

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПОДГОТОВКИ КРАХМАЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ К СПИРТОВОМУ БРОЖЕНИЮ

Разработана технология пофракционной переработки составных частей зерна при подготовке его к спиртовому брожению. Определены оптимальные режимы технологических операций. Изучен углеводный состав зерна и зерновых полуфабрикатов. Данная технология позволяет повысить выход спирта и его качество, сократить количество отходов.

Анализ состояния техники и технологии спиртовой промышленности, современных достижений науки в данной области показывает, что одними из приоритетных задач являются следующие:

- реконструкция и техническое перевооружение предприятий на основе внедрения энерго- и ресурсосберегающей технологии производства спирта;
- повышение качества целевого продукта;
- улучшение экологической обстановки за счет сокращения отходов производства и очистки сточных вод.

В качестве сырья на предприятиях спиртовой промышленности используются различные углеводсодержащие материалы, способные сбраживаться в спирты непосредственно или после определенной специальной подготовки. Основным видом является сырьё растительного происхождения, богатое крахмалом (зерновые культуры, картофель), сахаром (меласса), клетчаткой (древесина). Опыт работы спиртовых заводов показывает, что лучшим из них для получения спирта является зерно. Оно устойчиво произрастает во всех климатических зонах, характеризуется оптимальным углеводным составом; погрузочно-разгрузочные и транспортно-складские работы при его переработке легко поддаются механизации, использование его в производстве спирта не требует дорогостоящих очистных сооружений для утилизации отходов, а зерновая послеспиртовая барда является достаточно ценным кормовым продуктом.

С точки зрения строения, химического состава и свойств зерно представляет собой весьма сложный биологически живой организм; оно, по определению акад. А.В.Лыкова, представляет собой "...квази-капиллярно-пористое тело коллоидного состава...".

При рассмотрении общего химического состава зерна, следует отметить, что он

зависит от вида, количества и свойств веществ, образующих зерно, в наибольшей мере определяющие его технологические и пищевые качества. По данным Н.П.Козьминой средний химический состав зерна пшеницы представлен белками – 10 - 13,2 %, углеводами /кроме клетчатки/ - 66,1– 70 %, клетчаткой -1,7-1,8%, жирами -1,72%, золой - 1,7-1,9 % и др.

Результаты исследований Е.Д.Казакова показали, что оболочки (плодовые, семенные) характеризуются высоким содержанием клетчатки и гемицеллюлоз - это придает им значительную механическую прочность. Такая специфика химического состава соответствует биологическому назначению покровных тканей, защищающих зерновку от механических воздействий и неблагоприятного воздействия окружающей среды. Минеральные вещества составляют в плодовой оболочке до 4 % массы, в семенной - до 20 %.

Зародыш представляющий собой зачаток будущего растения и его состав характеризуется высоким содержанием сахаров, белков, липидов и минеральных солей. Наряду с этим он содержит большое количество питательных веществ - витаминов и ферментов. Так же, как и для оболочек зрелого зерна, для зародыша характерно отсутствие крахмала.

Эндосперм зерновки содержит основные ресурсы питательных веществ в форме запасных углеводов и белков; количественно в нем преобладает крахмал, содержание которого достигает 75 – 80 %. Белковые вещества в основном представлены промежуточными и связанными структурами, содержащих глиадин и глютеин. Большая часть эндосперма построена из тонкостенных клеток и, как следствие, в нем отмечается значительное содержание клетчатки и гемицеллюлоз при минимальном количестве зольных элементов.

Алейроновый слой, который отделяет оболочки от мучнистого ядра, является промежуточным, и состоит из одного ряда толстостен-

ных клеток; он характеризуется большим содержанием клетчатки.

В технологии производства этилового спирта из зернового сырья основным целевым продуктом являются сахара, а также подобные им биополимеры, способные трансформироваться до первичных структур, в частности, клетчатка, крахмал, декстрины; белковые вещества в этом случае не только нейтральны, но и в некотором смысле являются ингибиторами основного процесса.

В системе формирования качества целевых продуктов большое значение имеют не только исходные свойства, структура, содержание основных химических компонентов сырья, но и виды используемых воздействий и их режимы.

Одним из важных показателей, определяющих структурно-механические свойства, интенсивность биохимических, физиологических, микробиологических процессов, и, в конечном итоге, позволяющих управлять ими при различных технологических процессах, является вода. Вода и другие полярные жидкости являются составными компонентами многих видов сырья растительного происхождения.

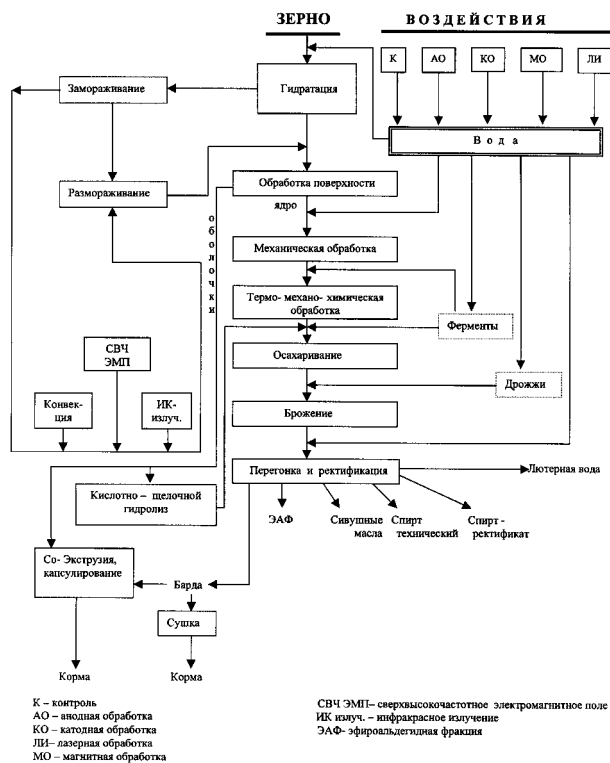
Сама по себе вода, с точки зрения положения кислорода, ее образующего, в периодической таблице химических элементов Д.И.Менделеева обладает многими аномальными свойствами. В частности она кипит и испаряется при повышенных температурах по сравнению с гидридами элементов, близко расположенных к кислороду, имеет необычно высокие поверхностное натяжение, диэлектрическую постоянную, теплоемкость, теплоту фазовых переходов. Следует отметить, что многие особенности структуры и свойств усиливаются у “биологической воды”, образующейся в растительных клетках в результате сложных физиологических и биохимических трансформаций, а также подвергнутой различным энергетическим воздействиям.

Отмеченные особенности и закономерности поведения воды под действием внешних полей, изменяющих ее состояние, позволяют разработать новое направление - электротехнологию биологических объектов. В ее основе лежит целенаправленное изменение тех или иных свойств сырья растительного происхождения и получение объектов с заранее заданными свойствами.

Существующие технологии производства спирта не позволяют в полной мере решить проблемы стоящие перед спиртовой промышленностью. Поэтому целью данной работы является разработка ресурсосберегающей и безотходной технологии подготовки зернового сырья к спиртовому брожению с получением конечного

продукта высокого качества на основе опосредованных воздействий.

На рисунке представлена обобщенная принципиальная технологическая схема производства этилового спирта из зерна, согласно которой проводится данная работа.



Пофракционная обработка целлюлозосодержащих частей зерна (оболочек) и крахмалосодержащих частей (мучнистого ядра), позволяет повысить эффективность использования сырья. Это объясняется тем, что получаемые из них полуфабрикаты требуют для своего осахаривания различных специфических ферментов, работающих в строго индивидуальных оптимальных условиях.

Раздельная обработка зернового сырья несколькими потоками может явиться перспективным направлением как с точки зрения повышения выхода целевого продукта, так и с точки зрения повышения его качества.

Одним из показателей качества пищевого этилового спирта является содержание примесей (эферы, альдегиды, сивушные масла, метиловый спирт). Экспериментально установлено, что в технологии производства спирта данные примеси образуются из соединений, содержащихся, в основном, в оболочечных и периферийных частях зерновки. Например, источником образования метилового спирта является пектин – вещество, заполняющее межклеточное пространство оболочек. Сле-

дует отметить, что при раздельной переработке различных фракций зерна с применением к каждой оптимальных воздействий, способствует перераспределению примесей в сторону увеличения низкокипящих компонентов, которые более легко отделяются на последующих этапах ректификации, и уменьшению высококипящих фракций, в том числе фурфурола. Следовательно, этиловый спирт, получаемый из крахмалистой части зерна, при условии ее предварительного выделения и последующей обработки, является более чистым и не требует дополнительных затрат для дальнейшей очистки. Поэтому он может быть использован в технологиях, предъявляющих жесткие требования к качеству этанола. Спирт, получаемый из оболочечных частей зерна, характеризуется более высоким содержанием данных примесей. Он может быть либо подвергнут дополнительной перегонке с разделением на фракции, либо, не подвергаясь очистке, использоваться на технические цели.

Однако для нахождения оптимальных параметров и режимов подготовки зерна к спиртовому брожению необходимо решить ряд вопросов, в связи с чем были сформулированы следующие задачи исследований:

- изучить структурно-механические, физико-химические свойства зерна и их изменение при иммерсионном увлажнении водой, активированной различными способами;
- изучить углеводный состав зерна и его изменение в полуфабрикатах, получаемых на каждой технологической операции;
- установить оптимальные режимы операций;
- изучить изменение структурно-механических, физико-химических свойств увлажненного зерна при фазовых переходах Ж-Тв, Тв-Ж (с использованием СВЧ, ИК, конвективного энергоподвода);
- осуществить подбор ферментов и режимов осахаривания;
- изучить влияние вышеуказанных воздействий на качество целевых и промежуточных продуктов.

Проникновение, перемещение и распределение воды как в зерновой массе в целом, так и в единичной зерновке – сложный процесс, сопровождающийся изменением химического состава, свойств основных биополимеров, микро- и макроструктуры, и комплексно приводящий к изменению различных свойств - механических, теплофизических, оптических и др. Использование уникальных изменений структуры и свойств воды, прошедшей предварительную обработку различными энергетическими воздействиями, для управления технологических процессов, позволяет разработать новое научное направление “кибернетику воды” - реализующее опосредованный метод управления.

Одним из возможных изменений статуса

воды является использование энергетических полей, создаваемых, в частности, различными излучениями - от ультрафиолетовых до инфракрасных диапазонов, постоянных магнитных и электромагнитных полей, а также очистку от природных и технологических примесей, биологическими, механическими и иными методами.

Вода, активированная различными способами, изменяет свои свойства, структуру, поэтому проникает в зерновку и взаимодействует с биополимерами отлично от воды в нативном состоянии.

Кроме того, само зерно является многофункциональной системой с различными оптическими, диэлектрическими и иными свойствами, и способно поглощать, а так же рассеивать приложенные излучения. Поэтому при воздействии различных энергетических полей на зерновую массу возможен селективный характер диссипации энергии и, соответственно, дифференцированное распределение температурных полей. Следствием такой неоднородности температур является образование полей механических напряжений и деформаций, которое приводит к разрыву составных структур и трещинообразованию материала. Особенно резко этот эффект заметен при фазовых переходах воды, наблюдаемых при ее замораживании и размораживании внутри биологических структур.

Поэтому правильный выбор видов и режимов воздействий может позволить добиться необходимого результата, а именно, наиболее эффективного разделения зерна на фракции и получение полуфабрикатов содержащих легкоосахариваемые компоненты.

Важная роль в процессах трансформации углеводного комплекса принадлежит ферментам. Результативность их действия резко повышается, если субстрат селективно однороден и подготовлен к биотрансформации. На сегодняшний день в спиртовой промышленности используются как комплексные ферменты (в частности, SAN Super, выпускаемый датской фирмой Novo Nordisk, глюкавоморин, ксилоглюконофетедин, выпускаемые отечественными предприятиями), а также специфические моноферменты, расщепляющие строго определенные связи при гидролизе полимолекулярных соединений (для этих целей применяют термостабильную α -амилазу в виде препарата Termamil 120^{LM} фирмы Novo Nordisk, а также α -, β -амилазы отечественного производства). Известно, что использование мультиэнзимных композиций приводит к гидролизу множества связей и соединений, но не позволяет полностью расщеплять их до конца. Моноферменты действуют более глубоко, но узко специфично. И то, и другое не позволяет максимально использовать ресурсы сырья, особенно

если не произведена его предварительная подготовка.

Комплексное решение задач подготовки сырья и выбора целевых ферментов позволит приблизиться к решению задачи максимального использования сырьевых резервов.

Экспериментальная часть

Для исследований в лабораторных условиях использовалось доброкачественное зерно пшеницы урожая 1997 года сорта Саратовская – 29, прошедшее период послеуборочного дозревания, оценка показателей качества которого проводилась по общепринятым методикам.

Увлажнение зерна проводили иммерсионным способом путем полного погружения образцов в жидкую фазу с последующим подсушиванием воздушным потоком.

В ходе проведения эксперимента использовали активацию воды лазерным излучением, микрокавитацией, постоянным магнитным полем, анодно-катодным электролизом; в качестве контроля использовали воду с исходными параметрами и свойствами, не подвергавшуюся никаким воздействиям. Режимы обработки приведены в таблице 1.

Таблица 1

Вид воздействия	Режимы воздействия	
	Физические характеристики	Время экспозиции, мин
Лазерное излучение	$\lambda = 630 \text{ нм}$, $P = 25 \text{ мВт}$	5
Ультрамикрокавитация	$f = 15 \text{ кГц}$ $I = 1,8 \text{ Вт/см}^2$ $V = 200 \text{ мл/с}$	Соответствует времени увлажнения
Магнитная обработка		180с
Электролиз: • катодная фракция • анодная фракция	$U = 65 \text{ В}$ $I = 0,3 \text{ А}$	300с

Влажность зерна определяли основным стандартным методом высушивания навески в электрическом сушильном шкафу СЭШ-1 (ГОСТ 13586.5-85).

Определение плотности зерна проводили пикнометрическим методом с двукратным вакуумированием при разряжении рабочей камеры $0,4 \text{ кгс/см}^3$; в качестве наполнителя использовали несмачиваемую жидкость (растительное масло).

Плотность связанной зерном воды $\gamma_{\text{в}}$ г/см^3 определяли расчетным путем по формуле Г.А.Егорова.

Увлажненное зерно подвергалось воздействию низких температур в морозильной камере при $t = -10-15 \text{ }^\circ\text{C}$.

При обработке замороженного зерна различными видами энергетических полей использовались следующие источники: микроволновая печь фирмы «DAEWOO» в режиме СВЧ энергоподвода и в режиме конвекции, а также установку обеспечивающую переменную плот-

ность ИК-излучения в диапазоне $18-24 \text{ кВт/м}^2$.

Для определения удельной работы по разрушению зерна была разработана и изготовлена установка, основанная на принципе действия «рычага Архимеда».

Геометрические размеры зерновки измеряли при помощи микрометра и на их основе определяли площадь поперечного сечения зерновки (F , мм^2). Предел прочности зерновки и удельную работу разрушения зерна определяли расчетным путем.

Эксперименты в лабораторных условиях проводились на комбинированной обоечно – щеточной машине, где одновременно происходит обработка зерна на стальных поверхностях бичевого ротора и снятие надорванных оболочек на щеточном барабане. Разделение оболочек и мучнистого ядра с дроблеными частицами осуществляется действием воздушного потока. Установка имеет окружную скорость вращения бичевого ротора $16 - 18 \text{ м/с}$, что близко к характеристикам промышленного оборудования.

Для исследования влияния гидромеханических воздействий и получения зерновых хлопьев была разработана и изготовлена на основе измельчающего модуля вальцевого станка установка с гладкими вальцами и дифференциалом равным единице.

Содержание углеводов определялось общепринятыми методами: крахмала в зерне и полуфабрикатах - поляриметрическим методом Эверса, декстринов - модернизированным колориметрическим методом М.П.Попова и Е.Ф.Шаненко, содержание клетчатки - по методу Ганека, общих и редуцирующих сахаров - колориметрическим гексоцианоферратным методом.

Контроль получаемого этилового спирта осуществлялся по адаптированной применительно к хроматографу «Цвет-100» газохроматографической методике определения токсичных микропримесей, которая соответствует межгосударственному стандарту ГОСТ 30536-97. Для этих целей использовалась микрокапиллярная колонка длиной 50 м с привитой жидкой фазой, что позволяет определять содержание примесей (метанола, высших и низших спиртов, сивушных масел в диапазоне объемных долей от $0,0001$ до $0,1 \%$).

Результаты и их обсуждение

Исследование кинетики поглощения воды зерном пшеницы показало, что процесс их взаимодействия подчиняется нелинейным закономерностям и условно может быть разделен на два этапа. Это обусловлено особым механизмом взаимодействия зерна с водой, связанным со структурными особенностями и свойствами зерна, а также его анатомических частей.

За изменением состояния воды и зерна, мож-

но проследить по зависимостям плотности связанной зерном воды от времени иммерсионного увлажнения (рис. 1, 2).

Для создания наиболее эффективных условий получения из зернового сырья потоков с дифференцированным содержанием различных групп углеводов необходимо обеспечить высокую прочность и пластичность ядра при минимальной его связанности с периферийными слоями. Это позволяет достичь наиболее полного отделения оболочек при наименьшем содержании битого ядра. Для установления оптимальных режимов шелушения был проведен многофакторный эксперимент ПФЭ-2², где в качестве варьируемых факторов были выбраны степень увлажнения зерна (X_1) и время нахождения зерна в рабочей зоне (X_2).

Качество полученного продукта оценивалось по показателям зольности (Y_1), выходу целого ядра (Y_2), приросту битых зерен (Y_3).

Анализ полученных уравнений регрессии общего вида:

$$Y_i = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_{12} * X_1 * X_2$$

и реализация программы оптимизации “крутое восхождение” по методу Бокса-Уилсона позволили установить оптимальные значения факторов X_1 и X_2 для зерна увлажненного водой, подвергнутой различным воздействиям. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Код Фактора	Контроль	Анодная обработка	Катодная обработка	Лазерное излучение	Магнитная обработка
X_1	20,76	23,34	22,96	22,75	20,78
X_2	95	106	82	95	96

Процесс увлажнения, исходя из поставленных целей, целесообразно завершить до момента достижения максимального значения плотности зерна и, соответственно, плотности связанной им воды, т.к. этому состоянию соответствует максимальное различие структурно-механических свойств составных элементов, что позволяет, применяя механические воздействия, в достаточной мере отделить их друг от друга.

На основе исследования аэродинамических свойств отдельных компонентов зерна, была установлена критическая скорость, позволяющая отделять оболочки от ядра.

Выделенный поток, включающий преимущественно периферийные слои (оболочки), содержит, в основном, целлюлозу, гемицеллюлозу, клетчатку и другие высокополимерные углеводы и может быть использован как сырье для производства технического спирта.

Мучнистое ядро – многокомпонентная система, с преобладанием содержания более низкомолекулярных углеводсодержащих биополимеров

– крахмала, декстринов. Для того, чтобы крахмал зерна стал доступен действию ферментов, необходимо прежде всего освободить его из гранул, вскрыв клеточные оболочки. Для этого на следующем этапе нами использовалась обработка ядра плющением. Плющение способствует переходу высокомолекулярных углеводов в более простые. Это результат действия защемленной воды, находящейся в зерне, подвергнутой при плющении в межвалковом зазоре воздействию сжатия. Накопленная энергия и создавшееся напряжение приводит к его релаксации, в результате чего происходит разрушение клеточной структуры и изменение химического состава зерна. Это облегчает доступ ферментов к субстрату, способствует более быстрому их действию и сокращает длительность осахаривания.

Отделение оболочек, механическая деструкция высокомолекулярных полисахаридов, приводит к уменьшению содержания высокополимерных биополимеров и повышает атакуемость их гидролитическими ферментами.

Полученный полуфабрикат может быть подвергнут дальнейшей термо-гидро-механо-пластической обработке в экструдере, что приведет к возрастанию легко осахариваемых веществ, в частности декстринов, в 90-100 раз. Это является существенным фактором интенсификации процесса подготовки сырья к спиртовому брожению.

Ниже приведены результаты углеводного состава зерна и продуктов его переработки, увлажненных контрольной водой и подвергнутой обработке лазерным излучением (табл. 3); при использовании остальных видов активации воды достигается меньший эффект.

Возрастание содержания сахаров после процесса плющения в большей степени происходит в случае использования в ходе увлажнения зерна воды, подвергнутой анодной обработке.

Если сравнивать количество легко осахариваемых соединений (декстрины и сахара) в исходном зерне и после процесса экструзии, наибольшая трансформация полисахаридов (на 26%) происходит при использовании воды, активированной лазерным излучением.

Подобные исследования проводились с зерном, подвергнутым воздействию низких температур и различных энергетических полей. Анализ результатов показал, что использование ИК-излучения позволяет снизить работу по разрушению зерна на 30-35 % при степени увлажнения на 22-23%. При этом правильный выбор параметров делает возможным добиться высокого коэффициента целостности ядра при достаточно большом коэффициенте шелушения.

В связи с этим хлопья, получаемые с использованием гидромеханической обработки, шелушения и плющения, позволяют решить задачу получения высококачественного спирта с минимальным содержанием

Рисунок 1 - Зависимость плотности связанной зерном воды от времени иммерсионного увлажнения

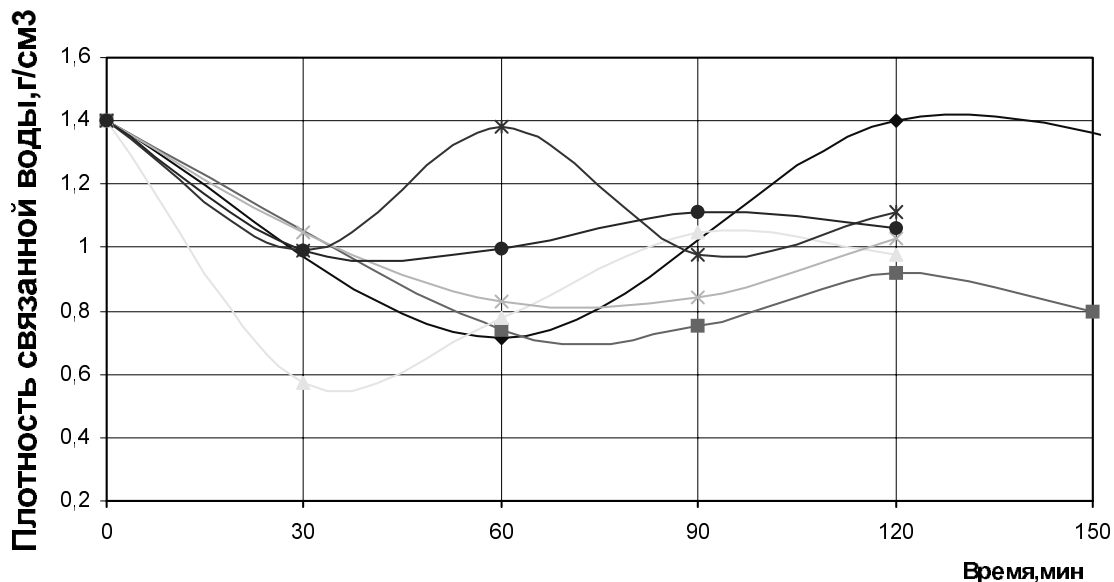
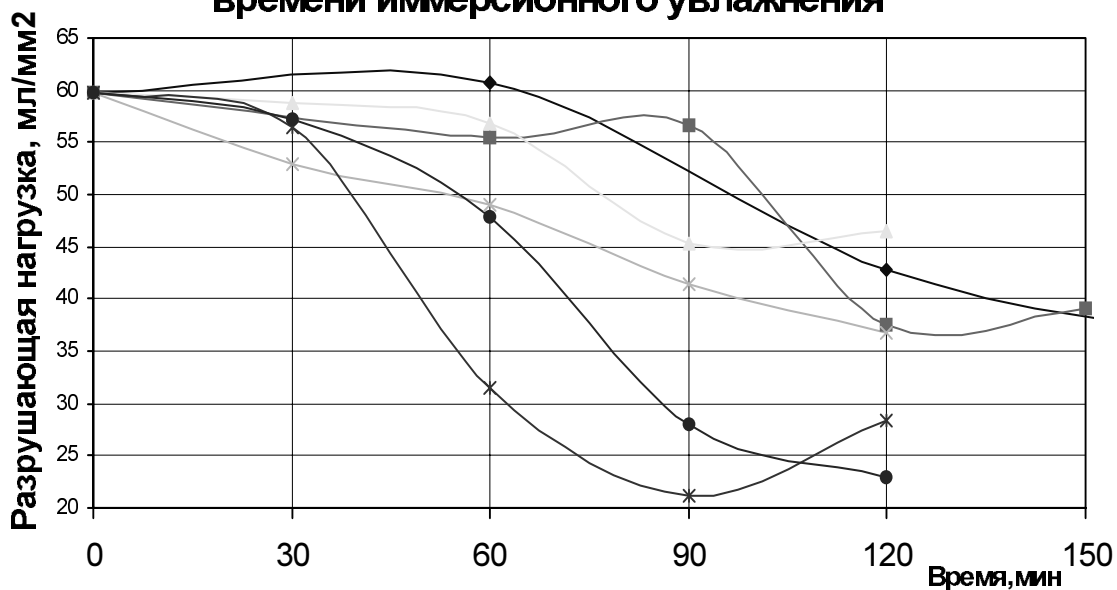


Рисунок 2 - Зависимость разрушающей нагрузки от времени иммерсионного увлажнения



- ◆ 1 - Контрольная вода
- 2 - Вода подвергнутая лазерной обработке
- ▲ 3 - Вода подвергнутая микрокавитации
- ✕ 4 - Вода подвергнутая магнитному воздействию
- ✱ 5 - Вода подвергнутая анодно-катодному электролизу (катодная)
- 6 - Вода подвергнутая анодно-катодному электролизу (анодная)

примесей.

Таким образом, пофракционная технология подготовки крахмалсодержащего сырья к спиртовому брожению на основе использования индивидуальных и комплексных групп ферментов в сочетании с предшествующим механическим и термохимическим воздействием повышает как выход, так и качество получаемого этилового спирта.

Таблица 3.

Углеводный состав зерна, увлажненного контрольной водой и подвергнутой обработке лазерным излучением

Вид Углеводов	Исходное зерно	Шелушенное ядро	Плющенные хлопья	Экструдированный продукт
Крахмал, %	58,950	60,810/63,300*	60,450/61,980	47,050/41,890
Декстрины, %	0,304	0,157/0,275	0,252/0,268	20,780/25,780
Редуцирующие сахара, %	0,827	0,855/0,980	1,480/1,179	1,051/1,047
Общие сахара, %	1,420	2,350/2,208	2,520/2,690	1,610/1,605

*- углеводный состав зерна, увлажненного водой, подвергнутой воздействию лазерного излучению

Статья поступила в редакцию 16.07.99