C}$   $\pi = 6,14 \text{ МПа}$ , а при  $t = 2\text{ }^\circ\text{C}$   $\pi = 5,96 \text{ МПа}$ .

Хоча в сучасну технологію зниження температур бродіння не входить, проте в пивоварному виробництві етапи доброджування зі зниженням температури до  $0 \dots 2\text{ }^\circ\text{C}$  передбачаються.

Виконаємо оцінку осмотичних тисків, створюваних діоксидом вуглецю.

Відомо, що розчинність  $\text{CO}_2$  в культуральних середовищах залежить від парціального тиску газової фази, температури і фізико-хімічних властивостей середовищ [52, 60, 62, 85] і ці залежності достатньо визначені. Утворення диспергованої газової фази відбувається в повному об'ємі середовища, тому гідростатичні тиски в них також впливають на розчинність, яку в наближених розрахунках визначимо опосередкованими і стабілізованими на межі максимальної розчинності. Для оцінки порівняльних впливів розрахунки виконаємо для концентрацій діоксиду вуглецю 5, 10 і 20 г/л.

1 г/моль  $\text{CO}_2$  дорівнює 44 г і за цим показником визначимо параметр  $V$  для вказаних розчинностей газу:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} 1 \text{ л} \rightarrow 5 \text{ г} \\ V \rightarrow 44 \text{ г} \\ \hline V = 8,8 \text{ л;} \end{array} & \begin{array}{l} 1 \text{ л} \rightarrow 10 \text{ г} \\ V \rightarrow 44 \text{ г} \\ \hline V = 4,4 \text{ л;} \end{array} & \begin{array}{l} 1 \text{ л} \rightarrow 20 \text{ г} \\ V \rightarrow 44 \text{ г} \\ \hline V = 2,2 \text{ л.} \end{array} \end{array}$$

У відповідності до цих показників визначено осмотичні тиски при температурі –  $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$\pi = 0,286 \text{ МПа}; \quad \pi = 0,583 \text{ МПа}; \quad \pi = 1,139 \text{ МПа}$$

і при температурі –  $t = 10 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\pi = 0,267 \text{ МПа}; \quad \pi = 0,534 \text{ МПа}; \quad \pi = 1,066 \text{ МПа.}$$

З наведених даних витікає, що за інших рівних умов в процесах бродіння осмотичний тиск розчину спирту переважає осмотичний тиск розчину  $\text{CO}_2$  майже на порядок. Перший зростає неперервно до завершення бродіння, а тиск від діоксиду вуглецю стабілізується на рівні насичення (рис. 4.1).

Динаміка зміни осмотичного тиску розчину цукру еквівалентна зменшенню концентрації глюкози, цукрози та інших моно- і діцукрів.

Концентрація цукрів на початку процесу є найбільшою і в їх складі можуть бути моноцукри глюкоза і фруктоза та діцукор цукроза. За гідролізу цукроза розпадається з утворенням молекул глюкози і фруктози (утворювана суміш цих моноцукрів має назву інвертного цукру). Очевидно, що рівень

гідролізу діцукрози певним чином визначає осмотичний тиск розчину.

Покажемо це з врахуванням різних концентрацій цукрози і моноцукрів. Припустимо, що у вхідному потоці присутня цукроза і вона не гідролізується. Її кількість знайдемо з умови, що з одної молекули  $C_{12}H_{22}O_{11}$  буде синтезовано 4 молекули спирту. Тоді за масової концентрації спирту 12 % необхідно мати глюкози і фруктози в кількості  $m_{\text{гл}} = \frac{180 \cdot 120}{92} = 234$  г, а перерахунок на цукрозу визначається співвідношенням:

342	–	360
цукроза		глюкоза + фруктоза
$m_{\text{фр}}$	–	234
$m_{\text{фр}} = \frac{342 \cdot 234}{360} = 222,3 \text{ г.}$		

Перерахунок на об'єм середовища приводить до результату:

$$1 \text{ л} - 222,3 \text{ г}$$

$$V - 342 \text{ г}$$

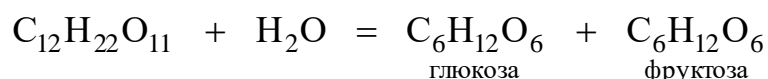

---


$$V = \frac{342 \cdot 1}{222,3} = 1,538 \text{ л,}$$

що відповідає осмотичному тиску:

$$\pi = \frac{8,314 \cdot 10^3 (273 + 30) 10^{-6}}{1,538} = 1,637 \text{ МПа.}$$

Оскільки осмотичний тиск середовища визначається через масову концентрацію і молекулярну масу у співвідношенні  $m/M$ , то за гідролізу цукрози у формі:



він зростає. Якщо вважати, що в процесі бродіння трансформації глюкози і фруктози рівнозначні і їх сумарна маса відповідає масі цукрози, то результат підрахунку осмотичного тиску зводиться до наступного:

$$1 \text{ л} - 222,3 \text{ г}$$

$$V - 180 \text{ г}$$


---

$$V = \frac{180 \cdot 1}{222,3} = 0,81 \text{ л,}$$

і осмотичний тиск розчину:

$$\pi = \frac{8,314 \cdot 10^3 (273 + 30) 10^{-6}}{0,81} = 3,11 \text{ МПа.}$$

Таким чином, розкладання цукрози на глюкозу і фруктозу підвищує осмотичні тиски майже вдвічі. Така трансформація практично обов'язкова, оскільки цукрозу безпосередньо дріжджі не засвоюють. Цукроза під дією ферменту сахарази розкладається на глюкозу і фруктозу, які під дією ферментів дріжджової клітини трансформуються в етиловий спирт і діоксид вуглецю, а мальтоза ферментом мальтазою розкладається на дві молекули глюкози. Присутність мальтози в культуральних середовищах пов'язана з ферментативним гідролізом крохмалю амілолітичними ферментами.

Названий перелік живильних компонентів зброджуваних середовищ є далеко неповним, що не знайшло відображення в осмотичних тисках. Однак найважливішими факторами бродіння є присутність в середовищах цукрів, етилового спирту, діоксиду вуглецю і концентрації дріжджів. Процеси, що протікають при бродінні можливо лише умовно поділити на частини лаг-фази головного бродіння і доброджування, однак вони складають цільний комплекс.

## 4.2 Трансформації осмотичних тисків

Результати аналізу технологій бродіння в спиртовій, виноробній і пивоварній галузях показують спільність особливостей організації їх процесів. Підготовка вхідних матеріальних потоків стосується оцукрювання крохмалевмісних складових у виробництві етилового спирту, одержання розчинів екстрактивних речовин в пивоварних технологіях та безпосереднього використання цукрів у виноградному суслі. Підготовлені таким чином матеріальні потоки в бродильних апаратах доповнюються дріжджовими культурами і після перебігу періодів лаг-фаз розпочинаються усталені процеси бродіння.

Відомо, що лаг-фази пов'язані з адаптацією дріжджів до нових умов і їх реакціями на осмотичні, температурні та хімічні шоки. При цьому осмотичні шоки на початку процесів визначаються присутністю розчинених цукрів та інших сухих речовин і основну їх частку складають цукри.

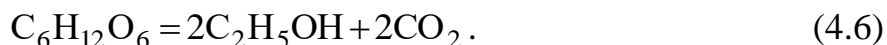
Концентрації цукрів та інших екстрактивних речовин розраховують з врахуванням очікуваних кінцевих результатів. Такими результатами у спиртовій промисловості є гранична концентрація спирту у бражці, концентрація діоксиду вуглецю 10 г/л у виробництві шампанського, або нормативні концентрації спирту і CO<sub>2</sub> у пивоварінні. В технологіях первинного виноробства в класичних схемах концентрації цукрів відповідають вхідним матеріальним потокам. Таким чином, початкові концентрації цукрів визначають початкові осмотичні тиски. З цієї точки зору найбільш вразливими є технології бродіння спиртової галузі через обмеження граничних осмотичних тисків за умовами бактеріостатичних ефектів по дріжджам. В цій галузі вимушені обмежуватися концентраціями спирту в бражці в межах 8...10 %, а в технологіях виробництва шампанського за рахунок використання осмофільних дріжджів досягаються показники 11...12 % [14, 63].

До чинників впливу на осмотичні тиски окрім розчинів цукрів і синтезованого спирту додається складова, яка стосується розчиненого діоксиду вуглецю. Остання обмежується максимумом розчинності у відповідності до закону Генрі на відміну від спирту, розчинність якого фізично не обмежується. За цією складовою обмеження настає через бактеріостатичні ефекти. Оскільки біохімічні трансформації в зброджуваних середовищах пов'язані з перетворенням кожної молекули глюкози у дві молекули C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH і дві молекули CO<sub>2</sub>, то у відповідності до рівняння Вант-Гоффа має місце безперервне зростання осмотичних тисків [49].

В табл. 4.1 і на рис. 4.2 відображені розрахункові дані, які стосуються початкових концентрацій цукру в бражках з розрахунку на кінцеві концентрації спирту, початкові та кінцеві значення осмотичних тисків. З наведених даних видно, що різниця між кінцевими і початковими осмотичними тисками зростає

зі збільшенням кінцевих концентрацій  $C_2H_5OH$ . В цьому аналізі алгоритм розрахунків передбачав наступну послідовність.

За показником кінцевої концентрації спирту в бражці визначалася початкова концентрація цукру в середовищі на основі закону Гей-Люссака, за яким маємо:



Наприклад, за кінцевої концентрації етилового спирту 8 % його масова концентрація становитиме  $80 \text{ кг/м}^3$ , а початкова концентрація цукру  $m_{ц(п)}$  визначається з умови:

$$\frac{180}{m_{ц(п)}} = \frac{2 \cdot 46}{80} \quad (4.7)$$

$$m_{ц(п)} = \frac{180 \cdot 80}{92} = 156,5 \text{ кг/м}^3, \quad (4.8)$$

де 180 і 46 – відповідно молекулярні маси глюкози і етилового спирту.

**Таблиця 4.1 – Початкові, кінцеві концентрації цукру і спирту та осмотичні тиски в середовищах [49]**

Початкова концентрація цукру, $\text{кг/м}^3$	Початковий осмотичний тиск, МПа	Кінцева концентрація спирту, % мас.	Кінцевий осмотичний тиск, МПа
156,5	1,152	8	4,373
176,09	1,298	9	4,92
195,65	1,44	10	5,468
215,22	1,374	11	6,01
234,78	1,725	12	6,56
254,34	1,873	13	7,12
273,9	2,02	14	7,66

Початковий осмотичний тиск створюється тільки розчином цукру, осмотичний тиск якого визначається залежністю

$$\pi_{осм} = \frac{m_{ц}RT}{M_{ц}}, \text{ МПа}, \quad (4.9)$$

де  $m_{ц}$  – маса цукру;  $M_{ц}$  – молекулярна маса цукру;  $R$  – універсальна газова стала;  $T = 303 \text{ К}$  – абсолютна температура середовища.

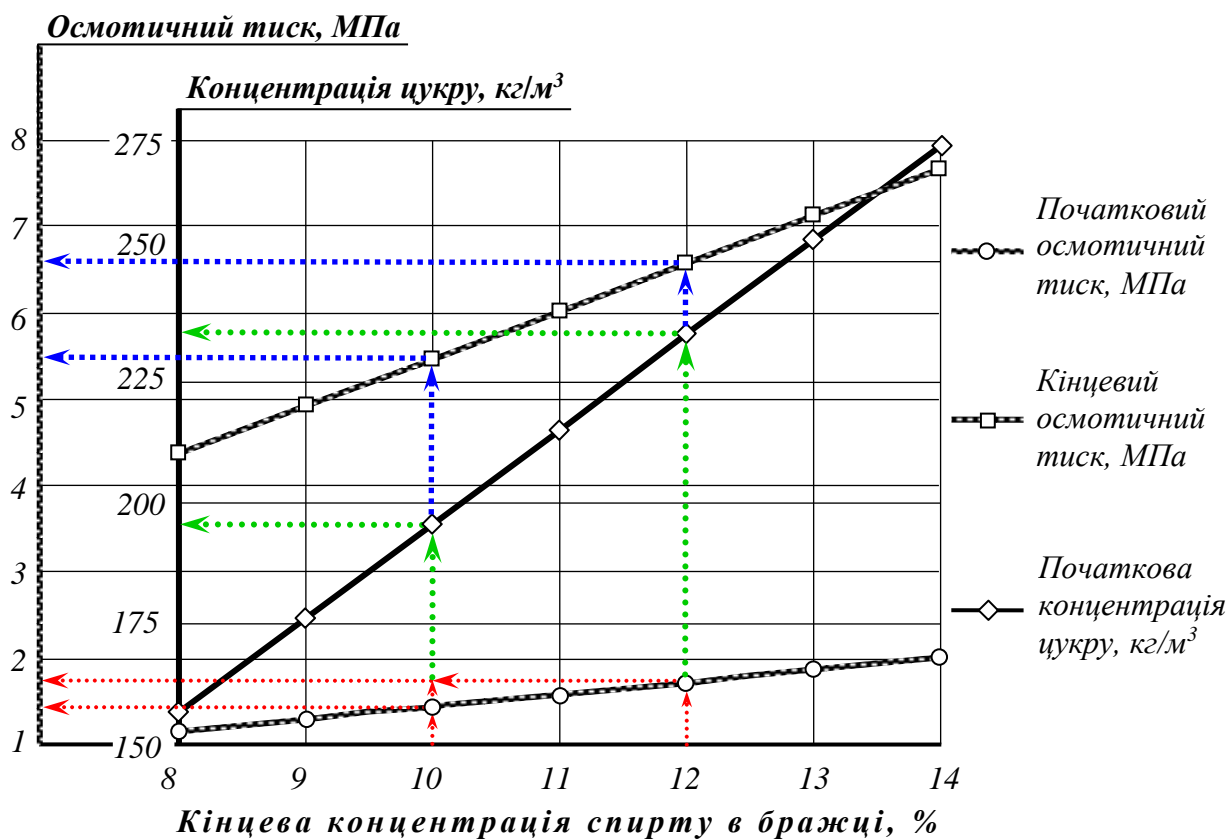


Рис. 4.2 Графічні залежності початкового і кінцевого осмотичного тиску та початкової концентрації цукру від кінцевої концентрації спирту

З розрахунку на цукрозу з молекулярною масою  $M_{\text{ц}} = 342,3$  для початкової  $m_{\text{ц}} = 156,5$  кг в  $1 \text{ м}^3$  середовища маємо:

$$\pi_{\text{осм}} = \frac{156,5 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 303 \cdot 10^{-6}}{342,3} = 1,152, \text{ МПа.} \quad (4.10)$$

Кожному із значень кінцевої концентрації спирту відповідають початкові концентрації цукру, а кінцеві концентрації цукрів дорівнюють нулю. Тоді кінцевий осмотичний тиск розчину етилового спирту визначається його масовою концентрацією. В нашому випадку вона складає  $80 \text{ кг/м}^3$ :

$$\pi_{\text{осм(к)}} = \frac{80 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 303 \cdot 10^{-6}}{46,07} = 4,373, \text{ МПа.} \quad (4.11)$$

Графічне відображення залежностей на рис. 4.2 дозволяє отримати їх математичну формалізацію у вигляді лінійних функцій.

Початкова концентрація цукру в залежності від кінцевої концентрації

спирту в бражці приводиться до виду

$$c_{ц(п)} = 19,56 c_{сп(\%)}, \text{ кг/м}^3. \quad (4.12)$$

Аналогічно отримуємо для початкового осмотичного тиску:

$$\pi_{(п)} = 0,1447 c_{сп(\%)}, \text{ МПа} \quad (4.13)$$

і для кінцевого осмотичного тиску

$$\pi_{(к)} = 0,546 c_{сп(\%)}, \text{ МПа}, \quad (4.14)$$

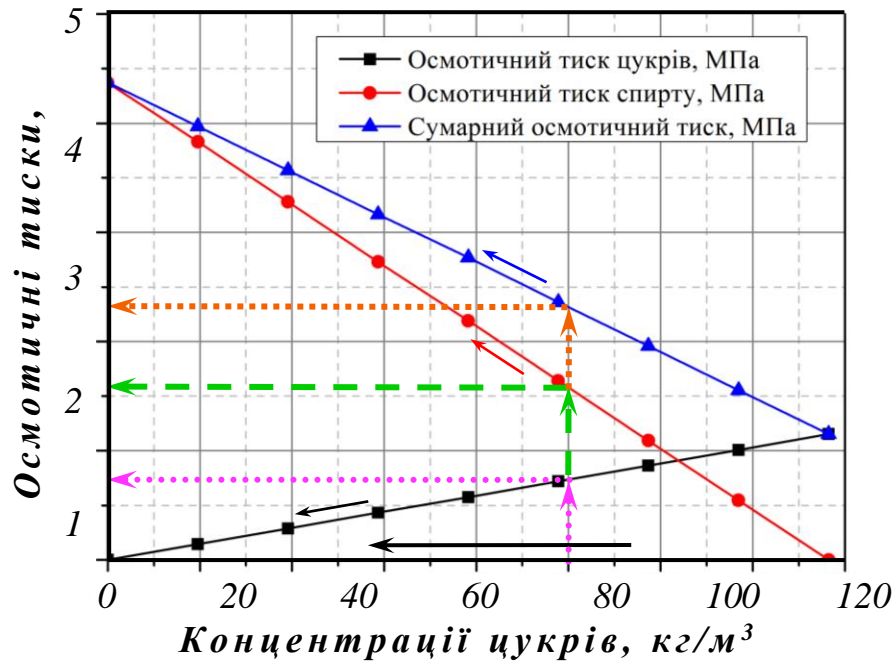
де  $c_{сп(\%)}$  – кінцева концентрація спирту в бражці, %.

Лінійний характер одержаних залежностей приводить до висновку про їх відповідність законам Рауля і Вант-Гоффа і до логічності зростання початкових і кінцевих осмотичних тисків розчинів і різниці між ними. Очевидно, що такий висновок відповідає феноменологічному аналізу щодо перебігу процесів в технологіях зброджування цукрів, а особливості матеріальних трансформацій відображаються графіками змін параметрів системи на рис. 4.2 та 4.3. На рис. 4.2 по горизонталі відкладено кінцеві концентрації спирту в бражці в діапазоні від 8 до 14 %, а по вертикалі відповідні їм початкові концентрації цукрів, початкові осмотичні тиски розчинів цукрів та кінцеві осмотичні тиски розчинів спирту.

Вирішення завдання пошуку параметрів такої системи дублюється рівняннями (4.12) – (4.14).

**Таблиця 4.2 – Динаміка зміни концентрацій зброджуваних цукрів і накопичуваного етилового спирту та осмотичних тисків середовищ [49]**

Динаміка зміни концентрації цукрів, кг/м <sup>3</sup>	Осмотичний тиск цукрів, МПа	Осмотичний тиск етилового спирту, МПа	Сумарний осмотичний тиск, МПа
156,5	1,152	0	1,152
136,94	1,008	0,546	1,554
117,38	0,864	1,093	1,96
97,81	0,72	1,64	2,36
78,26	0,576	2,19	2,77
58,69	0,432	2,73	3,165



**Рис. 4.3** Динаміка змін осмотичних тисків в зброджуваних середовищах у відповідності до змін концентрації цукру

39,13	0,288	3,28	3,568
19,056	0,144	3,83	3,972
0	0	4,37	4,373

В табл. 4.2 та на рис. 4.3 наведено результати розрахунків, які стосуються змін осмотичних тисків в зброджуваних середовищах у відповідності до змін концентрацій цукрів. Початкове значення осмотичного тиску визначається складовою цукру від  $156,5 \text{ кг/м}^3$ , яке надалі лінійно зменшується до показника близького до нуля, а осмотичні тиски розчинів спирту лінійно зростають. Загальний результат визначається сумою показників осмотичних тисків розчинів цукру і спирту.

В основу розрахункових даних, наведених в табл. 4.1 і 4.2 поставлена система відліку від значень масової кінцевої концентрації спирту у відсотках. Зміна цього показника на одиницю в бік зменшення приводить до зменшення осмотичного тиску розчину цукру на  $0,146 \text{ МПа}$  і для розчину спирту на  $0,547 \text{ МПа}$ . Збільшення початкового показника концентрації  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  на одиницю

відповідно приводить до зростання осмотичних тисків на вказані величини.

Анаеробне бродіння супроводжується насиченням культурального середовища діоксидом вуглецю, рівень концентрації якого залежить від температури і парціального тиску. Оскільки газова фаза в середовищі представлена  $\text{CO}_2$ , то його парціальний і фізичний тиски співпадають. Окрім того на додаток до тиску в газовому середовищі слід врахувати гідростатичні тиски.

Зростання температури культурального середовища знижує розчинність діоксиду вуглецю, а рівно і осмотичного тиску за цим показником і, одночасно, за фізичним законом Вант-Гоффа він збільшується. Однак за стабілізованої температури середовища, наприклад, на рівні  $30\text{ }^\circ\text{C}$  осмотичний тиск розчину  $\text{CO}_2$  наближається до значення  $0,286\text{ МПа}$ . Останнє значення слід вважати опосередкованим у зв'язку з існуванням в середовищах вертикальних циркуляційних контурів. У зв'язку з цим і у відповідності до принципу суперпозиції в динаміці зброджування середовищ загальний осмотичний тиск слід визначати сумою осмотичних тисків розчинених цукру, етилового спирту і діоксиду вуглецю.

Причинами утворення циркуляційних контурів в зброджуваних середовищах є синтез діоксиду вуглецю і утворення ним диспергованої газової фази, а також присутність охолоджувальних сорочок. Останні створюють опускні периферійні частини контурів, а потоки диспергованої газової фази тяжіють до створення висхідної частини контуру в центральній частині апарата по всій висоті. Присутність поля сил тяжіння і змінного по висоті тиску гідростатичного поля приводить до змінних фізичних тисків, різних рівнів розчинності  $\text{CO}_2$  і змін осмотичних тисків в локальних зонах циркуляційних контурів.

Зміна концентрацій цукру, етилового спирту та зміни осмотичних тисків відбуваються в часі, а тому можуть бути відображеними відповідними швидкостями таких змін, які залежать від властивостей мікроорганізмів, їх концентрацій та фізико-хімічних властивостей середовищ. Очевидно, що

показники швидкості зброджування цукрів залежать від змін осмотичних тисків у тому числі. Зміни концентрацій цукрів, етилового спирту і осмотичних тисків за одиницю часу визначають їх швидкості, які, як і концентрації, між собою взаємопов'язані. Якщо швидкість зміни концентрації цукру позначити як  $dm_{\text{ц}}/dt$ , то швидкості змін концентрацій спирту і синтезу діоксиду вуглецю відобразяться залежностями:

$$\frac{dm_{\text{сп}}}{dt} = 0,511 \frac{dm_{\text{ц}}}{dt} \quad \text{і} \quad \frac{dm_{\text{CO}_2}}{dt} = 0,489 \frac{dm_{\text{ц}}}{dt}. \quad (4.15)$$

За технологічної необхідності в результаті відповідних коректив досягаються задані матеріальні співвідношення в зброджуваних середовищах і відповідні їм осмотичні тиски.

Перехід від середовищ з визначеними складовими і концентраціями сухих речовин (СР) до середовищ харчових технологій означає суттєве підвищення рівня складності у визначенні осмотичних тисків. Навіть у випадках чіткого визначення концентрацій і молекулярних мас вхідних потоків і кінцевого результату їх трансформацій питання залишається відкритим у зв'язку з тим, що сам перехід супроводжується синтезом і присутністю речовин перехідних процесів. Очевидно, що в таких випадках в нагоді міг би бути принцип суперпозиції, але лише за умови відомого хімічного і концентраційного складу. Однак в сучасних умовах і за відсутності відповідних аналізаторів питання залишається відкритим.

Для оцінки ступеня складності розв'язання задач по визначенню величин осмотичних тисків розглянемо приклад технології, в якому перебіг перехідних характеристик є виразно представленим. Таким прикладом може бути процес шампанізації вина в його класичному представленні [99], який складається з таких стадій:

- приготування тиражної суміші змішуванням купажних виноматеріалів з тиражним лікером, цукром-піском;
- змішування тиражної суміші з розводкою чистої культури дріжджів і з матеріалами оклеювання;

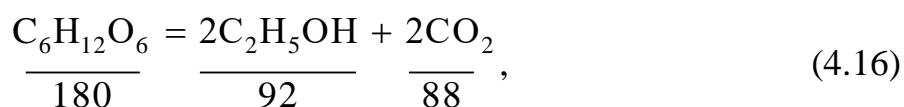
- фасування тиражної суміші і герметизація пляшок пробками і металевими скобами;
- вкладання пляшок в штабелі в горизонтальному положенні для вторинного бродіння при температурі 10–15 °С і трирічної витримки;
- перекладка пляшок і перемішування середовищ для завершення процесів біохімічних перетворень.

Відповідно до вимог мікробіологічного забезпечення в кожній пляшці присутні від 5 до 50 млрд. клітин дріжджів, що відповідає рівню до 20 м<sup>2</sup> площі масообміну клітин з середовищем.

Біохімічний процес витримки вина поділяється на 4 періоди:

1. Активне бродіння, розмноження і приріст біомаси (до 15 діб);
2. Відмирання клітин і перехід ферментів і біологічно активних речовин в середовище пляшки (до 100 діб);
3. Активний розвиток ферментативних процесів (до 350 діб);
4. Інактивація ферментів і затухання всіх біохімічних процесів.

З точки зору інтересів визначення динаміки осмотичних тисків значення має перебіг у трансформації речовин. Основні складові осмотичного тиску на початку процесу представлені присутністю цукру і алкоголю. При цьому концентрація цукру розраховується на можливість одержання кінцевої концентрації CO<sub>2</sub> у вині у кількості 10 г/л. Осмотичний тиск розчиненого цукру доповнюється осмотичним тиском етилового спирту. Результати біохімічних трансформацій відображуються залежністю



яка доповнена співвідношеннями мас.

Звідси витікає, що для одержання концентрації діоксиду вуглецю у вині 10 г/л необхідно збродити глюкози у кількості

$$m_{\text{гл}} = \frac{180 \cdot 10}{88} = 20,45 \text{ г.}$$

При цьому кількість синтезованого алкоголю становитиме

$$m_{\text{алк}} = \frac{20,45 \cdot 92}{180} = 10,45 \text{ г.}$$

Оскільки названі маси алкоголю і глюкози віднесені до 1 л вина, то це означає, що вміст алкоголю підвищиться на 1,045 %. При цьому маса діоксиду вуглецю складе:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{20,45 \cdot 88}{180} = 10 \text{ г.}$$

Визначаємо об'єми рідинних фаз, які відповідають розчину 1 г/моль речовини:

1 л – 20,45 г ГЛЮКОЗИ V – 180 г	1 л – 10,45 г C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH V – 146 г	1 л – 10 г CO <sub>2</sub> V – 44 г
$V_{\text{гл}} = \frac{180}{20,45} = 8,8 \text{ л}$	$V_{\text{алк}} = \frac{46}{10,45} = 4,4 \text{ л}$	$V_{\text{CO}_2} = \frac{44}{10} = 4,4 \text{ л}$

За значення температури T = 293 К осмотичний тиск глюкози на початку процесу становить:

$$P_{\text{осм.гл}} = \frac{RT}{V} = \frac{8,3144 \cdot 10^3 \cdot 293 \cdot 10^{-6}}{8,8} = 0,27683 \text{ МПа.}$$

Осмотичні тиски синтезованого C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH і діоксиду вуглецю відповідно

$$P_{\text{осм.алк}} = \frac{RT}{V} = \frac{8,3144 \cdot 10^3 \cdot 293 \cdot 10^{-6}}{4,4} = 0,553663 \text{ МПа;}$$

$$P_{\text{осм.CO}_2} = \frac{RT}{V} = \frac{8,3144 \cdot 10^3 \cdot 293 \cdot 10^{-6}}{4,4} = 0,553663 \text{ МПа.}$$

Сумарна зміна осмотичних тисків речовин у співвідношенні

$$\frac{P_{\text{осм.алк}} + P_{\text{осм.CO}_2}}{P_{\text{осм.гл}}} = \frac{0,553663 + 0,553663}{0,27683} = 4$$

означає можливість сформулювати наступне правило на основі законів еквівалентів мас і Вант-Гоффа:

*осмотичні тиски розчинів речовин, що взаємодіють у хімічних або біохімічних реакціях прямопропорційні зрівнювальним коефіцієнтам у відповідних рівняннях.*

Разом з тим можливо прийти до іншого висновку, оцінюючи результати по змінах осмотичного тиску і кількості молекул розчинених речовин. Адже кожна молекула глюкози трансформується у дві молекули спирту і дві молекули діоксиду вуглецю. Звідси витікає інший висновок, який стосується узагальнення фізичного підґрунтя явища осмотичного тиску:

*зміни осмотичних тисків прямопропорційні змінам кількостей  
молекулярних структур у розчинах.*

Іншими словами, природа осмотичних тисків визначається утвореннями на молекулярних рівнях.

Наведені розрахункові зміни осмотичних тисків, що відображують процеси шампанізації, слід розглядати на рівні першого наближення, оскільки має місце неврахований потенціал молекулярних структур, пов'язаний з деструкцією дріжджових клітин, розвитком ферментаційних процесів з наступною інактивацією ферментів. Очевидно, що ці кінцеві явища шампанізації підвищують величину осмотичного тиску системи. Однак теоретичні можливості стосовно цієї додаткової кількості молекулярних структур практично вичерпані, а тому подальші кроки у визначенні осмотичних тисків слід пов'язувати з експериментальними вимірами.

В основу останніх покладено досвід вивчення властивостей розчинів на різних рівнях показників і таке вивчення, перш за все, зорієнтовано на оцінку їх впливів на біологічні об'єкти. Сукупність таких показників визначає певний функціональний рівень організму, який підтримується в результаті діяльності комплексів систем, відповідальних за виконання різних функцій. У відповідності до концепції гомеостазу біологічний об'єкт може перебувати у стані рівноваги лише за умови, що кожна з підсистем у його складі також знаходиться у стані рівноваги. Ефективність процесів організації і функціонування живих систем залежить від сталості внутрішнього середовища, яку треба безперервно підтримувати, з врахуванням зовнішніх впливів. Наприклад, визначальним показником для системи "середовище – мікроорганізми" при її існуванні є співвідношення осмотичних тисків

культурального середовища  $P_{\text{осм.с.}}$  і цитоплазми клітин  $P_{\text{осм.ц.}}$ . Якщо виконується умова  $P_{\text{осм.с.}} > P_{\text{осм.ц.}}$  осмомолекулярна дифузія спрямовується з клітини у середовище. У випадках регідратації сировини або мікроорганізмів напрямок осмомолекулярної дифузії змінюється на протилежний, що відповідає особливостям і законам термодинаміки біологічних процесів. Особливістю останніх є незворотність і рівноважний стан для клітини є неприпустимим, оскільки в цьому випадку неможливим стає проходження направлених процесів окрім випадкових відхилень від стану рівноваги. Саме тому термодинаміка біологічних процесів оперує поняттям *стаціонарного стану* системи. В стаціонарних станах параметри також не змінюються з плином часу, проте можуть відрізнятися в різних частинах системи. Іншими словами в таких системах існують і постійно підтримуються градієнти параметрів. Це можливо лише за рахунок притоку енергії або речовини зовні.

Моляльність розчинів визначається відношенням кількості розчиненої речовини до маси розчинника і у зв'язку з цим на відміну від молярності (відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчинника) моляльність розчину не змінюється зі зміною температури. Одночасно різнобарвність речовин в розчинах вказує на необхідність посилення на принцип суперпозиції за визначення осмотичних тисків. Разом з тим колігативні прояви моляльності розчинів вказують на можливості різних технологій у визначенні осмотичних тисків. Чотири властивості з групи колігативних звичайно розглядаються об'єднано і стосуються наступних проявів:

1. Зниження тиску пари розчинника над розчином:

$$\Delta P_{\text{парі}} = K_{\text{парі}} m, \quad (4.17)$$

де  $K_{\text{парі}}$  – константа тиску пари;  $m$  – моляльність.

2. Підвищення температури кипіння розчинів:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m, \quad (4.18)$$

де  $E$  – ебуліоскопічна константа;

3. Зниження температур замерзання розчинів:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m, \quad (4.19)$$

де  $K$  – криоскопічна стала;

#### 4. Осмотичні тиски

$$\Delta P_{\text{осм}} = K_{\text{осм}} m, \quad (4.20)$$

де  $K_{\text{осм}}$  – константа осмотичного тиску.

Як видно з наведеного узагальнення, наведені властивості розчинів змінюються пропорційно молярності розчиненої речовини. При цьому, ці властивості не залежать від природи і хімічного складу розчиненої речовини, а кожна з названих колігативних властивостей може бути виміряна, а за її показниками розраховуються інші за відомими формулами.

### 4.3 Висновки по розділу 4

Виконаний аналіз особливостей перебігу матеріальних трансформацій в процесах анаеробного бродіння на основі рівняння Гей-Люссака дозволяє за використання феноменологічних міркувань відмітити наступне.

1. Сукупність осмотичних тисків розчинів різних речовин правомірно визначати за принципом суперпозиції.

2. Осмотичні тиски розчинів речовин, що утворюються в результаті хімічних та біохімічних реакцій, пропорційні зрівнювальним коефіцієнтам у відповідних рівняннях.

3. Зміни осмотичних тисків до і після перебігу хімічних і біохімічних реакцій визначаються змінами кількостей молекулярних структур, що утворюються.

4. Змінами фізичних тисків в газовій фазі над газорідним середовищем досягаються зміни концентрацій розчиненого діоксиду вуглецю і відповідні їм частки осмотичних тисків.

5. Прямопропорційна залежність між осмотичними тисками і температурами культуральних середовищ має обмежену перспективу її використання для регуляторних впливів через обмежений діапазон можливих змін абсолютних температур.

6. Присутність циркуляційних контурів в умовах існування

гідростатичних тисків супроводжуються процесами активної десатурації і сатурації середовищ, що визначає наявність і діапазони осциляцій осмотичних тисків по складовій, створюваній розчиненими діоксидом вуглецю.

7. Зміни концентрацій  $\text{CO}_2$  і осмотичних тисків в періодичності відповідають кінематичним параметрам циркуляційних контурів.

## РОЗДІЛ 5 РЕГУЛЯТОРНА РОЛЬ ФІЗИЧНИХ ФАКТОРІВ В ПРОЦЕСАХ АНАЕРОБНОГО БРОДІННЯ

### 5.1 Загальні положення

Показники швидкості і результати перебігу процесів анаеробного бродіння визначаються фізико-хімічними властивостями середовищ, їх термодинамічними параметрами, властивостями застосовуваних мікроорганізмів, особливостями взаємодій рідинної і газової фаз, параметрами фазових і перехідних процесів тощо [42, 49, 54, 108].

Відгуком системи на її внутрішні збурення в результаті енергетичних трансформацій є гідродинамічний стан газорідинного середовища, як прояв присутності рушійних факторів і факторів опору у взаємодії газової і рідинної фаз. Наслідок вказаної присутності обумовлюється впливами таких полів як гравітаційне, теплове, гідростатичне, закономірностями розчинності газів і навіть геометрією бродильних апаратів. Більшість названих впливів взаємопов'язані. Так очевидно, що гідростатичний тиск пов'язаний з властивостями гравітаційного поля, геометрією апарата, питомою масою рідинної фази і перерозподілом в ній диспергованої газової фази і концентраціями розчиненого діоксиду вуглецю. Сукупність температурних полів, створюваних системою охолодження і біологічною теплотою середовища, має синергетичні прояви в інтенсивності циркуляційних контурів. За вказаних умов звертання до матеріальних і енергетичних балансів дозволяє перейти до спроб створення відповідних математичних формалізацій. Подальше їх використання пов'язане з новітніми засобами інтенсифікації масообмінних процесів на основі змінних тисків в анаеробних умовах герметизованих бродильних апаратів [14, 51, 52].

Наближаючись до показників промислових технологій з орієнтиром кінцевого накопичення  $C_2H_5OH$  у кількості 8 % об., приходимо до висновку про початкову масову концентрацію цукрів у  $160 \text{ кг/м}^3$ . Якщо цикл зброджування складає 72 год., то середній показник динаміки зменшення

концентрації цукру у  $1 \text{ м}^3$  складе [67]:

$$\frac{dm_{\text{ц}}}{dt} = 160 : 72 = 2,222 \text{ кг/год.} \quad (5.1)$$

Оскільки збродження кожного кг цукру супроводжується синтезом  $\text{CO}_2$  в кількості:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{1000 \cdot 88}{180} = 488,9 \text{ г} = 0,4889 \text{ кг}, \quad (5.2)$$

де 180 – молекулярна маса глюкози; 88 – подвоєна молекулярна маса діоксиду вуглецю. Тоді щогодини в  $1 \text{ м}^3$  середовища буде синтезовано  $\text{CO}_2$  у кількості:

$$m_{\text{CO}_2} = 0,4889 \frac{dm_{\text{ц}}}{dt} = 0,4889 \cdot 2,222 = 1,086 \text{ кг.} \quad (5.3)$$

Оскільки енергетичний потенціал газової фази в надрідинному об'ємі визначається добутком його тиску на об'єм і він генерується в об'ємі рідинної фази, то будемо вважати, що той потенціал в загальних оцінках належить системі. Його величина складе:

$$E_{\text{синт.}} = PV_{\text{CO}_2} = m_{\text{CO}_2} RT = 0,086 \cdot 189 \cdot 303 = 62134,7 \text{ Дж} = 62,1347 \text{ кДж/м}^3, \quad (5.4)$$

де  $R$  – універсальна газова стала.

Тоді за весь цикл бродиння маємо:

$$E_{\text{синт.ц.}} = 72E_{\text{синт.}} = 4474,6 \text{ кДж/м}^3. \quad (5.5)$$

Синтезований  $\text{CO}_2$  рівно як і його потенціал розподіляється на дві частини. Друга з них стосується розчиненого газу, максимальна кількість якого відповідає стану насичення рідинної фази у відповідності до закону Генрі:

$$c_{\text{н}} = kP, \quad (5.6)$$

де  $c_{\text{н}}$  – гранична концентрація розчиненого  $\text{CO}_2$ ,  $\text{кг/м}^3$ ;  $k$  – константа Генрі,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$ ;  $P$  – парціальний тиск газової фази,  $\text{Па}$ .

Газова фаза за межею розчинності утворює диспергований масив газових бульбашок, який у відповідності до закону Архімеда долає бар'єр рідинної фази і переходить в надрідинний газовий об'єм зі збільшенням тиску в останньому, якщо апарат є герметизованим. За іншої умови діоксид вуглецю передається у відповідні збірники або у атмосферу. Процес спливання диспергової газової фази означає присутність силової взаємодії між нею і рідинною фазою і, якщо

мати інформацію про газотримувальну здатність, то це означає можливість оцінювати сумарну силову дію у створенні циркуляційних контурів. За випадків герметизованих бродильних апаратів у технологіях вторинного зброджування виноматеріалів або в інших випадках динаміка зміни тиску  $P$  в газовому об'ємі відображує закономірності бродіння в системі. Так кількість синтезованого  $\text{CO}_2$ , що знаходиться в надрідинному об'ємі, визначається залежністю:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{PV_r}{RT}, \quad (5.7)$$

де  $V_r$  – об'єм газової фази, а кількості розчиненого  $\text{CO}_2$  відповідає умова:

$$m'_{\text{CO}_2} = kPV_p, \quad (5.8)$$

де  $V_p$  – об'єм рідинної фази в середовищі, якщо знехтувати гідростатичним тиском.

Врахування останнього приводить до рівняння виду:

$$m'_{\text{CO}_2} = k \left( P + \rho g \frac{H}{2} \right) V_p, \quad (5.9)$$

де  $\rho$  – питома маса рідинної фази,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $g$  – прискорення вільного падіння,  $\text{м}/\text{с}^2$ ;  $H$  – висота рідинного шару,  $\text{м}$ .

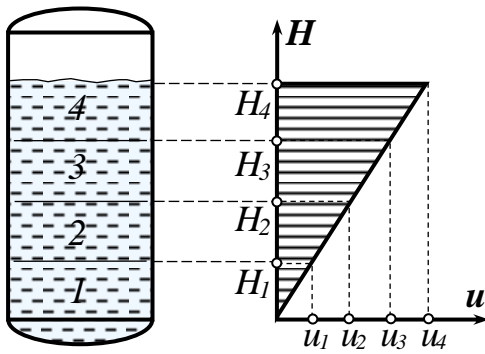
Присутності третьої складової газової фази відповідає газотримувальна здатність  $u$  у формі об'єму  $\text{CO}_2$ , що одномоментно знаходиться в середовищі. Ця частина диспергованої газової фази знаходиться під дією тиску в надрідинній газовій фазі і, одночасно, гідростатичного тиску, тому його маса визначається залежністю:

$$m''_{\text{CO}_2} = \frac{u}{RT} \left( P + \rho g \frac{H}{2} \right), \text{ кг} \quad (5.10)$$

Сумарна рушійна сила, що діє на дисперговану газову фазу в об'ємі газотримувальної здатності, визначається за законом Архімеда:

$$S_{\text{руш}} = g u \rho, \text{ Н}. \quad (5.11)$$

Одночасно показник газотримувальної здатності визначає рівень потенціальної енергії набухлого шару середовища, оскільки приріст його висоти становить:



**Рис. 5.1** Схема до визначення висотного розподілу газотримувальної здатності за показником генерування

(рис. 5.1) [67].

Якщо в першому наближенні вважати, що швидкість спливання диспергованої газової фази не змінюється по висоті, то для виділених зон 1, 2, 3 і 4 запишемо:

$$u = u_1 + u_2 + u_3 + u_4, \quad (5.14)$$

де  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_3$  і  $u_4$  – відповідно газотримувальні здатності відповідних зон.

Очевидно, що для кожної з зон маємо можливість записати:

$$S_{1руш} = g\pi u_1 < S_{2руш} = g\pi u_2 < S_{3руш} = g\pi u_3 < S_{4руш} = g\pi u_4. \quad (5.15)$$

З останнього витікає, що повисотна гідродинаміка середовища відчутно змінюється, зростаючи за показником інтенсивності з висотою. Лінійне зростання газотримувальної здатності в системі відліку висоти  $H$  означає таке ж лінійне зростання рушійної сили, яка через дисперговану газову фазу передається на рідинне середовище. При цьому змінний характер газотримувальної здатності у випадку анаеробного бродіння має подвійну основу. Перша з них стосується повнооб'ємного самогенерування газової фази (умова (5.14)), а друга пов'язується зі зменшенням гідростатичних тисків по мірі спливання газових бульбашок. Важливо, що вплив гідростатичного тиску

$$\Delta H = u/F, \text{ м}, \quad (5.12)$$

де  $F$  – площа поперечного перерізу середовища,  $\text{м}^2$ .

Енергетичний потенціал від дії  $S_{руш}$  становить:

$$E_{\text{пот.}} = \rho g u \frac{\Delta H}{2}, \text{ Дж}. \quad (5.13)$$

Особливістю середовищ анаеробного бродіння є практично рівномірний масовий синтез  $\text{CO}_2$  в усіх їх локальних зонах. Це приводить до нерівномірного розподілу диспергованої газової фази у вертикальному напрямку

також відповідає лінійному закону, однак зростання об'ємів диспергованої газової фази в ізотермічному процесі її розширення є нелінійним і відображується залежностями:

$$P_{г.с.} \cdot u_i = \text{const}; \quad \Delta u_{4-1} = u_1 \frac{P_{г.с.1}}{P_{г.с.4}}, \quad (5.16)$$

де  $\Delta u_{4-1}$  – приріст газотримувальної здатності на ділянці 1–4 за рахунок співвідношень гідростатичних тисків  $P_{г.с.1}$  і  $P_{г.с.4}$ .

Робота розширення синтезованої газової фази в процесі її розширення в межах від середнього значення гідростатичного у сумі з тиском в газовій фазі до значення тиску в газовій фазі:

$$\ell = (P_{г.с.} + P_0) u \ln \frac{P_{г.с.} + P_0}{P_0}. \quad (5.17)$$

В наведених співвідношеннях (5.11)-(5.17) газотримувальна здатність виступає в ролі визначального параметра, який у свою чергу залежить від швидкості генерування  $\text{CO}_2$ , швидкості спливання газових бульбашок та геометричних параметрів газорідного шару. Час перебування кожної газової бульбашки в середовищі залежить від фізико-хімічних властивостей останнього і визначається залежністю:

$$t_{(к)} = h/w, \text{ с}, \quad (5.18)$$

де  $h$  – висота газорідного шару, м;  $w$  – швидкість спливання газової фази.

Тоді газотримувальна здатність визначається умовою:

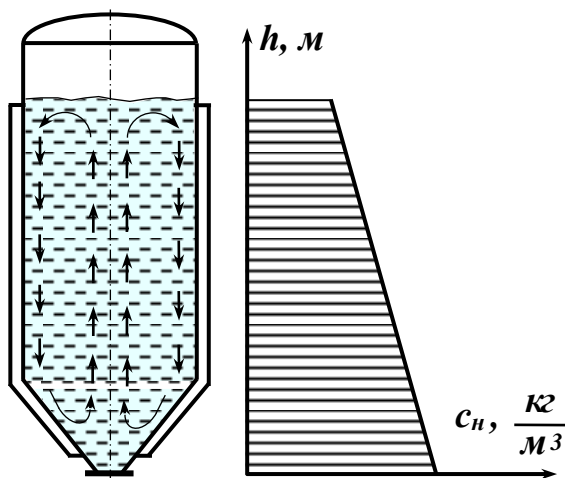
$$u = \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{dm_{\text{CO}_2}}{dt} t_{(к)} = \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{dm_{\text{CO}_2}}{dt} \cdot \frac{h}{w}, \text{ м}^3. \quad (5.19)$$

Ситуація при оцінці системи ускладнюється тим, що і швидкість спливання газової фази і висота газорідного шару також залежать від газотримувальної здатності. Однак феноменологічні міркування приводять до висновку що  $h$  і  $w$  зростають зі збільшенням останньої. Якщо прийняти гіпотезу про існування такого подвійного впливу, то подальші перетворення продовжимо у формі:

$$h = h_{\text{рід.}} + \frac{u}{F}; \quad u = \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2} w} \cdot \frac{dm_{\text{CO}_2}}{dt} \left( h_{\text{рід.}} + \frac{u}{F} \right) = \frac{h_{\text{рід.}}}{\rho_{\text{CO}_2} w} \cdot \frac{\frac{dm_{\text{CO}_2}}{dt}}{1 - \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2} w F} \cdot \frac{dm_{\text{CO}_2}}{dt}}. \quad (5.20)$$

З останньої залежності витікає вплив геометричних параметрів середовища у співвідношеннях  $V_{\text{рід.}}$ ,  $h_{\text{рід.}}$  і  $F$  на величину газоутримувальної здатності. Видно, що за інших рівних умов при оцінці ізооб'ємних середовищ у відповідних співвідношеннях  $h_{\text{рід.}}$  і  $F$  зростання комплексу  $h_{\text{рід.}}/F$  приводить до збільшення газоутримувальної здатності. Одночасно це означає збільшення силової взаємодії між газовою і рідинною фазами, енергетичного потенціалу набухлого шару, кінетичної енергії циркуляційних контурів тощо. Доцільність використання бродильної апаратури зі збільшеними значеннями співвідношення  $h_{\text{рід.}}/F$  знайшла своє відображення в сучасних циліндро-конічних апаратах для зброджування пивного сусла. Очевидно, що наведені в цьому дослідженні залежності відповідають процесам в зброджуваних середовищах з позитивним впливом гідростатичних тисків на розчинність і накопичення  $\text{CO}_2$  в рідинній фазі. Однак для технологій анаеробного бродіння в галузі синтезу  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  підвищення розчинності  $\text{CO}_2$  не слід оцінювати позитивним наслідком, оскільки це приводить до обмеження інтенсивності масообміну по діоксиду вуглецю між дріжджовими клітинами і рідинною фазою середовища. З точки зору оцінки усталеного режиму бродіння, присутність диспергованої газової фази і відповідна їй газоутримувальна здатність мають, як було показано, вирішальне значення, оскільки саме вони забезпечують існування циркуляційних контурів поряд з часткою циркуляції, що створюється різницею температур між середовищем і системою охолодження. Збільшення висоти рідинного шару і, відповідно, гідростатичного тиску приводить до зростаючих градієнтів концентрації розчиненого  $\text{CO}_2$ , що навіть без додаткових технічних надбудов приводить до самопливної повисотної циркуляції. Останнє, окрім раніше зазначених позитивів, супроводжується важливим ефектом дестабілізації станів насичення рідинної

фази діоксидом вуглецю. Перехідний процес від початку бродіння продовжується до моменту насичення рідинної фази, який в першу чергу досягається для верхніх шарів практично під впливом тиску в газовій фазі. Досягнення стану насичення означає початок утворення диспергованої газової фази. Поступово, з часом, ця зона зростає і, нарешті, відповідає повній висоті тепер уже газорідного середовища. Оскільки нижні шари останнього знаходяться під дією суми зовнішнього і гідростатичного тисків, то з заглибленням в газорідну фазу стала насичення зростає, а з нею і градієнт концентрацій.



**Рис. 5.2** Схема основного циркуляційного контуру бродильного апарата

За відсутності вертикальної циркуляції таке співвідношення було б статичним і не на користь процесу бродіння, бо значення  $c_n = \text{const}$  відповідає опору масопередачі на межі поділу поверхні контактування між дріжджовими клітинами і рідинною фазою.

Єдиною технічною можливістю вивести середовище з такого колапсового стану є збільшення тиску в системі. Однак очевидно, що цей

показник має обмеження, у зв'язку з чим доцільно стати на шлях змінних тисків в газовому надрідинному об'ємі. Відмітимо, що за таких умов показники гідростатичних тисків залишаються незмінними. Однак саме гідростатичні тиски рідинної фази у взаємодії з вертикальними циркуляційними контурами приводять до створення локальних зон, в яких створюються умови до десатурації і сатурації (рис. 5.2) [67]. У висхідній зоні циркуляційного контуру зниження гідростатичного тиску приводить до активної десатурації, хоча рідинна фаза продовжує бути в стані насичення. З переходом частково десатурованої рідинної фази в опускную частину циркуляційного контуру досягається умова:

$$c_i < c_n, \quad (5.21)$$

де  $c_i$  – плинне значення концентрації розчиненого  $\text{CO}_2$ .

До позитивного впливу зростаючого гідростатичного тиску додається збільшення сталої насичення за показником температури, яка зменшується в локальній зоні охолодження. Наявність сорочки охолодження на конічній частині бродильного апарата у зв'язку зі збільшенням співвідношення  $F_{\text{ох.}}/V_{\text{ох.}}$  (де  $F_{\text{ох.}}$  та  $V_{\text{ох.}}$  – відповідно поверхня і об'єм охолодження) динаміка охолодження цієї частини середовища зростає рівно як і розчинність  $\text{CO}_2$  на користь зменшення пору масопередачі та загальному результату. Наведена феноменологічна модель створення зон сатурації і десатурації середовищ не лише пояснює можливість реалізації процесів бродіння у стані насичення середовищ, а й додаткового вказує на шлях детермінованих і відчутно підсилених заходів впливу за рахунок зміни тисків в надрідинних об'ємах. Це тим більш доцільно, що в завершальній стадії бродіння зі зменшенням рівня генерування  $\text{CO}_2$  газоутримувальна здатність помітно обмежується. Разом з нею знижується інтенсивність циркуляційних контурів, зростає концентрація розчиненого  $\text{CO}_2$  до рівня насичення, утворення зон локальної десатурації і сатурації не відбувається. повернення середовища до стану продовження режиму сатурації можливо лише за рахунок підвищення тиску в газовому надрідинному об'ємі.

Детермінована система зі змінними програмованими тисками в надрідинному об'ємі має за перевагу ту обставину, що режими активної десатурації і сатурації відбуваються в повному об'ємі середовища. При цьому режим десатурації може бути достатньо швидкоплинним і обмеженим в часі, тоді як час, в якому середовище здатне до поглинання  $\text{CO}_2$  може бути більш подовженим і пов'язаним зі швидкістю його синтезу. Важливо, що швидкоплинний режим десатурації відбувається зі створенням енергетичного імпульсу на зразок того, що має місце в дискретно-імпульсних технологіях. Різке скидання тиску в обмеженому кількома секундами часі супроводжується активним утворенням диспергованої газової фази, підвищенням показника

газоутримувальної здатності, енергетичним імпульсом, який супроводжується прискоренням рухомих мас в циркуляційних контурах. В першому наближенні приведена масу рідинної фази можливо вважати наближеною до її повного фізичного значення. При цьому рушійному фактору відповідає комплекс  $\rho_{\text{рід}} g$ , який в цьому перехідному процесі буде змінним у зв'язку зі зростаючим значенням газоутримувальної здатності. Завершенню перехідного процесу відповідає досягнення планового мінімального тиску і максимальної величини  $u_{\text{max}}$ . Величина енергетичного імпульсу і рівень вилучення розчиненого  $\text{CO}_2$  визначаються перепадами тиску  $\Delta P$ , за якого маса вилученого  $\text{CO}_2$  з кожної одиниці об'єму рідинної фази складе:

$$m_{\text{CO}_2} = k\Delta P, \text{ кг/м}^3 \quad (5.22)$$

і, відповідно, з повного об'єму рідинної фази:

$$m'_{\text{CO}_2} = k\Delta P V_{\text{рід}}, \text{ кг.} \quad (5.23)$$

Важливо, що на величину десатурації гідростатичний тиск не впливає і при цьому сатураційні можливості середовища, пов'язані з наступним підвищенням тиску в системі, також не залежать від гідростатичного тиску.

Наступне зростання сатураційної здатності також пов'язано з діапазоном наступного підвищення тиску  $\Delta P$ . Оскільки в режимі десатурації середовище продовжує перебувати в стані насичення, то це також є однією з причин його швидкоплинного перебігу. Перехідний процес підвищення тиску також доцільно мати швидкоплинним, тому об'єм газового надрідинного середовища має бути якомога меншим.

Змінні значення тисків мають додаткове фізико-хімічне супроводження, пов'язане зі змінами осмотичних тисків. У відповідності до принципу суперпозиції осмотичні тиски в зброджуваних середовищах утворюються розчиненими цукром, етиловим спиртом і діоксидом вуглецю. Від початку бродіння найбільша частка осмотичного тиску належить розчиненому цукру, а по мірі перебігу процесу ця складова зменшується, а складова по спирту зростає зі збільшенням його концентрації аж до рівня критичної. Очевидно, що

осмотичні тиски, що створюються діоксидом вуглецю, обмежуються його розчинністю, а залежність останньої від тиску в системі приводить до висновку про можливість осциляцій осмотичних тисків по цій складовій, оскільки це не стосується змін концентрацій інших розчинених речовин.

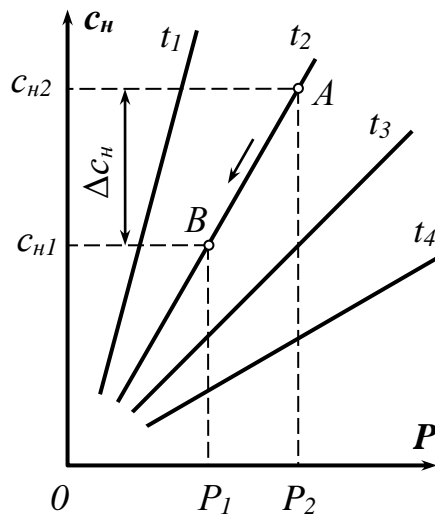
Звідси приходимо до висновку, що зниження тиску і десатурація осмотичний тиск знижують синхронно з ними. Це означає можливість швидкоплинних змін останнього. Таким чином, режим десатурації середовищ має потрійний позитивний ефект, створюваний енергетичним імпульсом зі зростаючою газотримувальною здатністю, зниженням концентрації  $\text{CO}_2$  зі зменшенням опору масопередачі і зниженням осмотичного тиску. Позитивом режиму сатурації є переведення середовища до стану ненасичення зі зменшенням опору масопередачі. Однак відсутність процесу синтезу диспергованої газової фази при цьому слід віднести до негативного прояву, в часі існування якого циркуляційний контур буде створюватись лише за рахунок ефекту охолодження середовища [67].

## **5.2 Фізичні тиски в культуральних середовищах і їх регуляторна роль в процесах анаеробного бродіння**

Процес анаеробного бродіння супроводжується ендогенним синтезом діоксиду вуглецю та етилового спирту, які через біологічні мембрани потрапляють в зброджувані середовища. Не вдаючись в особливості внутрішньоклітинного транспортування вказаних речовин на молекулярному рівні зупинимося на особливостях їх переходу в рідинне середовище. Важливо, що спирт розчиняється у воді в довільних співвідношеннях на відміну від діоксиду вуглецю, оскільки його розчинність обмежується законом Генрі, за яким стала насичення  $c_H$  пропорційна парціальному тиску  $P$  газової фази:

$$c_H = kP. \quad (5.24)$$

Оскільки ситуація стосується не суміші газів, а лише  $\text{CO}_2$ , то надалі вважаємо, що вказаний парціальний тиск є загальним тиском в кожній точці



**Рис. 5.3 Графічне  
відображення закону Генрі у  
формі рівняння (5.24)**

зброджуваного середовища. Константа Генрі  $k$  в умові (5.24) відображує фізичні властивості рідинної і газової фаз та вплив термодинамічного параметра температури. У зв'язку з цим в графічних відображеннях вказаної умови значення  $c_H$  наводяться ізотермами (рис. 5.3) і при цьому:

$$t_1 < t_2 < t_3 < t_4. \quad (5.25)$$

Через те, що бродильні апарати виконуються зі значними габаритними

розмірами, на загальний показник тиску помітно впливає його гідростатична складова. Тому в кожній координаті  $h$  маємо:

$$P = P_0 + \rho gh, \quad (5.26)$$

де  $P_0$  – тиск газової фази над середовищем;  $\rho$  – питома маса рідинної фази;  $h$  – висотна координата в перерахунку на рідинну фазу.

Відмітимо, що показники тисків  $P_0$  і гідростатичних тисків  $\rho gh$  часто є співрозмірними, що вказує на необхідність їх обопільного врахування.

Від моменту досягнення стану насичення рідинної фази діоксидом вуглецю має місце порушення стану динамічної рівноваги і утворення диспергованої газової фази з розривом суцільності середовища в послідовності від зони з найменшим до зони з найбільшим гідростатичним тиском. Під дією Архімедових сил диспергована фаза спливає з утворенням циркуляційних нестабільних за структурою і енергетичними потенціалами контурів. З переходом газоутворення на все більші глибини величина газотримувальної здатності середовища зростає зі збільшенням енергетичних потенціалів в циркуляційних контурах.

Утворення диспергованої газової фази означає, що в рідинній фазі досягнуто стан насичення, який обмежує, а за певних умов і припиняє,

масообмін  $\text{CO}_2$  між дріжджовими клітинами і середовищем. В літературних джерелах [21, 55, 60, 68, 94] мають місце вказівки на негативний вплив підвищених концентрацій розчиненого діоксиду вуглецю на динаміку бродіння. Так за тиску  $\text{CO}_2$  0,1 МПа фіксується зниження розмноження дріжджів, а за тиску 0,8 МПа і температури 15 °С бродіння припиняється. Хоча наведені дані не дають повної уяви про фізичний стан середовища, однак вони підтверджують присутність значного впливу розчиненого  $\text{CO}_2$ .

У формі локального висновку відмітимо доцільність обмеження періодів перебування середовищ в насиченому стані. Очевидно, що насправді процеси бродіння завершуються саме таким чином, а тому метою цієї частини дослідження є пошуки можливостей створення технологій з відновленням середовищ за показником стану ненасичення.

За фізичної відповідності стану середовища умові (5.24) звернемося до пошуку режимів перехідних процесів, за яких плинна концентрація діоксиду вуглецю  $c$  буде меншою за цей показник в стані насичення з відображенням умови:

$$c < c_n. \quad (5.27)$$

Досягнення останнього співвідношення означає зменшення опору середовища масообміну на межі поділу фаз і поновлення останнього. Поява в рідинній фазі зброджуваного середовища диспергованої фази є вказівкою на те, що граничний стан у формі  $c = c_n$  досягнуто і його перевищення неможливе. Однак рух у бік зниження сталої насичення можливий за рахунок зниження тиску  $P_0$  в газовій надрідинній фазі, що матиме миттєве відображення в повному об'ємі газорідинного середовища. На рис. 5.3 такий процес відображається відрізком АВ на ізотермі  $t_2$  зі зниженням сталої насичення на величину  $\Delta c_n$ :

$$\Delta c_n = c_{n2} - c_{n1}. \quad (5.28)$$

Подвійним відгуком системи на зниження тиску буде зростання газоутримувальної здатності, по-перше, за рахунок утворення додаткової диспергованої газової фази на рівні  $\Delta c_n$  і, по-друге, за рахунок розширення

існуючої газової фази. Однак при цьому поліпшення ситуації до умови  $c_{H(K)} = c_{H2}$  не відбувається, оскільки рідинна фаза продовжує залишатися в стані насичення. Виконання умови (5.28) означає зниження кількості розчиненого  $CO_2$  в середовищі у відповідності до кінцевого тиску  $P_1$  на цьому етапі. Важливо, що за час переходу тиску від  $P_2$  до  $P_1$  середовище перебуває в стані насичення.

Таким чином, зниження тиску ситуацію по масообміну на межі поділу фаз не поліпшує, однак зменшення концентрації розчиненого газу приводить до зниження осмотичного тиску за цією складовою. Ця особливість практично є єдиною технічною можливістю в організації осциляцій осмотичних тисків за рахунок фізичних впливів. Очевидно, що з точки зору інтересів динаміки бродіння, такий результат слід вважати позитивним наслідком.

Перебіг процесу дегазації в часі відбувається з деяким відставанням від динаміки зниження тиску у зв'язку з інерційними властивостями середовищ, однак обмежена часова пауза після досягнення заданого  $P_1$  приводить до показника  $c_{H1}$ , що є завершенням першого етапу. Його важливою особливістю є те, що за ізотермічного процесу і за лінійної залежності між  $c_H$  і  $P$  значення має тільки діапазон зміни тисків у формі  $P_2 - P_1$ , а не значення абсолютних показників тиску.

Швидкоплинне збільшення тиску в надрідинній газовій фазі на різницю:

$$\Delta P = P_2 - P_1 \quad (5.29)$$

приводить до позитивного порушення рівноваги на межі поділу фаз, оскільки виконується умова (5.27) і рідинна фаза середовища стає ненасиченою. При цьому початковий рушійний фактор процесу масопередачі визначається умовою:

$$\Delta c_{H(p)} = c_{H2} - c_{H1(p)}, \quad (5.30)$$

де індекс (п) – це індекс початкового параметра величини.

Очевидно, що плинна концентрація розчиненого  $CO_2$  є змінною у формі функції часу  $c_H = c_H(t)$  рівно як і рушійний фактор  $\Delta c_H = \Delta c_H(t)$ .

Кінцевому значенню другого етапу відповідає:

$$c_{H(K)} = c_{H2}. \quad (5.31)$$

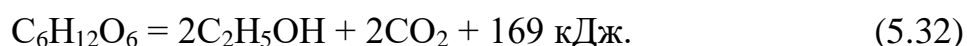
Існування другого етапу означає можливість поновлення активного масообміну по  $\text{CO}_2$  на межі поділу фаз.

Наведене феноменологічне відображення фізики перебігу процесів масообміну між рідинною фазою і дріжджами є певним наближенням до реальних процесів, оскільки воно стосується статичної точки зору на середовище, в якій не враховані впливи геометричних параметрів, присутність циркуляційних контурів з особливостями їх кінематичних характеристик тощо. Однак з нього витікає важливий висновок про те, що подолання бар'єрів стану насичення в зброджуваних середовищах потребує присутності процесів, в яких досягаються самоплинні або організовані зміни тисків. Самоплинність останніх пов'язана з присутністю вертикальних циркуляційних контурів і проявом гравітаційного поля у формі гідростатичних тисків і Архімедових сил.

Спливання диспергованої газової фази супроводжується виникненням висхідних газорідних потоків і, одночасно, опускних потоків з нестационарними параметрами за структурою і кінематикою. Хоча рівень нестабільності таких характеристик має значення, однак в загальній оцінці гідродинаміки середовищ присутність циркуляційних контурів відіграє позитивну роль в інтересах кількох аспектів, і у тому числі у створенні змінних тисків в об'ємних зонах висхідних і опускних частин циркуляційних контурів. Очевидно, що це гідростатичні тиски, які у висхідних потоках середовища зменшуються з утворенням додаткової диспергованої газової фази, а в опускних частинах збільшення гідростатичних тисків сприяє збільшенню розчинності  $\text{CO}_2$ . При цьому гідродинаміка середовища з параметрами газотримувальної здатності і приведеної швидкості газової фази є вторинними явищами, пов'язаними з життєдіяльністю мікроорганізмів і синтезом  $\text{CO}_2$ . Оскільки інтенсивність бродіння і об'єм культурального середовища визначають швидкість і об'єм генерованої газової фази, то це регламентує вплив геометрії середовища через геометрію технологічного апарата на газотримувальну здатність і енергетичні потенціали середовища, потужність циркуляційних контурів і перспективи відновлювання властивостей рідинної фази в режимах сатурації і десатурації.

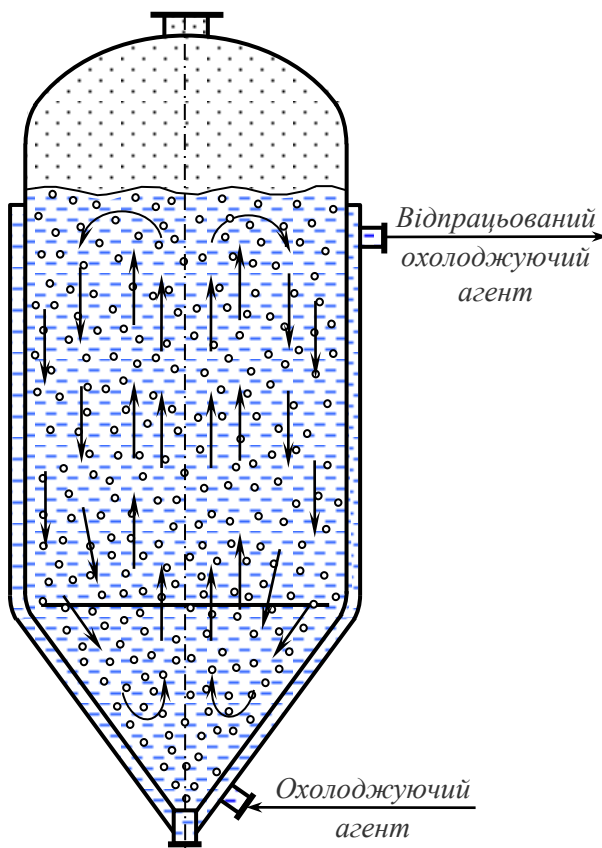
Безперервність процесів бродіння в заданих циклах приводить до зростання загальних тисків в надрідинних об'ємах апаратів з наступним спрацюванням запобіжних клапанів і виведенням надлишків  $\text{CO}_2$  назовні. Такий процес супроводжується частковою десатурацією в повному об'ємі, однак при цьому плинна концентрація продовжує відповідати стану насичення з новими показниками тисків. Наступне поступове підвищення тиску в надрідинному об'ємі відбувається тільки за рахунок продовження десатурації середовища з виконанням умови  $c = c_n$ . Перехід до співвідношення  $c < c_n$  можливий тільки за примусового збільшення тиску в надрідинному об'ємі, а рівно і в об'ємі газорідного середовища. При цьому використання для такого збільшення діоксиду вуглецю є небажаним через посилення сатурації на поверхні поділу. Однак швидкоплинне підвищення тиску в системі забезпечує перехід до бажаної умови  $c < c_n$ . Цей позитивний вплив на середовище поєднується з ефектами присутності циркуляційних контурів у відповідності до принципу суперпозиції.

Присутність в бродильних апаратах систем охолодження викликана необхідністю стабілізації температури зброджуваного середовища на номінальному рівні відведенням біологічної теплоти у відповідності до рівняння Гей-Люссака:



За відомої динаміки бродіння оцінюється потужність теплового потоку, що відводиться. На інтенсивність тепловідведення впливають показники коефіцієнтів тепловіддачі, теплопередачі, поверхні теплопередачі та різниці температур. Коефіцієнти тепловіддачі на поверхнях теплообміну визначаються гідродинамічними станами рідинних фаз і залежать від інтенсивності циркуляційних контурів, створюваних у тому числі за участю охолодження середовища.

За сорочкової системи охолодження (рис. 5.4) в пристінних зонах утворюються опускні потоки рідинної фази, температура в яких без чітко визначених кордонів на  $5...7\text{ }^{\circ}\text{C}$  менші за відповідний показник в центральній частині середовища. Наявність температурного градієнта в поперечних перерізах середовища в сукупності з циркуляційними контурами додатково підсилює рівень розчинності діоксиду вуглецю. Впливи зон локального охолодження і змінних гідростатичних тисків відображуються залежностями на рис. 5.5. Точці А на графіку відповідають параметри насичення  $c_{нА}$  на вході



**Рис. 5.4** Схема циркуляційних контурів в бродильному апараті

розчинності становить величину  $\Delta c_{нпр}$ .

опускної частини циркуляційного контуру при температурі  $t_A = t_3$  і за тиску  $P_1$ . Припустимо, що по мірі опускного безперервного руху локальної зони температура в ній знизиться до значення  $t_B = t_1$  за умови ізобарного процесу з досягненням значення  $c_{нВ} = t_1$  при  $P_1 = \text{const}$ . Однак в умовах циркуляції гідростатичний тиск  $P \neq \text{const}$  і в нижній частині апарата кінцевий тиск складає значення  $P_2$ . Тому за ізотермічного процесу при  $t_A = t_3$  приріст розчинності склав би величину  $\Delta c_{нпр}$ , а за температури середовища  $t_B = t_1$  приріст

За інших рівних умов впливи температур на розчинність  $\text{CO}_2$  відображуються тангенсами кутів нахилу ізотерм до горизонтальної осі:

$$\operatorname{tg}\alpha_{t_1} = \frac{c_{\text{нВ}}}{P_1}; \quad \operatorname{tg}\alpha_{t_3} = \frac{c_{\text{нА}}}{P_1}, \quad (5.33)$$

де  $\alpha_{t_1}$  і  $\alpha_{t_3}$  – кути нахилу, що відповідають ізотермам 1 та 3.

На основі умови (5.33) визначається стала насичення середовища за відомих значень температури  $t_1$  і тиску  $P_2$  в точці D:

$$c_{\text{нD}} = P_2 \operatorname{tg}\alpha_{t_1} \quad (5.34)$$

і загальний результат потенціалу відновлення розчинності  $\text{CO}_2$ :

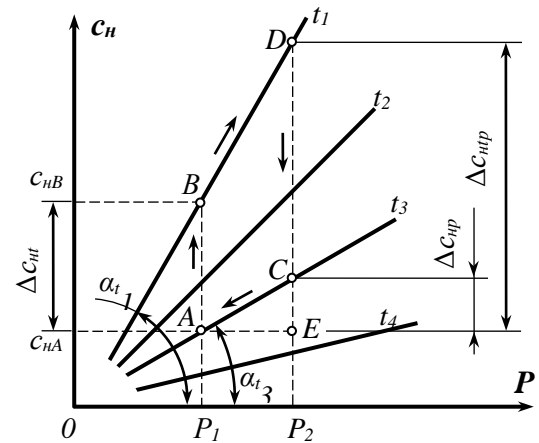
$$\Delta c_{\text{нтр}} = c_{\text{нD}} - c_{\text{нА}} = P_2 \operatorname{tg}\alpha_{t_1} - P_1 \operatorname{tg}\alpha_{t_3} = P_2 \frac{c_{\text{нВ}}}{P_1} - c_{\text{нА}}. \quad (5.35)$$

Виконаємо аналіз і числову оцінку потенціалів відновлення розчинності діоксиду вуглецю на основі даних табл. 5.1. В ній наведено показники, які стосуються таких середовищ як пиво, вино, безалкогольні напої та мінеральна вода з варіаціями параметрів тиску і температури. В цій частині дослідження перевагу віддамо середовищам пива і вина як анаеробним в інтервалах температур від 0 до 30 °C і тисків від 1 до 7 бар.

У відповідності до закону Генрі стала Генрі  $k$  рідинної фази відображує фізико-хімічні властивості середовища і його температуру. При цьому за інших рівних умов впливи властивостей рідинної фази для різних тисків є однаковими і тому в наведеному масиві даних значення констант Генрі будуть сталими для різних тисків вони відображуються залежностями у формі:

$$k = c_{\text{н}}/P \quad (5.36)$$

**Таблиця 5.1 – Константи насичення діоксидом вуглецю пива, безалкогольних напоїв, мінеральної води та вина, кг/м<sup>3</sup> [51, 69]**



**Рис. 5.5 Графічні залежності для визначення відновлювальних потенціалів розчинності  $\text{CO}_2$**

P, бар \ t, °C		0	5	10	15	20	25	30
1	Пиво	3,44	2,94	2,52	2,19	1,91	1,67	1,48
	Безалкогольні напої	3,21	2,76	2,28	2,07	1,81	1,60	1,42
	Мінеральна вода	3,16	2,71	2,34	2,04	1,78	1,57	1,39
	Вино	3,62	3,07	2,62	2,26	1,96	1,71	1,50
2	Пиво	6,88	5,57	5,05	4,43	3,81	3,35	2,96
	Безалкогольні напої	6,43	5,81	4,76	4,14	3,63	3,20	2,84
	Мінеральна вода	6,32	5,42	4,68	4,07	3,57	3,14	2,79
	Вино	7,25	6,14	5,25	4,51	3,91	3,42	3,00
3	Пиво	10,32	8,81	7,57	6,56	5,72	5,02	4,44
	Безалкогольні напої	9,64	8,27	7,14	6,21	5,44	4,80	4,26
	Мінеральна вода	9,48	8,13	7,02	6,11	5,35	4,72	4,18
	Вино	10,87	9,21	7,87	6,77	5,87	5,12	4,50
4	Пиво	13,76	11,74	10,10	8,74	7,63	6,69	5,92
	Безалкогольні напої	12,85	11,02	9,52	8,28	7,25	6,40	5,67
	Мінеральна вода	12,64	10,84	9,36	8,14	7,13	6,29	5,58
	Вино	14,50	12,28	10,49	9,03	7,83	6,83	6,00
5	Пиво	17,20	14,68	12,62	10,93	9,53	8,37	7,39
	Безалкогольні напої	16,07	13,78	11,90	10,35	9,07	7,99	7,09
	Мінеральна вода	15,80	13,54	11,70	10,18	8,92	7,86	6,97
	Вино	18,12	15,36	13,11	11,28	9,78	8,54	7,51
6	Пиво	20,64	17,61	15,14	13,12	11,44	10,04	8,87
	Безалкогольні напої	19,28	16,53	14,28	12,42	10,88	9,59	8,51
	Мінеральна вода	18,95	16,25	14,04	12,21	10,70	9,43	8,37
	Вино	21,75	18,43	15,74	13,54	11,74	10,25	9,01
7	Пиво	24,08	20,55	17,67	15,30	13,34	11,72	10,35
	Безалкогольні напої	22,49	19,29	16,66	14,50	12,17	11,19	9,93
	Мінеральна вода	22,11	18,96	16,38	14,25	13,48	11,01	9,76
	Вино	25,37	21,50	18,36	15,80	13,69	11,95	10,51

і для пива та вина формалізовані значеннями  $k = k(t)$  (табл. 5.2 та 5.3). Графічна інтерпретація залежностей  $k = k(t)$  наведена на рис. 5.6.

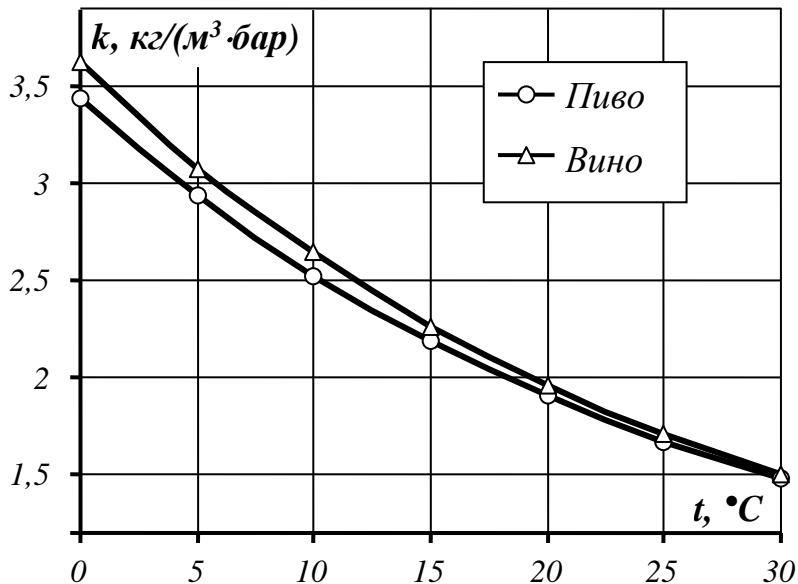
**Таблиця 5.2 – Константи насичення діоксидом вуглецю пива [51]**

Температура середовища, °С	0	5	10	15	20	25	30
Константа Генрі, кг/(м <sup>3</sup> ·бар)	3,44	2,94	2,52	2,19	1,91	1,67	1,48

**Таблиця 5.3 – Константи насичення діоксидом вуглецю вина [51]**

Температура середовища, °С	0	5	10	15	20	25	30
Константа Генрі, кг/(м <sup>3</sup> ·бар)	3,62	3,07	2,65	2,26	1,96	1,71	1,5

В подальших міркуваннях в позначки констант Генрі введено індекси, які відображують значення температур. Наприклад, константа при температурі 30 °С має позначку  $k_{30}$ , для середовища з температурою 10°С відповідно маємо  $k_{10}$



**Рис. 5.6 Залежність константи Генрі від температури для пива і вина**

тощо.

В оцінках змін сталих насичення  $\Delta c_H$  індекс доповнимо різницею тисків, які їм відповідають. Так за зниження тисків від 5 до 1 бар маємо:

$$\Delta c_{H(5-1)} = k_{30}(5-1) = 1,48 \cdot 4 = 5,92 \text{ кг/м}^3$$

і далі 
$$\Delta c_{H(4-1)} = k_{30}(4-1) = 1,48 \cdot 3 = 4,44 \text{ кг/м}^3;$$

$$\Delta c_{H(3-1)} = k_{30}(3-1) = 1,48 \cdot 2 = 2,96 \text{ кг/м}^3;$$

$$\begin{aligned}\Delta c_{H(2-1)} &= k_{30}(2-1) = 1,48 \cdot 1 = 1,48 \text{ кг/м}^3; \\ \Delta c_{H(1,5-1)} &= k_{30}(1,5-1) = 1,48 \cdot 0,5 = 0,74 \text{ кг/м}^3; \\ \Delta c_{H(1,2-1)} &= k_{30}(1,2-1) = 1,48 \cdot 0,2 = 0,296 \text{ кг/м}^3.\end{aligned}\quad (5.37)$$

Графічне відображення значень  $\Delta c_H$  наведено на рис. 5.7. Разом з тим масив розрахунків за формулами (5.37) дозволяє відобразити залежності  $\Delta c_H =$

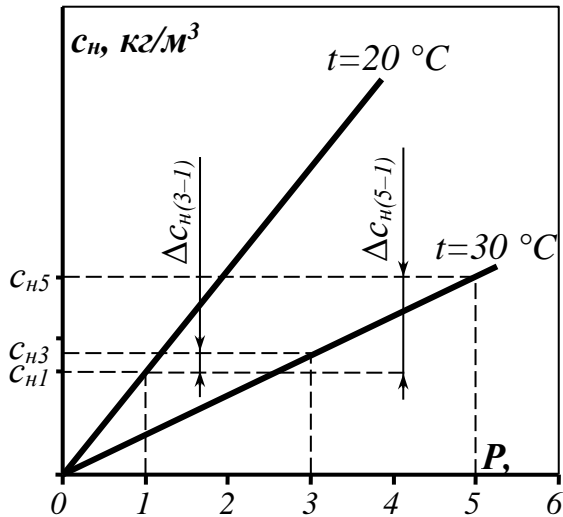


Рис. 5.7 Графік залежності  $c_H = c_H(P)$  з відображенням значень  $\Delta c_H$

$\Delta c_H(\Delta P)$  у формі ізотермічних процесів. На рис. 5.8 і 5.9 ці залежності відображені для середовищ пива і вина відповідно лінійними формалізаціями. Фізичне виконання часткової десатурації досягається швидкоплинним зниженням тиску газової фази в надрідинному об'ємі апарата до заданого порогового значення.

Мінімальна величина останнього близька в цьому об'ємі до 1 бар, а гідростатичні тиски зберігають свої

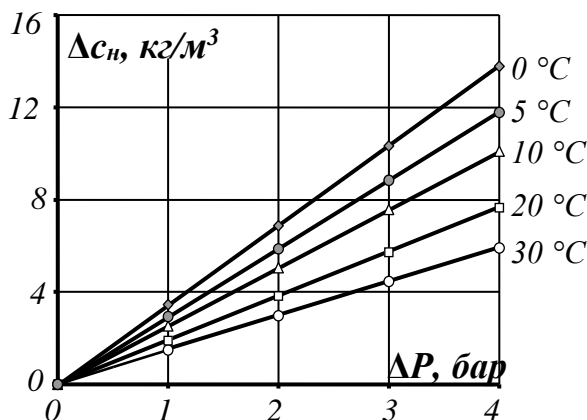


Рис. 5.8 Графіки залежностей  $\Delta c_H$  від  $\Delta P$  за різних температур для пива

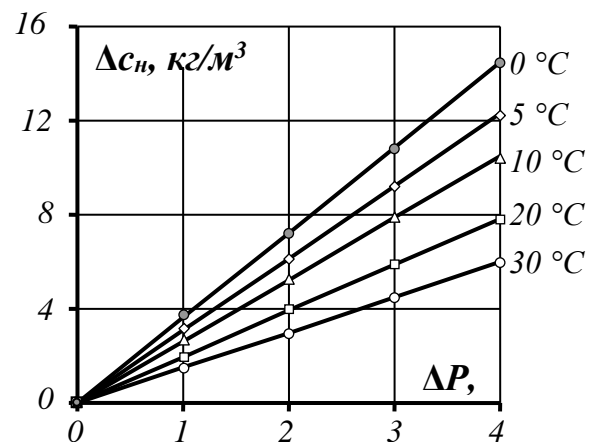


Рис. 5.9 Графіки залежностей  $\Delta c_H$  від  $\Delta P$  за різних температур для вина

значення. Однак незалежно від цього десатураційний потенціал від висотної координати локальної зони не залежить, оскільки зміна тисків в кожній з них визначається перепадом тисків в газовій фазі надрідинного об'єму. Іншими словами масова кількість десатурованого газу з одиниці об'єму рідинної фази є однаковою в повному об'ємі останньої. Оскільки потенціал відновлення розчинності  $\text{CO}_2$  у формі  $\Delta c_{\text{нр}}$  відбувається в рамках віртуального ізотермічного процесу на фазі зниження тиску, то доцільним є його уточнення в приналежності саме до ізотермічного. Підставою щодо такої доцільності є те, що газова фаза, існуюча на момент початку зниження тиску, є диспергованою і її температура відповідає цьому параметру рідинної фази. Однак від початку зниження тиску з розширенням кожної бульбашки включається механізм теплообміну з догріванням диспергованої газової фази на рівні ізотермічного процесу. При цьому єдиним енергетичним джерелом є рідинна фаза, і це визначає перспективу охолодження культурального середовища. Одночасно з трансформаціями існуючої газової фази відбувається зародження її нової частини, яка відповідає рівню  $\Delta c_{\text{н}}$ . У зв'язку з цим виникає друга складова енергетичних витрат, пов'язана з утворення додаткової міжфазної поверхні. Кількість енергії, що передається газовій фазі, пропорційна роботі розширення останньої:

$$L = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2}; \quad L = Q, \quad (5.38)$$

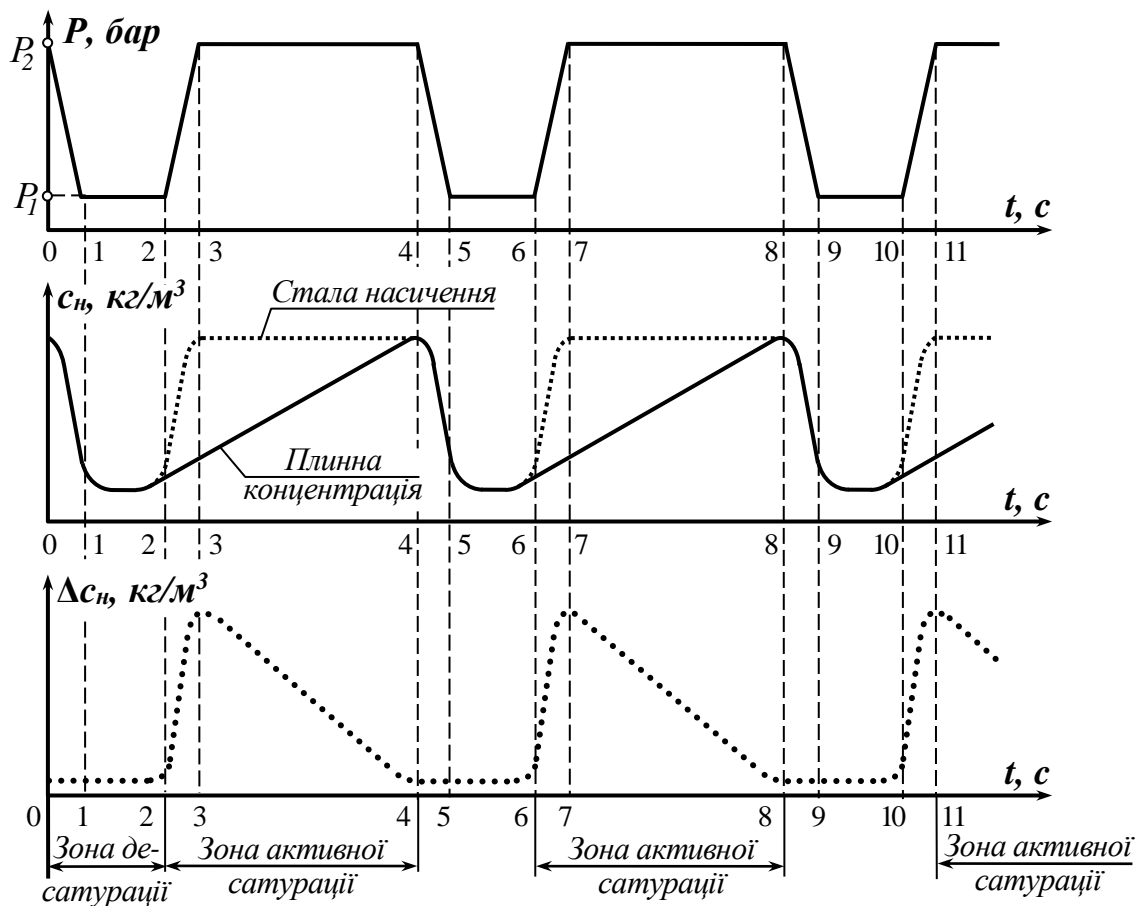
де  $V_1$  – газотримувальна здатність середовища,  $\text{м}^3$ ;  $P_1$  і  $P_2$  – відповідно початковий і кінцевий тиски, які в наших умовах визначаються середніми величинами.

Охолодження рідинної фази на величину  $Q$  слід оцінювати негативним впливом у зв'язку з підвищенням розчинності  $\text{CO}_2$  всупереч зниженню її зі зменшенням тиску. Різниця цих впливів підлягає принципу суперпозиції, однак на другому етапі у впливи підвищеного тиску і охолодженого середовища мали б співпадати у створенні потенціалу розчинності. Однак наступне підвищення тиску температуру диспергованої газової фази підвищує, що загальний результат по величині  $Q$  нівелює. Це означає, що загалом процес можливо вважати

наближеним до ізотермічного.

За прийняття такої умови і нехтуванням температурними впливами єдиним збудником перехідних процесів в середовищі вважаємо заплановані змінні тиски. Саме вони є рушійними факторами, а відгуки на них системи маємо в змінних значеннях  $c_H$  та  $\Delta c_H$ .

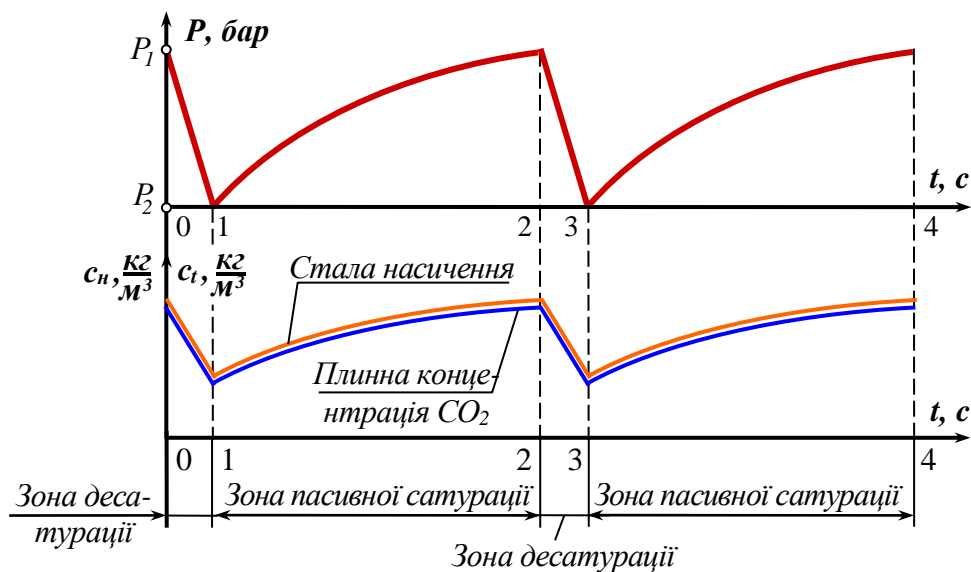
Графічне відображення перехідних процесів здійснимо у формі діаграм  $P = P(t)$ ,  $c_H = c_H(t)$  і  $\Delta c_H = \Delta c_H(t)$  показано на рис. 5.10.



**Рис. 5.10** Діаграми взаємозв'язків між параметрами в зброджуваних середовищах за керованих змін тисків

Важливо, що за такої технології присутність зон сатурації пов'язана з умовою  $c_H > c_t$ , де  $c_t$  – плинна концентрація розчиненого діоксиду вуглецю. У зв'язку з цим протягом всього часу бродіння виникають зони десатурації і сатурації, існування яких синхронізується зі змінними тисками, що створюються примусово, а не за рахунок самогенерування  $CO_2$ , оскільки в

останньому випадку стала насичення і плинна концентрація збігаються. Саме така ситуація має місце, коли запобіжний клапан максимального тиску спрацьовує в бродильному апараті, тиск швидкоплинно знижується, відбувається активна десатурація. Однак при цьому остання не виходить за межі значень сталої насичення як під час зниження тиску, так і в період подальшого бродіння і зростання тиску за подальшого синтезу  $\text{CO}_2$ . Це означає теоретичну відсутність зон сатурації (рис. 5.11), хоча зони десатурації присутні. Саме посилена десатурація виступає в ролі активатора в підвищенні



**Рис. 5.11 Параметри культурального середовища в умовах самопливних змін тисків**

газоутримувальної здатності і циркуляційних контурів. Висхідні частини контурів, що виникають під дією Архімедових сил, є причиною вертикального перемішування та існування їх опускних частин, які знаходяться під дією зростаючих гідростатичних тисків. Саме вони є рушійним фактором відновлення процесів сатурації, які доповнюються охолодженням середовища. При цьому ефективність такої самопливної активації певним чином обмежена і залежить від геометрії технологічних апаратів і стадії бродіння.

Таким чином можливо стверджувати, що існування зон відновлення розчинності пов'язане з такими складовими, як циркуляційні контури газорідних середовищ, системи охолодження і гідростатичні тиски. Важливо,

що названі чинники залежать від геометричних параметрів технологічних апаратів, що знаходить підтвердження в сучасних розмірах і співвідношеннях циліндро-конічних апаратів (ЦКА) для зброджування середовищ в пивоварній галузі.

Збільшення висоти середовищ в ізооб'ємних апаратах приводить до обмеження рівня невпорядкованості циркуляційних контурів, що вказує на перспективи організованої детермінованої циркуляції. Цей напрямок можливо вважати першим кроком в удосконаленні апаратів і технологій бродіння, тоді як наступний етап має стосуватися регульованих впливів у формі використання змінних тисків у сполученні зі змінними температурами для гарантованого обмеження станів насичення зброджуваних середовищ на  $\text{CO}_2$  з відповідними технологічними і економічними наслідками.

Завдяки таким умовам можливо позбавитись недоліків завершальної стадії бродіння, на якій нівелюються показники інтенсивності циркуляційних контурів і потреби в динаміці охолодження середовищ. Досягнення такого стану припиняє процеси їх локальних переходів до ненасичених станів. Зростаючі осмотичні тиски в сукупності з насиченістю середовищ діоксидом вуглецю на фізичному рівні приводять до біостатичних ефектів.

### 5.3 Висновки по розділу 5

1. Розроблені математичні формалізації стосуються взаємозв'язків між динамікою зброджування цукрів, газоутворенням, гідродинамічними параметрами диспергованої газової фази, енергетичними потенціалами газового середовища, диспергованої газової фази і розчиненого  $\text{CO}_2$ .

2. Запропоновано рушійний фактор циркуляційних контурів визначати за величиною газоутримувальної здатності на основі третього закону Ньютона і закону Архімеда.

3. Показано наявність взаємозв'язків між геометрією середовищ і газоутримувальною здатністю у випадках систем з анаеробним генеруванням газової фази.

4. Розчинений діоксид вуглецю в культуральному середовищі має подвійну негативну дію. По-перше, в сукупності з розчиненими цукром і етиловим спиртом він створює свою частку осмотичного тиску, наближаючи систему до бактеріостатичного стану. По-друге, антимікробна дія пов'язана з приведенням рідинної фази до стану насичення на  $\text{CO}_2$ , за якого опір масопередачі зростає до критичного рівня.

5. Десатурація середовища забезпечує обмеження осмотичних тисків за рахунок зниження фізичних тисків в середовищі, а наступне примусове підвищення їх забезпечує поновлення режиму сатурації і інтенсифікацію масообміну по  $\text{CO}_2$ .

### **ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ**

Виконані дослідження з метою створення технологічних і технічних передумов удосконалення систем зброджування анаеробних цукровмісних середовищ на основі інтенсифікації масообмінних процесів та використання внутрішніх енергетичних ресурсів дозволяють відмітити наступне.

1. Узагальнено причинно-наслідкові зв'язки, що стосуються якісних та кількісних показників наступних енергоматеріальних трансформацій, явищ і процесів:

- енергоматеріальних балансів і співвідношень на основі закономірності Гей-Люссака з визначенням динаміки синтезу спирту та діоксиду вуглецю і осмотичних тисків;
- генерування теплоти бродіння, температурної стабілізації середовищ і складових циркуляційних контурів за конвективного перемішування;
- утворення дисперсної газової фази, газотримувальної здатності з відповідними енергетичними потенціалами;
- процесів масообміну по  $\text{CO}_2$  за присутності трьох фаз;
- проявів законів розчинності Генрі у зв'язку з геометрією і гідростатичними тисками середовища.

2. Максимально досяжні концентрації етилового спирту лімітуються осмотичними тисками розчинів спирту і діоксиду вуглецю. До цих первинних негативів додається додатковий вплив обмеженої розчинності  $\text{CO}_2$  у зв'язку з насиченням ним рідинної фракції.

3. Визначені взаємозв'язки між динамікою бродіння і осмотичними тисками вказують на доцільність використання технологій докритичного бродіння за значеннями осмотичних тисків.

4. Одержані математичні формалізації при оцінці енергетичних потенціалів ґрунтуються на параметрах газотримувальної здатності і потужностях потоків тепловідведення.

5. Встановлено, що фізичною базою самопливних процесів сатурації і десатурації рідинної фракції є циркуляційні контури під впливом гідростатичних тисків. Організовані і програмовані режими сатурації і десатурації досягаються змінами тисків в газовому надрідинному об'ємі.

6. Енергетичний потенціал біологічної теплоти бродіння наближений до рівня, потрібного для забезпечення перегонки за підвищення температури відповідною трансформацією тепловим насосом. Процес відведення теплового потоку супроводжується позитивною участю у створенні циркуляційних контурів.

7. Експериментальна перевірка підтвердила гіпотези щодо комплексних позитивних впливів змінних тисків в системі на осмотичні тиски, інтенсивність процесів масопередачі, виведення середовищ із станів насичення на  $\text{CO}_2$  за рахунок створення умов десатурації і сатурації в наближенні до положень дискретно-імпульсних технологій.

8. Доведено можливість реалізації технологій докритичного збродження середовищ і розширення діапазону критичних значень осмотичних тисків.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Adrian-Eugen Ciobla, Ioana Ionel (2011), Experimental approach regarding the degradation process for different biomass types using the anaerobic fermentation, *Buletinul institutului politehnic din iași, Publicat de Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, Tomul LVII (LXI), Fasc. 6.*
2. Anderson T.M. (2009), *Industrial Fermentation Processes, Encyclopedia of Microbiology (Third Edition)*, pp. 349-361.
3. Atkins Peter, De Paula Julio (2006), *Physical Chemistry* (8th ed.), W.H. Freeman and Company.
4. Barrios-González, J. (2012), Solid-state fermentation: |Physiology of solid medium, its molecular basis and applications. *Process Biochem*, 47, p. 175-185.
5. Brányik, T., Silva, D. P., Baszczynski, M., Lehnert R. and Almeida e Silva, J.B. (2012), A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. *J. Food Eng.*, 108, p. 493-506.
6. Buera P., G. Charle. Water activity, glass transition and microbial stability in concentrated // Cemimoist Food system G. *Food Sci.* 1994. № 59. P. 921-927.
7. Burdo O.G. (2005), Nano-sized effects in the food technologies, *Engineering and Physics Journal*, Volume 78, № 1, pp. 88-93.
8. Chau C-F., Wu S-H., Yen G-C (2007), The development of regulations for food nanotechnology, *Trends Food Sci. Technol.*, 18, pp. 269–280.
9. Chaudhry Q., Castle P., Wathins R. (2010), *Nanotechnology in food*, RSC Publishing.
10. Chaudhry Q. *Nanotechnology in food* / Chaudhry Q., Castle P., Wathins R. 2010. RSC Publishing. 300 p.
11. Cooper Crystal (2010), Gay-Lussac's Law, Bright Hub Engineering, Available at: <http://www.brighthubengineering.com/hvac/26213-gay-lussacs-law>
12. Fernando Santos, Aluizio Borém and Celso Caldas (2015), *Sugarcane. Agricultural Production, Bioenergy and Ethanol*, Academic Press.
13. Holtzer Alfred, Holtzer, Marilyn F. (2002), Use of the van't Hoff relation in de-

- termination of the enthalpy of micelle formation, *The Journal of Physical Chemistry*, 78 (14), pp. 1442-1443.
14. Intensification of energy and mass exchange processes in fermentation technologies: monograph / A. Sokolenko, O. Shevchenko, K. Vasylykivskyi, and other. Pleven: Mediateh, 2018. p. 145.
  15. Mansoor M. Amiji, Beverly J. Sandmann (2002), *Applied Physical Pharmacy*, McGraw-Hill Professional.
  16. Monk Paul (2004), *Physical Chemistry: Understanding our Chemical World*, Wiley.
  17. Natalia Tkachuk, Oleksandr Shevchenko (2016), Effects of osmotic pressure environments lethal effects on the level of microorganisms in the conditions of evacuation, *Ukrainian Food Journal*, 5(1), pp. 155-161.
  18. Piddubnyi V., Chagayda A., Boiko O. (2014), Adiabatic dynamina of cooling mashing through creation of vacuum in the fermentation apparatus, *Journal of food and packaging science technique and technologies*, 3 (4), pp. 10-14.
  19. Sama D.A. The use of the Second Law of Thermodynamics in Process Design // *Journal of Energy Resources Technology*. 1995/ Vol. 117. P. 179-184.
  20. Sokolenko A., Koval O. Process parameters of aerobic synthesis of microorganisms: scientific development and achievements. Volume 5. London: SCI-EMCEE, 2018. p. 319-333.
  21. Sokolenko, A., Shevchenko O., Makcymenko I., Vinnichenko I., Kostyuk V. Osmotic pressure in the fermentation media technologies // *Ukrainian Food Journal*. 2017. Vol. 6, Is. 1. P. 134-140.
  22. Stefan Hohmann (2002), Osmotic adaptation in yeast-control of the yeast osmolyte system, *International Review of Cytology*, 215, pp. 149-187.
  23. Stewart G.G., Priest F.G. (2011), *Food and Beverage Stability and Shelf Life*, Woodhead Publishing.
  24. Tippens Paul E. (2007), *Physics. 7-th ed*, McGraw-Hill.
  25. Wolfgang Kunze (2011), *Technologie Brauer und Mälzer*, LB Berlin, Berlin.
  26. Анаеробне бродіння в екстремальних режимах / Соколенко А.І.,

- Шевченко О.Ю., Степанець О.І., Вінніченко І.М. // Наукові праці НУХТ. 20118. Т. 24, № 4. С. 146-153.
27. Бекер М. Е. Введение в биотехнологию. Москва: Пищевая промышленность, 1978. 231 с.
  28. Бродильний апарат: пат. на винахід 104401 Україна: МПК С12F 3/08 (2006.01), С12М 1/00 (2014.01) / Криворотько В.М., Соколенко А.І., Максименко І.Ф., Бойко О.О.; власник НУХТ. № а201305632; заявл. 30.04.2013; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 2.
  29. Бродильний апарат: пат. на винахід 107407 Україна: МПК С12F 3/08 (2006.01) / Чагайда А.О., Піддубний В.А., Соколенко А.І., Пімінова Г.А.; власник НУХТ. № а201305631; заявл. 30.04.2013; опубл. 25.12.2014, Бюл. № 24.
  30. Бродильний апарат: пат. на кор. модель 47939 Україна: МПК С12F 3/08 (2006.01) / Соколенко А.І., Шевченко О.Ю., Миколів І.М. та ін.; власник НУХТ. № u200910298; заявл. 12.10.2009; опубл. 25.02.2010, Бюл. № 4.
  31. Бродильний апарат: пат. на кор. модель 47940 Україна: МПК С12F 3/08 (2006.01) / Соколенко А.І., Шевченко О.Ю., Миколів І.М. та ін.; власник НУХТ. № u200910299; заявл. 12.10.2009; опубл. 25.02.2010, Бюл. № 4.
  32. Бродильний апарат: пат. на кор. модель 75184 Україна: МПК С12F 3/08 (2006.01) / Чагайда А.О., Піддубний В.А., Соколенко А.І.; власник НУХТ. № u201205226; заявл. 27.04.2012; опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22.
  33. Бродильний апарат: пат. на кор. модель 80311 Україна: МПК С12F 3/08 (2006.01) / Піддубний В.А., Коваль О.В., Максименко І.Ф.; власник НУХТ. № u201212920; заявл. 13.11.2012; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 10.
  34. Бродильний апарат: пат. на кор. модель 87594 Україна: МПК С12F 3/08 (2006.01) / Піддубний В.А., Вінніченко І.М., Криворотько В.М.; власник НУХТ. № u201311131; заявл. 18.09.2013; опубл. 10.02.2014, Бюл. № 3.
  35. Бут С.А. Удосконалення процесів і обладнання у виробництвах солодів і пива: монографія. Київ: Кондор, 2016. 262 с.
  36. Варильний агрегат для пива: пат. на винахід 97895 Україна: МПК С12С

- 7/00 (2006.01), F04F 5/20 (2006.01) / Соколенко А.І., Козодой Ю.А., Піддубний В.А.; власник НУХТ. № а201013165; заявл. 05.11.2010; опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6.
37. Влияние экстремальных температур и осмоса на свойства новых рас *Saccharomyces cerevisiae* 985-Т и 935-О // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2003. № 4. С. 38.
38. Гандзюк М. П. Совершенствование процесса культивирования хлебопекарных дрожжей и его аппаратурного оформления: дисс. ... д-ра техн. наук : 05.18.12 / Гандзюк Михаил Петрович; КТИПП. Киев, 1984. 485 с.
39. Глинка Н. Л. Общая химия: учеб. пособие. 2000. 28 изд. 708 с. URL: [https://arttaller.com/books/sdelay\\_sam/glinka/glinka.html](https://arttaller.com/books/sdelay_sam/glinka/glinka.html) (дата звернення 05.03.2019).
40. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія: підруч. 2-е вид., доопрацьоване та доп. – Київ-Вінниця: Нова Книга, 2007. 432 с.
41. Динаміка перехідних процесів в системах анаеробного бродіння / Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Степанець О.І., Бойко О.О., Вінніченко І.М. // Наукові праці НУХТ. 2017. Т. 23, № 6. С. 68-76.
42. Динамічні параметри процесів анаеробного бродіння / Соколенко А.І. та ін. // Наукові праці НУХТ. Т. 24, № 2. 2018. С. 130-138.
43. Долинский А.А. Использование принципа дискретно-импульсного ввода энергии для создания эффективных энергосберегающих технологий // Инженерно-физический журнал. 1996. Т. 69, № 6. С. 855-896.
44. Долинский А.А., Драганов Б.Х., Мельничук М.Д. Эксергетический анализ биологических систем [Текст] // Промышленная теплотехника. 2006. Т. 28, № 3. С. 98-100.
45. Долинский А.А., Накорчевный А.И. Принципы оптимизации массообменных технологий на основе дискретно-импульсного ввода энергии // Промышленная теплотехника. 1997. Т. 69, № 6. С. 855-896.
46. Енергетичні потенціали газорідних середовищ / Соколенко А.І.,

- Шевченко О.Ю., Білик О.А., Мироненко С.М. // Наукові праці НУХТ. Т. 24, № 1. 2017. С. 107-118.
47. Енергетичні трансформації і енергозбереження в харчових технологіях. Соколенко А.І., Мазаракі А.А., Піддубний В.А. та ін. Київ: Фенікс, 2012. 484 с.
48. Енергоматеріальні потоки харчових і мікробіологічних виробництв: монографія / А.І. Соколенко, В.А. Піддубний, К.В. Васильківський та ін. Київ: Кондор, 2016. 326 с.
49. Енергоматеріальні трансформації в бродильних технологіях / О.Ю. Шевченко, А.І. Соколенко, К.В. Васильківський та ін. // Наукові праці НУХТ. Т. 23, № 4. 2017. С. 89-96.
50. Интенсификация спиртового производства / Швец В.Н., Маринченко В.А., Герасименко В.В. и др. Киев: Техника, 1978. 208 с.
51. Інтенсифікація енерго- і масообмінних процесів в культуральних середовищах бродильних і мікробіологічних виробництв в умовах осциляцій фізичних і осмотичних тисків: звіт про НДР (остаточний) / Національний університет харчових технологій; кер. О.Ю. Шевченко; викон.: А.І. Соколенко [та ін.]. № держреєстрації 0117U001248. Київ, 2018. 226 с.
52. Інтенсифікація енерго- масообмінних процесів в культуральних середовищах бродильних і мікробіологічних виробництв / Соколенко А.І., Шевченко О.Ю., Васильківський К.В. та ін. Київ: Кондор, 2018. 212 с.
53. Інтенсифікація збродження цукровмістких середовищ / Чагайда А.О., Піддубний В.А., Максименко І.Ф., Бойко О.О. // Наукові праці НУХТ. 2014. № 51. С.77-83.
54. Інтенсифікація процесів анаеробного бродіння та утилізація біологічної теплоти / Соколенко А.І., Шевченко О.Ю., Максименко І.Ф., Васильківський К.В. // Наукові праці НУХТ. Т. 24, № 3. 2018. С. 141-151.
55. Інтенсифікація тепло- масообмінних процесів в харчових технологіях. Соколенко А.І., Мазаракі А.А., Шевченко О.Ю. та ін. Київ: Фенікс, 2011.

536 с.

56. Інтенсифікація тепломасообмінних процесів отримання біодизельного палива / А.А. Долінський, Л.М. Грабов, О.І. Шматок // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. 2012. Вип. 41(2). С. 4-7. Режим доступу: [http://www.irbis-nbu.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbu/cgiirbis\\_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP\\_meta&C21COM=S&2 S21P03=FILA=&2 S21STR=№\\_2012\\_41%282%29\\_3](http://www.irbis-nbu.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbu/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&2 S21P03=FILA=&2 S21STR=№_2012_41%282%29_3)
57. Ковалевский К.А., Ксенжук Н.И., Слезко Г.Ф. Технология вина и оборудование винодельческих предприятий. Херсон: Херсонский государственный технический университет, 2001. 516 с.
58. Ковалевский К.А., Ксенжук Н.И., Слезко Г.Ф. Технология и техника виноделия: учеб. пособие для студентов вузов. Киев: Инкос, 2004. 560 с.
59. Коваль О.В. Удосконалення процесів і модернізація обладнання бродильних виробництв: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12: захист 01.06.2016 / наук. кер. Піддубний В.А. Київ: НУХТ, 2016. 194 с.
60. Колігативні властивості культуральних середовищ / Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Вінніченко І.Н. та ін. // Наукові праці НУХТ. 2017. Т. 23, № 2. С. 131-139.
61. Королюк К.Є. Удосконалення технології спиртової бражки з крохмалевмісної сировини: дис. ... к-та техн. наук: 05.18.07. Київ: УДУХТ. 2001. 206 с.
62. Кунце В. Технология солода и пива. С.-Пб.: Профессия, 2001. 912 с.
63. Лензюн С.В. Розвиток методів розрахунку і обладнання транспортно-технологічних систем у виробництві шампанських вин: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12: захист 18.05.2011 / наук. кер. Соколенко А.І. Київ: НУХТ, 2011. 169 с.
64. Леус Р.М. Удосконалення процесів стабілізації продукції харчових виробництв: автореф. дис. ... к-та техн. наук: 05.18.12: захист 19.06.2013 / наук. кер. Піддубний В.А. Київ: НУХТ, 2013. 22 с.

65. Моделювання процесів пакування. Соколенко А.І., Яровий В.Л., Піддубний В.А. та ін. Вінниця: Нова книга, 2004. 272 с.
66. Нащокин В.В. Техническая термодинамика и теплопередача. Москва: Высшая школа, 1980. 469 с.
67. Особливості масообмінних процесів в анаеробних газорідних середовищах / Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Вінніченко І.М., Васильківський К.В. // Наукові праці НУХТ. 2018. Т. 24, № 5. С. 124-134.
68. Особливості трансформацій матеріальних і енергетичних потоків у бродильних середовищах / Шевченко О.Ю., Вінніченко І.М., Степанець О.І., Бойко О.О. // Наукові праці НУХТ. 2017. Т. 23, № 3. С. 107-115.
69. Палаш А.А. Підвищення ефективності і удосконалення обладнання для культивування мікроорганізмів: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12 захист 16.03.2011 / наук. кер. Таран В.М. Київ: НУХТ, 2011. 159 с.
70. Персианова Н.П., Герасименко Л.Н., Стоянова Л.А. Микробиология консервирования пищевых продуктов. Одесса: Внешрекламсервис, 2009. 310 с.
71. Пирог Т. П. Загальна мікробіологія. Київ: НУХТ, 2010. 632 с.
72. Піддубний В.А. Енергетичне підґрунтя тепло- і масообміну в харчових технологіях // Харчова промисловість. 2008. № 6. С. 80-83.
73. Піддубний В.А. Інтенсифікація масообміну в умовах перехідних процесів. Київ: ПП Люксар, 2006. 248 с.
74. Піддубний В.А. Наукові основи і апаратурне оформлення перехідних процесів харчових і мікробіологічних виробництв: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.12 / Піддубний Володимир Антонович; НУХТ. К., 2008. 47 с.
75. Планк М. Единство физической картины мира. Москва: Наука, 1966. 285 с.
76. Плевако Е. А. Технология дрожжей. Москва: Пищевая промышленность, 1970. 300 с.
77. Пристрій для газонасичення рідинних середовищ: пат. на кор. модель 61424 Україна: МПК В01F 13/00 (2011.01) / Соколенко А.І.,

- Піддубний В.А.; власник НУХТ. № u201013173; заявл. 05.11.2010; опубл. 25.07.2011, Бюл. № 14.
78. Семихатова Н.М. Хлебопекарные дрожжи. Москва: Пищевая промышленность, 1980. 197 с.
79. Система для одержання дифузійного соку: пат. на винахід 85414 Україна: МПК С13D 1/00 (2009.01) / Соколенко А.І., Піддубний В.А., Шевченко О.Ю., Піддубний Ю.А., Котенко М.М., Максименко І.Ф.; власник НУХТ. № а200611504; заявл. 12.05.2008; опубл. 26.01.2009, Бюл. № 2.
80. Система зброджування і перегонки сусла у виробництві етанолу: пат. на кор. модель 124096 Україна: МПК С12G 3/10 (2006.01), В01D 3/10 (2006.01), С12С 7/22 (2006.01) / Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Васильківський К.В., Максименко І.Ф., Вінніченко І.М.; власник НУХТ. № u201708590; заявл. 22.08.2017; опубл. 26.03.2018, Бюл. № 6.
81. Система зброджування сусла у виробництві етанолу: пат. на винахід 103440 Україна: МПК С12G 3/10 (2006.01), В01D 3/10 (2006.01), С12С 7/22 (2006.01) / Соколенко А.І., Піддубний В.А., Максименко І.Ф.; власник НУХТ. № а201212910; заявл. 13.11.2012; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 19.
82. Система зброджування сусла у виробництві етанолу: пат. на кор. модель 129124 Україна: МПК С12G 3/10 (2006.01), В01D 3/10 (2006.01) / Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Васильківський К.В. та ін.; власник НУХТ. № u201803255; заявл. 28.03.2018; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20.
83. Система зброджування сусла у виробництві етанолу: пат. на кор. модель 124159 Україна: МПК С12Р 7/06 (2006.01), С12G 3/10 (2006.01) / Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Степанець О.І., Максименко І.Ф.; власник НУХТ. № u201709860; заявл. 11.10.2017; опубл. 26.03.2018, Бюл. № 6.
84. Система підготовки стружки до дифузійного процесу: пат. на винахід 83132 Україна: МПК С13D 1/00 (2006.01) / Соколенко А.І.,

- Піддубний В.А., Шевченко О.Ю., Піддубний Ю.А., Котенко М.М., Максименко І.Ф.; власник НУХТ. № а200611507; заявл. 01.11.2006; опубл. 10.06.2008, Бюл. № 11.
85. Советский энциклопедический словарь. Москва: Советская энциклопедия, 1987. 1599 с.
  86. Соколенко А. И. Исследование процессов аэрации питательных сред и разработка новых конструкций дрожжерастильных аппаратов: дисс. ... канд. техн. наук: 05.18.12: захист 15.03.1972 / наук. кер. Гандзюк М.П. Київ: КТИПП, 1972. 171 с.
  87. Соколенко А.І. Піддубний В.А., Коваль О.В. Особливості трансформацій енергоматеріальних потоків у замкнених циркуляційних контурах // Наукові праці НУХТ. Т. 23, № 3. 2017. С. 101-106.
  88. Соколенко А.І., Піддубний В.А., Білик О.А. Інновації в сучасних харчових технологіях // Науковий журнал "Технологічні комплекси". 2013. № 1 (7). С. 117-119.
  89. Соколенко А.І., Піддубний В.А., Чагайда А.О. Енергоматеріальні трансформації в харчових технологіях на основі замкнутих контурів: монографія. Київ: Кондор, 2015. 300 с.
  90. Соколенко А.І., Українець А.І., Піддубний В.А. Транспортно-технологічні системи пивзаводів. Київ: АртЕк, 2002. 304 с.
  91. Соколенко А.І., Шевченко О.Ю., Піддубний В.А. Інтенсифікація масообмінних процесів в харчових і мікробіологічних технологіях. Київ: Люксар, 2008. 443 с.
  92. Соколенко А.І., Шевченко О.Ю., Степанець О.І. Експериментальні дослідження процесів десорбції спирту з водних розчинів // Наукові праці НУХТ. 2018. Т. 24, № 6. С. 100-109.
  93. Соколов В.Н., Доманский И.В. Газожидкостные реакторы. Ленинград: Машиностроение, 1976. 216 с.
  94. Спиртовое брожение. Биохимические этапы спиртового брожения [Електронний ресурс]. URL: <http://vinograd-vino.ru/protsessy->

[proiskhodyashchie-pri-izgotovlenii-vina/173-spirtovoe-brozhenie.html](http://proiskhodyashchie-pri-izgotovlenii-vina/173-spirtovoe-brozhenie.html) (дата звернення 20.06.2018).

95. Спосіб зброджування цукровмісних середовищ: пат. на кор. модель 124158 Україна: МПК С12G 3/02 (2006.01), С12F 3/08 (2006.01) / Соколенко А.І., Шевченко О.Ю., Максименко І.Ф., Степанець О.І., Вінніченко І.М.; власник НУХТ. № u201709858; заявл. 11.10.2017; опубл. 26.03.2018, Бюл. № 6.
96. Спосіб зброджування цукровмісних середовищ: пат. на кор. модель 84645 Україна: МПК С12F 3/08 (2006.01) / Соколенко А.І., Піддубний В.А., Максименко І.Ф.; власник НУХТ. № u201305649; заявл. 30.04.2013; опубл. 25.10.2013, Бюл. № 20.
97. Справочник специалиста пищевых производств. Книга 2. Теплофизические процессы. Энергосбережение / А.И. Соколенко, А.И. Украинец, В. Л. Яровой и др. Киев: АртЭк, 2003. 432 с.
98. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Под ред. Б. П. Никольского, В. А. Рабиновича. М.-Л.: Химия, 1965. 1005 с.
99. Технология пищевых продуктов. Украинец А.И., Домарецкий В.А., Симахина Г.А. и др. Киев: "Аскания", 2008. 736 с.
100. Технологічний регламент виробництва етилового спирту з крохмалевмісної сировини. Київ: УкрНДІспиртбіопром, 200. 144 с.
101. Технологія спирту / Маринченко В.О., Домарецький В.А., Шиян П.Л. та ін. Київ: НУХТ, 2003. 496 с.
102. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. К.: Професионал. 2004. 704 с.
103. Уэбб Ф. Биохимическая технология и микробиологический синтез. М.: Медицина, 1969. 560 с.
104. Фараджева Е.Д., Болотов Н.А. Производство хлебопекарных дрожжей. С.-Пб.: Профессия, 2002. 167 с.
105. Фізико-хімічні методи обробки сировини і стабілізація харчових продуктів. А.І. Соколенко, О.Ю. Шевченко, В.А. Піддубний та ін. Київ:

- Люксар, 2009. 454 с.
106. Шавел Я. Факторы стресса для дрожжевых клеток // Пиво и напитки. 2001. № 1. С. 24-27.
  107. Шевченко О.Ю. Наукові основи і апаратурне оформлення процесів довгострокового зберігання продукції: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.12: захист 27.06.2006 / наук. кер. Українець А.І. Київ: НУХТ, 2006, 43 с.
  108. Шевченко О.Ю., Соколенко А.І., Костюк В.С. Генерування енергетичних імпульсів у середовищах бродильних апаратів // Наукові праці НУХТ. Т. 23, № 5. Ч. 1. 2017. С. 65-71.
  109. Шиян П.Л. Разработка ресурсо- и энергосберегающей технологии и техники ректификации в пищевой промышленности: дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.07. Київ: УГУПТ. 1993. 494 с.
  110. Шиян П.Л., Сосницький В.В., Олійничук С.Т. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика: монографія. Київ: ВД Асканія, 2009. 424 с.
  111. Янчевский В.С., Егоров А.О. Применение вакуума при интенсификации сбраживания мелассного сусле // ФСП. 1984. № 8. С. 4-8.

# Додатки



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **87594** (13) **U**  
(51) МПК  
**C12F 3/08** (2006.01)

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2013 11131</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>18.09.2013</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.02.2014</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.02.2014, Бюл.№ 3</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Піддубний Володимир Антонович (UA), Вінніченко Інна Миколаївна (UA), Криворотько Володимир Михайлович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601 (UA)</b></p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**(54) БРОДИЛЬНИЙ АПАРАТ**

**(57) Реферат:**

Бродильний апарат містить циліндричний корпус, конічне днище, технічний люк, патрубок підведення і відведення середовища, запобіжний клапан, клапан санітарної обробки, циркуляційний контур, трубопровід, компресор, теплообмінник, барботажний газорозподільник. Циркуляційний контур оснащено контуром управління тиском у складі датчиків тиску, об'єднаних з контролером і через нього з частотним перетворювачем струму живлення двигуна компресора.

**UA 87594 U**

## UA 87594 U

Бродильний апарат належить до технологічного обладнання, яке призначене для зброджування цукровмісних середовищ, і може бути використаний в пивоварній, спиртовій, виноробній та квасній галузях.

Відомий бродильний апарат [Патент України на корисну модель № 80311 МПК С12F 3/08. Бродильний апарат / Піддубний В.А., Коваль О.В., Максименко І.Ф. - Опубл. 27.05.2013, Бюл. № 10], що складається з циліндричного корпусу, конічного днища, технічного люка, патрубка підведення і відведення середовища, запобіжного клапана та клапана санітарної обробки, циркуляційного контуру у складі трубопроводу, компресора, теплообмінника, барботажного газорозподільника, з'єданого з газовим простором та рідинним середовищем бродильного апарата.

Але вказаний апарат не забезпечує інтенсивного рівня масообміну і гомогенізації середовища.

В основу корисної моделі поставлено задачу інтенсифікації масообміну і гомогенізації середовища та підвищення продуктивності апарата.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що бродильний апарат складається з циліндричного корпусу, конічного днища, технічного люка, патрубка підведення і відведення середовища, запобіжного клапана та клапана санітарної обробки, циркуляційного контуру у складі трубопроводу, компресора, теплообмінника, барботажного газорозподільника, з'єданого з газовим простором та рідинним середовищем бродильного апарата.

Згідно з корисною моделлю циркуляційний контур бродильного апарата устатковано контуром управління тиском у складі датчиків тиску, об'єднаних з контролером і через нього з частотним перетворювачем струму живлення двигуна компресора.

Причинно-наслідковий зв'язок між ознаками, що пропонуються, і результатом, що очікується, наступний.

Устаткування циркуляційного контуру бродильного апарата контуром управління тиском у складі датчиків тиску, об'єднаних з контролером і через нього з частотним перетворювачем струму живлення двигуна компресора, дає можливість інтенсифікувати масообмін і гомогенізувати середовище з підвищенням продуктивності апарата.

Таким чином сукупність запропонованих ознак дозволяє забезпечити в повному обсязі очікуваний технічний результат.

На кресленні показано бродильний апарат.

Він складається з циліндричного корпусу 1, конічного днища 2, технічного люка 3, патрубка 4 підведення та відведення середовища, запобіжного клапана 5, клапана санітарної обробки 6, циркуляційного контуру у складі трубопроводу 7, компресора 8, теплообмінника 9, барботажного газорозподільника 10, з'єданого з газовим простором та рідинним середовищем бродильного апарата, контуру управління тиском у складі датчиків тиску 11 та 12, об'єднаних з контролером 13 і через нього з частотним перетворювачем 14 струму живлення двигуна компресора.

Апарат працює наступним чином. Через патрубок 4 підведення середовища здійснюється заповнення об'ємів конічного днища 2 і циліндричного корпусу 1. У процесі бродіння відбувається насичення середовища діоксидом вуглецю, зростає внутрішній тиск в газовому просторі циліндричного корпусу. Стискання газової фази, яка трубопроводом 7 потрапляє у компресор 8, приводить до підвищення температури на виході з компресора, що забезпечує відведення теплового потенціалу в теплообміннику 9 проміжним теплоносієм (водою). Інтенсифікація масообміну та гомогенізація середовища і підвищення продуктивності апарата досягаються за рахунок створення пульсацій тиску в газовому та рідинному середовищах за допомогою зміни частоти обертання ротора двигуна компресора. Частота обертання ротора керується на основі вихідних даних датчиків 11 і 12 за програмою контролера та з використанням частотного перетворювача 14 струму.

Збільшення частоти обертання ротора приводить до зменшення тиску у газовій фазі корпусу апарата і до збільшення диспергованої газової фази у рідинному середовищі. Це означає зміну тиску, яка програмується контуром управління, і приводить до активної інтенсифікації масообміну на поверхні поділу фаз, чим і досягається високий рівень гомогенізації середовища і, у свою чергу, підвищення продуктивності апарату.

Високотемпературний потенціал проміжного теплоносія використовується на технологічні потреби, а в результаті розширення охолодженої газової фази в барботажному газорозподільнику 10 здійснюється охолодження середовища.

Після завершення циклу бродіння середовище відводиться з апарата через патрубок 4.

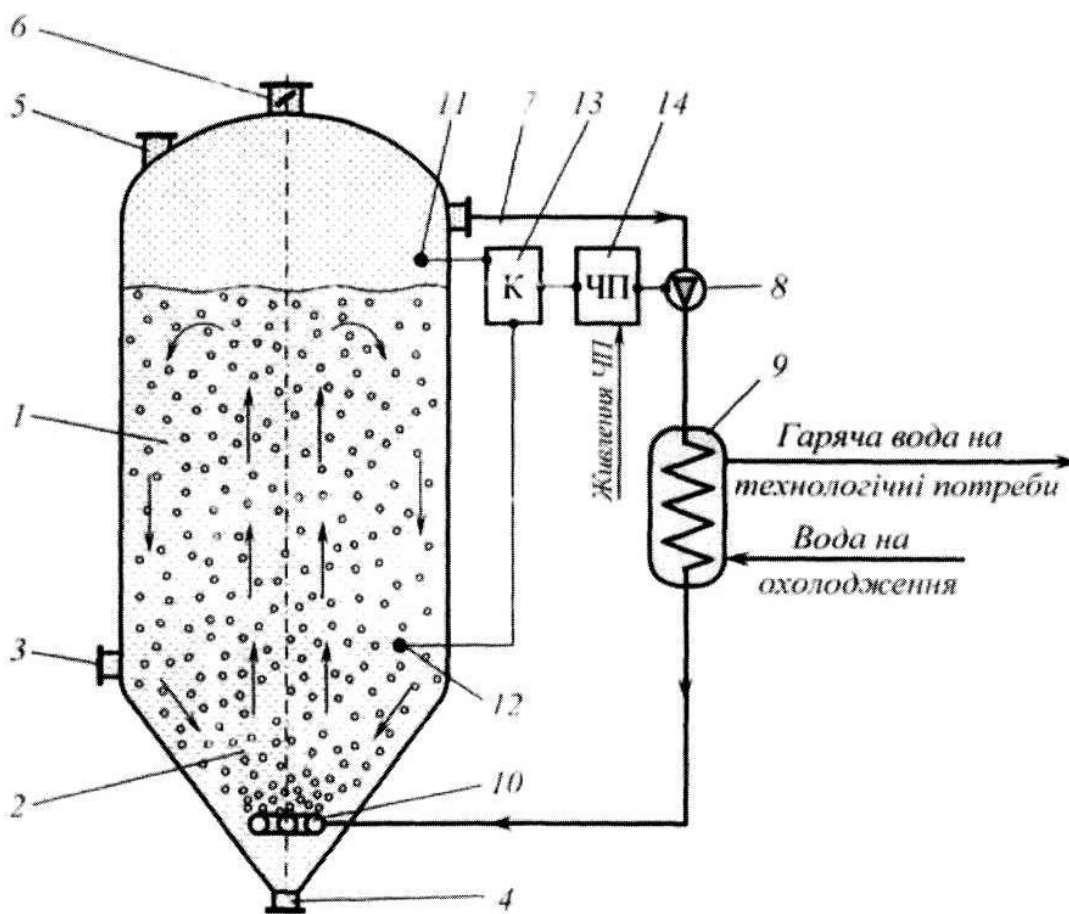
Технічний люк 3, запобіжний клапан 5 та клапан 6 санітарної обробки використовуються для технічної підготовки апарата до наступного циклу.

UA 87594 U

Технічний результат полягає в інтенсифікації масообміну і гомогенізації середовища та підвищенні продуктивності апарата.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Бродильний апарат, що складається з циліндричного корпусу, конічного днища, технічного люка, патрубків підведення і відведення середовища, запобіжного клапана та клапана санітарної обробки, циркуляційного контуру у складі трубопроводу, компресора, теплообмінника, барботажного газорозподільника, з'єднаним з газовим простором та рідинним
- 10 середовищем бродильного апарата, який **відрізняється** тим, що циркуляційний контур устатковано контуром управління тиском у складі датчиків тиску, об'єднаних з контролером і через нього з частотним перетворювачем струму живлення двигуна компресора.



Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119107** (13) **C2**

(51) МПК

**C12P 7/06** (2006.01)**C12G 3/02** (2019.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

- (21) Номер заявки: **а 2017 09857**  
 (22) Дата подання заявки: **11.10.2017**  
 (24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **25.04.2019**  
 (41) Публікація відомостей про заявку: **10.04.2018, Бюл.№ 7**  
 (46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.04.2019, Бюл.№ 8**

- (72) Винахідник(и):  
**Соколенко Анатолій Іванович (UA),  
 Шевченко Олександр Юхимович (UA),  
 Максименко Ірина Фаддеївна (UA),  
 Степанець Олег Іванович (UA),  
 Вінніченко Інна Миколаївна (UA)**
- (73) Власник(и):  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
 ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,  
 вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601  
 (UA)**
- (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:  
 Соколенко, А. І. Інтенсифікація процесів синтезу в біохімічних технологіях / А. І. Соколенко, О. Ю. Шевченко, К. В. Васильківський // Ресурсо- та енергоощадні технології виробництва і пакування харчової продукції - основні засади її конкурентоздатності : матеріали V Міжнародної спеціалізованої науково-практичної конференції, 14 вересня 2016 р., м. Київ. - К. : НУХТ, 2016. - С. 36-37  
 UA 75184 U, 26.11.2012  
 UA a201101823 27.08.2012  
 GB 477020 A, 20.12.1937  
 RU 2008109515 A, 20.09.2009  
 UA 84645 U, 25.10.2013  
 Технологія спирту. В. О. Маринченко, В. А. Домарецький, П. Л. Шиян, В. М. Швець, П. С. Циганков, І. Д. Жолнер / Під ред. проф. В. О. Маринченка. – Вінниця: Поділля-2000, 2003, стор. 159-167

**UA 119107 C2**

**(54) СПОСІБ ЗБРОДЖУВАННЯ ЦУКРОВІСНИХ СЕРЕДОВИЩ****(57) Реферат:**

Винахід належить до способу збродження цукровмісних середовищ, що включає підготовку розчину цукру і внесення в розчин дріжджів-цукроміцетів, в якому після завершення лаг-фази і повного насичення середовища діоксидом вуглецю тиск в об'ємі газової надрідинної фази CO<sub>2</sub> примусово підтримують швидкоплинно змінним від 0,13 до 0,10 МПа і знову до 0,13 МПа з паузами витримки 5 хв. на нижньому рівні і 15 хв. на верхньому рівні.

Спосіб належить до технологій одержання спирту за рахунок зброджування цукровмісних середовищ.

Відомий спосіб зброджування цукровмісних середовищ (Технологія спирту. В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян та ін. / Під ред. проф. В.О. Маринченка. - Вінниця: "Поділля-2000", 2003. - 496 с. Розділ 9), що включає підготовку розчинів цукрів і внесення в розчин дріжджів-цукроміцетів.

Але вказаний спосіб супроводжується повним насиченням середовища діоксидом вуглецю, що обмежує інтенсивність ендогенного синтезу спирту і  $\text{CO}_2$  на рівні масовіддачі від дріжджових клітин до середовища, при тому, що рівень розчинності етилового спирту у середовищі фізично не обмежується. Самогенерування діоксиду вуглецю під час бродіння означає, що в саомплинних процесах перехід до стану повного насичення рідинної фази на  $\text{CO}_2$  є незворотним і таким, що гальмує і обмежує виконання технологічних задач.

В основу винаходу поставлена задача обмеження впливу на ендогенний синтез спирту і діоксиду вуглецю за рахунок дискретних ліквідацій станів насичення середовищ діоксидом вуглецю, підвищення зброджувальної активності дріжджів, продуктивності, концентрації етилового спирту та зменшення енергетичних витрат на процес перегонки.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб включає підготовку розчинів цукру і внесення в розчин дріжджів-цукроміцетів.

Згідно з винаходом тиски в об'ємі газової надрідинної фази  $\text{CO}_2$  примусово підтримують швидкоплинно змінними в межах від 0,13 до 0,10 МПа і знову до 0,13 МПа з паузами затримки на нижньому рівні на 5 хв. і на верхньому рівні на 15 хв.

Причинно-наслідковий зв'язок між ознаками, що пропонуються, і результатом, що очікується, наступний.

Самогенерування діоксиду вуглецю в процесах бродіння супроводжується його масопередачею на межі поділу фаз "дріжджові клітини - середовище" і поступовим підвищенням його концентрації до рівня насичення. У відповідності до закону Генрі, за яким константа насичення пропорційна парціальному тиску газової фази, середовище можливо переводити з насиченого стану в ненасичений і, навпаки, за рахунок зміни тиску в середовищі, наприклад, зміною тиску в газовому надрідинному об'ємі. Зменшення тиску в системі зменшує розчинність газу і переводить середовище в перенасичений стан, завдяки якому активно відбувається його дегазація.

Наступне підвищення тиску в системі приводить середовище в ненасичений стан з активізацією масопередачі на межі поділу фаз, підвищується зброджувальна активність дріжджів, зростають продуктивність, концентрація етилового спирту і зменшуються енергетичні витрати на процес перегонки.

Таким чином сукупність запропонованих ознак дозволяє забезпечити в повному обсязі очікуваний технічний результат.

Спосіб зброджування цукровмісних середовищ здійснюється наступним чином. Після проведення підготовки цукровмісного середовища та задавання у нього дріжджів-цукроміцетів починається процес бродіння, під час якого зростає концентрація розчиненого  $\text{CO}_2$  з досяганням стану повного насичення з обмеженням масопередачі на межі поділу фаз. Бродіння супроводжується утворенням диспергованої газової фази і зростанням тиску газової фази в надрідинному об'ємі. Досягнення стану насичення на  $\text{CO}_2$  обмежує ендогенний синтез, знижується зброджувальна активність дріжджів. За досягнення тиском значення 0,13 МПа здійснюють примусове швидкоплинне зниження тиску до 0,10 МПа з паузою витримки 5 хв. з наступним примусовим підвищенням тиску до 0,13 МПа з паузою витримки на цьому рівні 15 хв.

Підвищення тиску переводить середовище у ненасичений стан з відповідними позитивними наслідками одночасно зі зростанням концентрації розчиненого  $\text{CO}_2$ .

Після цього цикл повторюється.

Технічний результат полягає в досягненні дискретних ліквідацій станів насичення середовища діоксидом вуглецю, підвищенні зброджувальної активності дріжджів, продуктивності, концентрації етилового спирту та у зменшенні енергетичних витрат на перегонку.

## 55 ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб зброджування цукровмісних середовищ, що включає підготовку розчину цукру і внесення в розчин дріжджів-цукроміцетів, який **відрізняється** тим, що після завершення лаг-фази і повного насичення середовища діоксидом вуглецю тиск в об'ємі газової надрідинної фази  $\text{CO}_2$

UA 119107 C2

примусово підтримують швидкоплинно змінним від 0,13 до 0,10 МПа і знову до 0,13 МПа з паузами витримки 5 хв. на нижньому рівні і 15 хв. на верхньому рівні.

---

Комп'ютерна верстка В. Мацело

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **124096** (13) **U**

(51) МПК

**C12G 3/10** (2006.01)**B01D 3/10** (2006.01)**C12C 7/22** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2017 08590</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>22.08.2017</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>26.03.2018</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>26.03.2018, Бюл.№ 6</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Шевченко Олександр Юхимович (UA), Соколенко Анатолій Іванович (UA), Васильківський Костянтин Вікторович (UA), Максименко Ірина Фаддеївна (UA), Вінніченко Інна Миколаївна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601 (UA)</b></p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**(54) СИСТЕМА ЗБРОДЖУВАННЯ І ПЕРЕГОНКИ СУСЛА У ВИРОБНИЦТВІ ЕТАНОЛУ****(57) Реферат:**

Система збродження і перегонки сусли у виробництві етанолу складається із дробарки зерна, змішувача помелу і води, апарата термоферментативної обробки, оцукрювача, які своїми виходами з'єднані між собою, а вихід оцукрювача трубопроводом, з встановленим на ньому насосом із бродильним апаратом з сорочкою охолодження, і брагоперегонної колони. Контур сорочки охолодження бродильного апарата виконано об'єднаним з контуром нагрівання брагоперегонної колони через контур теплового насоса.

**UA 124096 U**

## UA 124096 U

Система зброджування і перегонки сусла у виробництві етанолу належить до технологічного обладнання, яке призначене для виробництва етанолу.

Відома система зброджування сусла (Шиян П.Л., Сосницький В.В., Олійничук С.Т. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика: монографія. - К.: Видавничий дім "Асканія", 2009, рис. 3.2, стор. 100, розд. 6.4, стор. 209), що складається із дробарки зерна, змішувача помелу і води, апарата термоферментативної обробки, оцукрювача, які своїми виходами з'єднані між собою, а вихід оцукрювача трубопроводом, з встановленим на ньому насосом, із бродильним апаратом з сорочкою охолодження і брагоперегонної колони.

Але вказана система потребує енергоматеріальних витрат на охолодження зброджуваного середовища і стабілізацію його температури та теплоенергетичних витрат для роботи брагоперегонної колони.

В основу корисної моделі поставлена задача вдосконалення системи зброджування і перегонки сусла у виробництві етанолу шляхом зміни конструкції, що дозволяє обмежувати енергетичні і матеріальні витрати, збільшувати продуктивність системи.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що система зброджування і перегонки сусла складається із дробарки зерна, змішувача помелу і води, апарата термоферментативної обробки, оцукрювача, які своїми виходами з'єднані між собою, а вихід оцукрювача трубопроводом, з встановленим на ньому насосом, із бродильним апаратом з сорочкою охолодження, і брагоперегонної колони.

Згідно з корисною моделлю контур сорочки охолодження бродильного апарата виконано об'єднаним з контуром нагрівання брагоперегонної колони через контур теплового насоса.

Причинно-наслідковий зв'язок між ознаками, що пропонуються, і результатом, що очікується наступний.

Виконання контуру сорочки охолодження бродильного апарата об'єднаним з контуром нагрівання бражної колони через контур теплового насоса забезпечує можливість трансформації енерготеплового потоку бродіння від температури 28...32 °С до температури енергопотуку 100...110 °С на вході в контур нагрівання бражної колони, що відповідає повним енергетичним витратам перегонки за рахунок роботи теплового насоса. Тобто обмежуються енергоматеріальні витрати на охолодження зброджуваного середовища і стабілізація його температури, а трансформована теплота бродіння забезпечує режим перегонки сусла в брагоперегонній колоні.

Таким чином сукупність запропонованих ознак дозволяє забезпечити в повному обсязі очікуваний технічний результат.

На Фіг. 1 показано систему зброджування і перегонки сусла.

Система складається з дробарки 1, змішувача 2 помелу і води, апарата 3 термоферментативної обробки, оцукрювача 4, насоса 5, бродильного апарата 6 з сорочкою охолодження 7, які своїми виходами з'єднані між собою, брагоперегонної колони 8, контуру 9 охолодження бродильного апарата, контуру 10 нагрівання брагоперегонної колони, теплового насоса 10 у складі випарника 11, компресора 12, конденсатора 13, регульовального вентиля 14 та насосів 15.

Система зброджування і перегонки сусла у виробництві етанолу працює наступним чином.

Перероблювана зернова маса подається на дробарку 1, з якої помел потрапляє у змішувач 2, де готується заміс з водою і ферментами. Приготований заміс передається в апарат 3 ферментативної обробки середовища, а потім в оцукрювач 4, з якого насосом 5 середовище надходить в бродильний апарат 6 з сорочкою охолодження 7. Процес бродіння супроводжується виділенням теплоти. Під час зброджування 160 кг цукру в 1 м<sup>3</sup> середовища виділяється 150220 кДж теплоти з еквівалентом підвищення температури  $\Delta t$  на 35,9 °С за оптимальної температури зброджування 28...32 °С. Термостабілізація на такому рівні здійснюється за рахунок контуру 9 і сорочки охолодження взаємодією охолоджувального потоку у випарнику 11 теплового насоса з його енергоносієм. Утворювана у випарнику парова фаза енергоносія стискається компресором 12 з підвищенням його температури до 105...110 °С, подається в конденсатор 13 і конденсується з передаванням теплоти конденсації в контур нагрівання брагоперегонної колони 16.

Сконденсований теплоносієй контуру теплового насоса в регульовальному вентилі трансформується зі зниженням тиску і в зрідженому стані повертається до випарника охолодження з наступними перетвореннями в циклі. Контур 16 нагрівання брагоперегонної колони 8 забезпечує утворення водно-спиртової суміші і роботу колони в режимі перегонки.

Переміщення теплоносіїв в контурах системи за участю теплової циркуляції в них забезпечується компресором 12 і насосами 15.

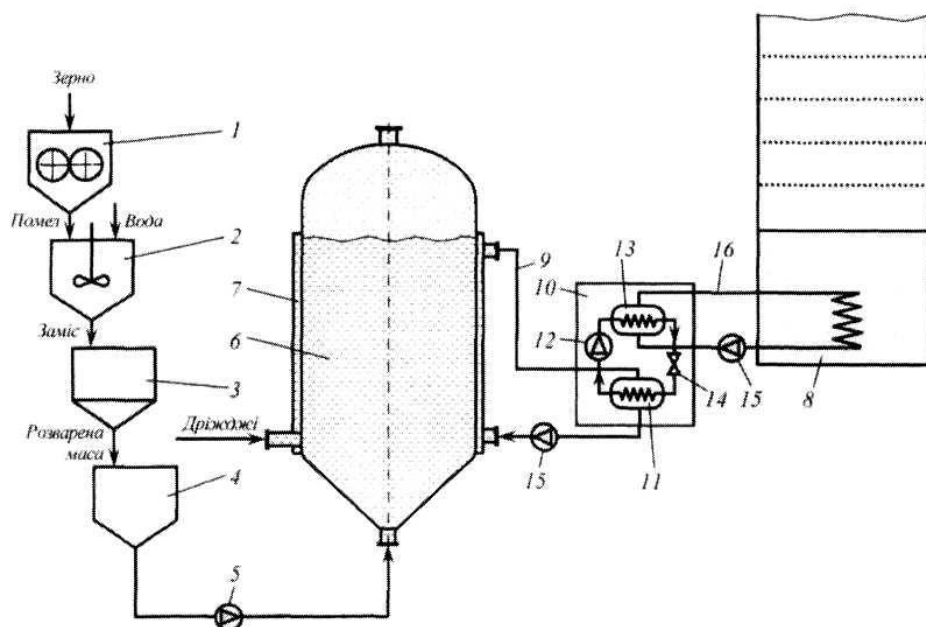
UA 124096 U

Із 160 кг цукру утворюється біля 80 кг спирту, випаровування якого потребує 72872 кДж. Це означає, що трансформована теплота бродіння може забезпечити повний процес перегонки з обмеженими енерговитратами на компресор теплового насоса на рівні 10 % від потужності в теплових контурах.

- 5 Технічний результат полягає в обмеженні енергетичних і матеріальних витрати та збільшенні продуктивності системи.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 10 Система зброджування і перегонки сусла у виробництві етанолу, що складається із дробарки зерна, змішувача помелу і води, апарата термоферментативної обробки, оцукрювача, які своїми виходами з'єднані між собою, а вихід оцукрювача трубопроводом, з встановленим на ньому насосом із бродильним апаратом з сорочкою охолодження, і брагоперегонної колони, яка **відрізняється** тим, що контур сорочки охолодження бродильного апарата виконано об'єднаним з контуром нагрівання брагоперегонної колони через контур теплового насоса.
- 15



Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **124158** (13) **U**

(51) МПК

**C12F 3/08** (2006.01)**C12G 3/02** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2017 09858</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>11.10.2017</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>26.03.2018</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>26.03.2018, Бюл.№ 6</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Соколенко Анатолій Іванович (UA), Шевченко Олександр Юхимович (UA), Максименко Ірина Фаддеївна (UA), Степанець Олег Іванович (UA), Вінніченко Інна Миколаївна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601 (UA)</b></p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**(54) СПОСІБ ЗБРОДЖУВАННЯ ЦУКРОВІСНИХ СЕРЕДОВИЩ****(57) Реферат:**

Спосіб збродження цукровмісних середовищ включає підготовку розчинів цукру і внесення в розчин дріжджів-цукроміцетів. Після завершення лаг-фази і повного насичення середовища діоксидом вуглецю тиски в об'ємі газової надрідинної фази CO<sub>2</sub> примусово підтримують швидкоплинно змінними в межах від 0,13 до 0,10 МПа і знову до 0,13 МПа з паузами затримки на нижньому рівні на 5 хв. і на верхньому рівні на 15 хв.

**UA 124158 U**

## UA 124158 U

Спосіб належить до технологій одержання спирту за рахунок зброджування цукровмісних середовищ.

Відомий спосіб зброджування цукровмісних середовищ [Технологія спирту. В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян та ін. / Під ред. проф. В.О. Маринченка. - Вінниця: "Поділля-2000", 2003. - 496 с. Розділ 9], що включає підготовку розчинів цукрів і внесення в розчин дріжджів-цукроміцетів.

Але вказаний спосіб супроводжується повним насиченням середовища діоксидом вуглецю, що обмежує інтенсивність ендogenous синтезу спирту і  $\text{CO}_2$  на рівні масовіддачі від дріжджових клітин до середовища при тому, що рівень розчинності етилового спирту у середовищі фізично не обмежується. Самогенерування діоксиду вуглецю під час бродіння означає, що в саомплинних процесах перехід до стану повного насичення рідинної фази на  $\text{CO}_2$  є незворотним і таким, що гальмує і обмежує виконання технологічних задач.

В основу корисної моделі поставлена задача обмеження впливу на ендogenous синтез спирту і діоксиду вуглецю за рахунок дискретних ліквідацій станів насичення середовищ діоксидом вуглецю, підвищення зброджувальної активності дріжджів, продуктивності, концентрації етилового спирту та зменшення енергетичних витрат на процес перегонки.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб включає підготовку розчинів цукру і внесення в розчин дріжджів-цукроміцетів.

Згідно з корисною моделлю, тиски в об'ємі газової надрідинної фази  $\text{CO}_2$  примусово підтримують швидкоплинно змінними в межах від 0,13 до 0,10 МПа і знову до 0,13 МПа з паузами затримки на нижньому рівні на 5 хв. і на верхньому рівні на 15 хв.

Причинно-наслідковий зв'язок між ознаками, що заявляються, та технічним результатом, наступний.

Самогенерування діоксиду вуглецю в процесах бродіння супроводжується його масопередачею на межі поділу фаз "дріжджові клітини - середовище" і поступовим підвищенням його концентрації до рівня насичення. У відповідності до закону Генрі, за яким константа насичення пропорційна парціальному тиску газової фази, середовище можливо переводити з насиченого стану в ненасичений і, навпаки, за рахунок зміни тиску в середовищі, наприклад, зміною тиску в газовому надрідинному об'ємі. Зменшення тиску в системі зменшує розчинність газу і переводить середовище в перенасичений стан, завдяки якому активно відбувається його дегазація.

Наступне підвищення тиску в системі приводить середовище в ненасичений стан з активізацією масопередачі на межі поділу фаз, підвищується зброджувальна активність дріжджів, зростають продуктивність, концентрація етилового спирту і зменшуються енергетичні витрати на процес перегонки.

Таким чином сукупність запропонованих ознак дозволяє забезпечити в повному обсязі очікуваний технічний результат.

Спосіб зброджування цукровмісних середовищ здійснюється наступним чином. Після проведення підготовки цукровмісного середовища та задавання у нього дріжджів-цукроміцетів починається процес бродіння, під час якого зростає концентрація розчиненого  $\text{CO}_2$  з досяганням стану повного насичення з обмеженням масопередачі на межі поділу фаз. Бродіння супроводжується утворенням диспергованої газової фази і зростанням тиску газової фази в надрідинному об'ємі. Досягнення стану насичення на  $\text{CO}_2$  обмежує ендogenous синтез, знижується зброджувальна активність дріжджів. За досягнення тиском значення 0,13 МПа здійснюють примусове швидкоплинне зниження тиску до 0,10 МПа з паузою витримки 5 хв. з наступним примусовим підвищенням тиску до 0,13 МПа з паузою витримки на цьому рівні 15 хв.

Підвищення тиску переводить середовище у ненасичений стан з відповідними позитивними наслідками одночасно зі зростанням концентрації розчиненого  $\text{CO}_2$ .

Після цього цикл повторюється.

Технічний результат полягає в досягненні дискретних ліквідацій станів насичення середовища діоксидом вуглецю, підвищенні зброджувальної активності дріжджів, продуктивності, концентрації етилового спирту та у зменшенні енергетичних витрат на перегонку.

## 55 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб зброджування цукровмісних середовищ, що включає підготовку розчинів цукру і внесення в розчин дріжджів-цукроміцетів, який **відрізняється** тим, що після завершення лаг-фази і повного насичення середовища діоксидом вуглецю тиски в об'ємі газової надрідинної

UA 124158 U

фази CO<sub>2</sub> примусово підтримують швидкоплинно змінними в межах від 0,13 до 0,10 МПа і знову до 0,13 МПа з паузами затримки на нижньому рівні на 5 хв. і на верхньому рівні на 15 хв.

---

Комп'ютерна верстка М. Мацело

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601