

УДК 621.798

AUGMENTATION OF SUGAR-CONTAINING ENVIRONMENTS FERMENTATION

A. Chagayda, V. Piddubny, I. Makcymenko, O. Boyko

National University of Food Technologies

Key words:

Osmotic pressure
Ermentation
Microorganisms
Ethanol
Thermodynamic
parameters balance

Article history:

Received 08.04.2013
Received in revised form
18.05.2013
Accepted 01.06.2013

Corresponding author:

E-mail:
mif63@i.ua

ABSTRACT

The evaluation of the osmotic pressure impacts on the dynamics of sugar containing media fermentation as well as the thermodynamic parameters under which fermentation can be combined with simple distillation and continuous removal of ethanol with obtaining the resulting distillate with up to 50 % of C_2H_5OH were given. Due to osmotic pressure stabilization of solutions, fermentation process continues.

It is shown that the attempts to synthesize the osmophilic Saccharomycetes yeasts as fermentation media components still fail. The idea of combining the processes of fermentation and distillation of the environments in order to stabilize the osmotic pressure should be considered a promising line of fermentation technology, the aim of which is ethanol production.

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ЗБРОДЖУВАННЯ ЦУКРОВІСНИХ СЕРЕДОВИЩ

А.О. Чагайда, В.А. Піддубний, І.Ф. Максименко, О.О. Бойко

Національний університет харчових технологій

Наведена оцінка впливів осмотичних тисків на динаміку зброджування цукровісних середовищ, термодинамічні параметри, за яких бродіння може суміщуватися з простою перегонкою і безперервним видаленням етанолу та одержанням дистилату з вмістом C_2H_5OH до 50 %. Завдяки стабілізації осмотичних тисків розчинів середовищ забезпечується можливість подовження бродіння.

Показано, що спроби науковців-мікробіологів синтезувати осмофільні дріжджі-цукроміцети як складові бродильних середовищ продовжують залишатися нерозв'язаними.

Ідею суміщення процесів бродіння і перегонки середовищ з метою стабілізації в них осмотичних тисків слід вважати перспективним напрямком розвитку бродильних технологій, метою яких є одержання етанолу.

Ключові слова: осмотичні тиски, бродіння, мікроорганізми, етанол, термодинамічні параметри, баланс.

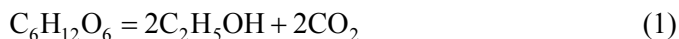
В процесах зброджування цукровмісних середовищ досягається збільшення осмотичних тисків за рахунок того, що кожна молекула глюкози, що знаходиться в розчині, перетворюється у дві молекули спирту і дві молекули діоксиду вуглецю. При цьому етиловий спирт і CO₂ з точки зору інтересів життєдіяльності мікроорганізмів оцінюються як шкідливі речовини, що накопичуються в середовищі. При цьому важливо не перевищувати їх критичні концентрації, хоча це положення протирічить інтересам наступної перегонки збродженого середовища і одержанню концентрованого алкоголю з обмеженнями енергетичних витрат [1 – 4]. У зв'язку з цим пошуки виробників і авторів статті задіяні на розв'язання цієї задачі, а названі складові процесів життєдіяльності мікроорганізмів оцінюються такими, які шкодять подальшому накопиченню спирту в середовищі. За умовами термодинамічної рівноваги діоксид вуглецю відносно нескладно вивести з бродильного середовища за рахунок його десатурації. Однак таке виведення з середовища CO₂ супроводжується втратами спирту і це означає, що наступною операцією має бути конденсація алкоголю із газопарової суміші з наступними змінами в технології перегонки. Звичайно, що зниження тиску нижче атмосферного приведе до збільшення швидкості десатурації і зниження розчинності газу. Проте, зважаючи на те, що і за атмосферного тиску система буде перебувати за цим показником в стані рівноваги, відмітимо певну обмеженість величини осмотичного тиску CO₂. Однак подібної саморегуляції не відбувається для такої складової розчину як спирт, оскільки його розчинність від тиску не залежить. Вилучення спирту з такої системи можливо здійснити кип'ятінням середовища за знижених температур, які дозволяють функціонувати дріжджам.

Для подальших досліджень наведемо фізико-хімічні характеристики етанолу і його розчинів.

Таблиця. Температура кипіння етанолу за тисків, нижчих атмосферного

Тиск кПа (мм рт.ст.)	0,133 (1)	0,667 (5)	1,333 (10)	2,666 (20)	5,339 (40)
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	- 31,3	- 12,0	- 2,3	8,0	19,0
Тиск кПа (мм рт.ст.)	7,999 (60)	13,333 (100)	26,66 (200)	53,33 (400)	101,32 (760)
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	26,0	34,9	48,4	63,5	78,4

З таблиці інтерполяції визначимо, що температурі кипіння середовища 30,0 °С відповідає тиск 78,3 мм.рт.ст. Це означає, що за наявності цукру, який має поставлятися у середовище в безперервному режимі, бродиння буде продовжуватися і разом з тим безперервним має бути видалення утворюваних парових фаз етанолу, розчинника та діоксиду вуглецю. При цьому динаміка матеріальних потоків, що мають місце в системі, ґрунтується на рівнянні Гей-Люсака, яке наведемо у зв'язку з його наступними перетвореннями:



$$m_{\text{ц}} = m_{\text{ал}} + m_{\text{CO}_2}. \quad (2)$$

Рівняння (2) є аналогом умови (1), записаним для зручності подальшої математичної формалізації. При цьому символи $m_{\text{ц}}$, $m_{\text{ал}}$ та m_{CO_2} відображують відповідні кількості речовин у їх взаємних перетвореннях за певний проміжок часу. Усталеному режиму роботи системи і у відповідності до принципу суперпозиції має відповідати умова, в якій представлені матеріальні потоки:

$$\frac{dm_{\text{ц}}}{d\tau} = \frac{dm_{\text{ал}}}{d\tau} + \frac{dm_{\text{CO}_2}}{d\tau}, \quad (3)$$

де $d\tau$ — елементарний час перебігу процесів.

Реалізація вхідного потоку цукру здійснюється з врахуванням концентрації останнього в потоці заторної маси. При цьому

$$m_{\text{ц}} = \psi m_{\text{зам}}, \quad (4)$$

де ψ — коефіцієнт, що враховує концентрацію цукрів.

Тоді

$$\frac{d(\psi m_{\text{зам}})}{d\tau} = \frac{dm_{\text{ал}}}{d\tau} + \frac{dm_{\text{CO}_2}}{d\tau}. \quad (5)$$

Реалізація заданої швидкості синтезу алкоголю є досяжною у зв'язку з можливістю варіацій концентрації мікроорганізмів. У зв'язку з цим умови (3) і (5) слід розглядати лише за першого наближення, оскільки їх необхідно доповнювати вихідним потоком маси мікроорганізмів. Однак з певною похибкою тут і надалі матеріальні баланси будемо вважати такими, які виконуються, оскільки приріст біомаси дріжджів насправді є обмеженим. Це обмеження, власне, визначає продуктивність системи, хоча певний діапазон впливу на систему існує через концентрацію дріжджової маси. Оскільки швидкості синтезу алкоголю і діоксиду вуглецю є наслідками одного і того ж процесу бродіння, то це означає, що контроль за ним є можливим за відслідковування одного з цих параметрів.

Оскільки, як показано, динаміка перетворення середовищ пов'язана з концентраціями мікроорганізмів і компонентів субстрату, то це означає залежність остаточного результату від обраної схеми проведення процесу.

Перетворення цукровмісних речовин у алкоголь і діоксид вуглецю є результатом життєдіяльності сукупності мікроорганізмів. Як і всі інші організми (рослинні і тваринні) дріжджова клітина для здійснення всіх енергозалежних процесів потребує енергетичних ресурсів. Перш за все це стосується таких процесів, як:

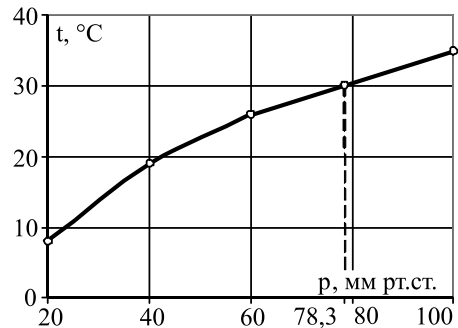
- утворення нової клітинної речовини;
- приймання і асиміляція речовин з навколишнього середовища;
- розщеплення і видалення непотрібних і шкідливих з'єднань;
- транспортування речовин всередині клітин.

Отримання енергії живими організмами досягається завдяки диханню, яке починається з розщеплення глюкози. Цей процес (гліколіз) відбувається в цитоплазмі клітини і після кількох складних проміжних реакцій виникає піруват (пірвіноградна кислота), який потім перетворюється в етанол і CO_2 .

Властивість зброджувати піруват мають тільки дріжджі, однак за наявності кисню процес бродіння помітно сповільнюється або зовсім припиняється (ефект Пастера). З іншого боку, якщо концентрація цукру перевищує 0,1 г/л, то сповільнюється робота дихального ферментного комплексу клітини і разом з диханням відбувається бродіння (ефект Кребтрі).

Трансформації матеріального потоку цукру в складі розчину відповідає рівняння Гей-Люсака, а самі перетворення є результатом життєдіяльності дріжджів. При цьому з одного моля глюкози (180 г) при спиртовому бродінні утворюється 92 г етанолу і 88 г діоксиду вуглецю. У відповідності до законів збереження до матеріальних перетворень додаються енергетичні зміни. Енергетичним носієм у цій системі є цукор. Глюкоза і крохмаль виконують роль носіїв концентрованої хімічної енергії і можуть бути використані в енергетичних трансформаціях з різними ККД. Та обставина, що трансформація в напрямку одержання спирту завершується співвідношенням етанолу і діоксиду вуглецю як 92 : 88, вказує на ґрунтовні енергетичні і матеріальні втрати. При цьому, якщо енергетичні втрати можуть бути зменшені за рахунок використання вторинних ресурсів, то матеріальні втрати при бродінні є незворотними, оскільки діоксид вуглецю далеко не завжди знаходить використання в бродильних технологіях.

У роботі [1] наведено апаратурно-технологічну схему процесу бродіння під вакуумом. При цьому пропонується створювати знижені тиски безпосередньо в бродильних апаратах, що супроводжується технічними ускладненнями при забезпеченні умов міцності, оскільки за умов перегонки оптимальній температурі життєдіяльності дріжджів 30 °С відповідає фізичний тиск біля 78 – 79 мм ртутного стовпчика. Дані щодо кипіння етанолу за тисків нижче атмосферного наведені у таблиці та на графіку.



Графік залежності температури кипіння етанолу від тиску

Аналітичне узагальнення в межах тисків від 200 до 100 мм рт.ст. привело до умови

$$t = -62,28 + 20,72442 \ln(p+10), \quad (6)$$

де t — температура кипіння середовища, °С; p — тиск в міліметрах ртутного стовпчика.

Стосовно діапазону зміни тисків від 1 до 760 мм рт.ст. одержано залежність у формі

$$t = -13,39 - 19,28 \ln(p + 0,29). \quad (7)$$

Оскільки в запропонованій технології має місце суміщення в часі бродіння і перегонки, то діапазон температур має наближатися до оптимальних для дріжджів цукроміцетів і при цьому мають бути враховані теплові енергетичні потоки. З одного боку маємо тепловиділення у процесі бродіння,

з іншого — в режимі адіабатного генерування парової фази формується вихідний енергоматеріальний потік.

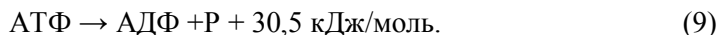
Складемо енергетичні баланси вказаних процесів.

Глюкоза має енергію, що визначається величиною 2870 кДж/моль, а спирт — 2640 кДж/моль. Різниця енергій складає 230 кДж/моль. Це значення характеризується як вільна ентальпія (ΔG) [1]. Однак в розпорядження дріжджових клітин передається тільки та енергія, яка у формі АТФ (аденозинтрифосфат) збереглася як хімічна (за спиртового бродіння — 2 молекули АТФ). АТФ — єдине у живій природі з'єднання, яке постійно здійснює передачу енергії. Воно зберігає одну одиницю енергії і може перетворювати цю хімічно збережену енергію в інші форми енергії.

Одержаний в результаті перетворень залишок втрачається у формі теплової енергії. Це означає, що з кількості $\Delta G = 230$ кДж/(моль глюкози) дріжджова клітина отримує лише

$$2 \cdot 30,5 = 61 \text{ кДж/(моль глюкози)}, \quad (8)$$

де 30,5 кДж/моль відповідає енергії переходу аденозинтрифосфату в аденозиндіфосфат:



Залишок у кількості 169 кДж/(моль глюкози) виділяється у формі теплової енергії за стандартних умов. Таким чином на етапі бродіння перетворення 180 г глюкози у 92 г етанолу і 88 г діоксиду вуглецю супроводжується виділенням 169 кДж теплової енергії.

У відповідності до використовуваних технологій бродіння технологічні режими розраховуються на кінцеву концентрацію спирту в бродильному середовищі до 90 кг/м³. Тоді початкова питома концентрація глюкози становитиме:

$$M_{\text{цук}} = \frac{180 \cdot 90}{92} = 176,09 \text{ кг/м}^3.$$

Вказана маса цукру $M_{\text{цук}}$ має бути зброджена за 72 год., що відповідає технологічному регламенту. Тоді середня швидкість зброджування

$$\frac{dM_{\text{цук}}}{d\tau} = \frac{176,09}{72} = 2,446 \text{ кг/год.},$$

а тепловиділення складає

$$Q_{\text{збр}} = \frac{2446 \cdot 169}{180} = 2296,5 \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{год.)}.$$

В процесах бродіння присутні лагфаза, фаза активного бродіння і доброджування. У зв'язку з цим вибирається припущення про можливість використання середньої швидкості $dM_{\text{цук}}/d\tau$.

Знайдену теплоту зброджування порівняємо з теплотою фазового переходу в режимі адіабатного кипіння

$$Q_{\text{ф.пер}} = rM_{\text{сп}},$$

де $M_{\text{сп}}$ — маса спирту, утворена в процесі бродіння в 1 м³ середовища:

$$M_{\text{сп}} = \frac{dM_{\text{цук}}}{d\tau} \cdot \frac{180}{92} = 2,446 \cdot \frac{180}{92} = 1,25 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год}).$$

За теплоти пароутворення спирту 839,3 кДж/моль енергетичні витрати на одержання $M_{\text{сп}}$ складуть:

$$Q_{\text{ф.пер}} = 1,25 \frac{839,3}{180} = 5828,5 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{год}).$$

Втрата теплової енергії середовищем складе

$$\Delta Q = Q_{\text{ф.пер}} - Q_{\text{збр}} = 5828,5 - 2296,5 = 3532 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{год}),$$

що за адіабатного процесу має привести до охолодження культурального середовища на величину

$$\Delta t = \frac{\Delta Q}{M_{\text{сер}}} = \frac{3532}{1000} = 3,532 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Це означає, що ведення процесу в адіабатних умовах неможливе, тому система потребує температурної стабілізації за рахунок підведення теплової енергії через сорочку бродильного апарату або іншим способом.

Енергетичний потенціал і температура конденсації паро-спиртової суміші зростають в результаті вакуумування і наступного стискання. Це дає можливість розміщення конденсатора в бродильному апараті і повернення в культуральне середовище енергії випару, збільшеної на еквівалент механічного стискання. Останнє призведе до порушення теплового балансу, але температура середовища може бути стабілізована за рахунок неповного охолодження конденсату.

Висновки

Аналіз літературних джерел, накопиченого досвіду науковців і виробників та феноменологічні міркування дозволяють відмітити наступне:

– спроби науковців-мікробіологів синтезувати осмофільні дріжджі-цукроміцети, як складові бродильних середовищ продовжують залишатися нерозв'язаними. Максимальне накопичення етанолу стосується процесів вторинного бродіння шампанських вин з показником 12 %;

– ідею суміщення процесів бродіння і перегонки середовищ з метою стабілізації в них осмотичних тисків слід вважати перспективним напрямком розвитку бродильних технологій, метою яких є одержання етанолу.

Література

1. Шиян П.Л., Сосницький В.В., Олійничук С.І. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика. — К.: Видавничий дім «Асканія», 2009. — 424 с.

2. Кадиева А.Т., Оверченко М.Б., Игнатова Н.И., Ринаева Л.В. Влияние экстремальных температур и осмоса на свойства новых рас *Sacharomyces cerevisiae* 985-Т и 935-О // Производство спирта и ликероводочных изделий. — 2003. — №4. — С. 38.

3. Маринченко В.С., Домарецкий В.А., Шиян П.Л. та ін. Технологія спириту. — Вінниця: «Поділля 2000», 2003. — 496 с.

4. Янчевский В.С., Егоров А.О. Применение вакуума при интенсификации сбраживания мелассного сусле // ФСП. — 1984. — № 8. — С. 4 – 8.

ИНТЕРСИФИКАЦИЯ СБРАЖИВАНИЯ САХАРОСОДЕРЖАЩИХ СРЕД

А.О. Чагайда, В.А. Поддубный, И.Ф. Максименко, О.О. Бойко

Национальный университет пищевых технологий

Приведена оценка воздействий осмотических давлений на динамику сбраживания сахаросодержащих сред и термодинамические параметры, при которых брожение может совмещаться с простой перегонкой и непрерывным удалением этанола и получением дистиллята с содержанием C_2H_5OH до 50%. Благодаря стабилизации осмотического давления растворов сред обеспечивается возможность продления брожения.

Показано, что попытки ученых-микробиологов синтезировать осмофильные дрожжи-сахаромицеты как составляющие бродильных сред продолжают оставаться нерешенными.

Идею совмещения процессов брожения и перегонки сред с целью стабилизации в них осмотических давлений следует считать перспективным направлением развития бродильных технологий, целью которых является получение этанола.

Ключевые слова: *осмотические давления, брожение, микроорганизмы, этанол, термодинамические параметры, баланс.*