

Э.Ш. Манеева, А.В. Куприянов, В.П. Попов, В.Л. Касперович

КОМПЛЕКСНОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО ЭТИЛОВОГО СПИРТА И УТИЛИЗАЦИИ ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ

Приведен анализ существующих технологий подготовки зернового сырья к спиртовому брожению и способов утилизации послеспиртовой барды. Представлена оригинальная технология переработки зерна, позволяющая повысить выход и качество этилового спирта, а также способ получения ценного кормового продукта на основе отходов спиртового производства.

При производстве спирта из зернового сырья традиционной считается технология, по которой зерно подвергается очистке от примесей и подается на измельчение. Дробленое сырье смешивается с водой и в полученный зерновой замес для снижения вязкости добавляют препарат термоустойчивой бактериальной α -амилазы. Затем замес при температуре 100-175 $^{\circ}$ C направляется на разваривание в специальные аппараты. В результате такой обработки получают полупродукт - разваренную массу. После охлаждения разваренной массы до 57 – 58 $^{\circ}$ C с целью гидролиза крахмала до сбраживаемых сахаров проводят ее обработку амилолитическими ферментами. Для этого в массу добавляют солодовое молоко или раствор ферментных препаратов. В результате осахаривания разваренной массы получают сусло, которое после охлаждения до 24-26 $^{\circ}$ C направляют на сбраживание. Сброженное сусло - зрелую бражку разделяют на брагоректификационных установках и получают этиловый спирт (ректификат I сорта, высшей очистки или экстра), эфирно-альдегидную фракцию, сивушные масла, а также отходы - барду (остаток после отгонки этилового спирта из зрелой бражки) и лютерную воду (остаток после выделения этилового спирта и примесей из спирта-сырца, который получают при перегонке зрелой бражки).

На сегодняшний день многие предприятия работают по более прогрессивным и усовершенствованным технологиям.

Сотрудниками ВНИИПБТ разработана схема ферментативной подготовки крахмалистого сырья к сбраживанию [1], которая предусматривает замену теплового воздействия многостадийным ферментатив-

ным гидролизом. Данная технология прошла испытания на Мичуринском экспериментальном заводе и в настоящее время работает на Ключанском, Голдинском заводах (ГПП Рязаньспиртпром), на Чугуновском заводе Нижегородского объединения, Ядринском заводе Чувашии. Схема обеспечивает увеличение выхода спирта из 1 тонны условного крахмала на 1%, сокращение расхода тепловой энергии на 35-40%.

Работами Б.А. Устинникова, С.В. Пыховой и др. [2] было показано, что если на замес, предварительно смешанный с препаратом α -амилазы, воздействовать тепловой энергией (диапазон температур до 96 $^{\circ}$ C) при непрерывном перемешивании в течение нескольких часов, то его без разваривания под давлением можно охлаждать (до 60 $^{\circ}$ C) и подавать на осахаривание. В результате внедрения такого способа разваривания уменьшается расход пара (на 40%) и, при снижении температуры разваривания до 100 $^{\circ}$ C, потери сбраживаемых веществ. Линия с использованием данной технологии работает на Минераловодском, Рождественском, Кокандском, Андижанском и др. спиртзаводах.

Устинниковым Б.А. с сотрудниками запатентован еще один перспективный способ подготовки крахмалсодержащего сырья к спиртовому брожению [3]. Данная технология включает измельчение сырья, смешивание с водой, подачу на термообработку в присутствии амилолитических ферментов, выдержку массы, дополнительный ввод амилолитических ферментов, стерилизацию, вакуум-охлаждение, осахаривание. Выдержку массы осуществляют путем непрерывной циркуляции ее в замкнутом контуре до содержания сухих растворен-

ных веществ в массе на уровне 90-95% (от содержания в готовом сусле) с одновременным нагревом до 65-70 °С и подачей в противотоке отходов спиртового производства к стерилизуемой и циркулируемой массе. Данная технология позволяет повысить выход спирта, сократить расходы ферментов и теплоэнергозатрат.

Васконьян Р.А. и сотрудники ВНИИПБТ разработали способ подготовки крахмалсодержащего сырья для спиртового брожения [4], предусматривающий термообработку смешанного с водой сырья при 90-100°С в течение 15-60 минут, отделение воды от сырья, экструзию, смешивание отделенной воды с экструдатом и дальнейшее осахаривание. Данная технология дает значительное снижение энергозатрат.

Сотрудниками ОГУ запатентован способ подготовки зернового сырья к спиртовому брожению [5], включающий измельчение сырья до частиц 0,2-2 мм, смешивание с водой до влажности 17-23%, добавление 2-4% (масс.) щелочи, экструдирование с добавлением кислоты, в количестве обеспечивающем создание оптимального значения рН для используемого вида фермента, разведение водой, добавление ферментов и осахаривание. Предлагаемый способ позволяет более полно использовать некрахмалистые полисахариды зерна, которые, являясь потенциальными источниками сбраживаемых углеводов, в известных способах не участвуют в процессе биосинтеза спирта. Устранение термической обработки смеси сырья с водой позволяет сократить затраты тепла на 80 кВт/ч.

Все вышеуказанные технологии и способы не позволяют добиться повышения качества получаемого спирта. Качественные показатели спирта зависят как от качества используемого сырья, качества вспомогательных материалов, так и от используемой технологии производства.

В связи с этим сотрудниками ОГУ [6] был усовершенствован предыдущий способ подготовки крахмалсодержащего зернового сырья к спиртовому брожению. После очистки зерно разделяют на мучнистое ядро и оболочки. Мучнистое ядро смешивают с водой до содержания массовой доли влаги 19-21%, подвергают термической обработке экструзией, смешивают с водой, добавляют амилолитические ферменты и проводят осахаривание. Оболочки смешивают с водой до содержания массовой доли влаги 21-23%, добавляют не менее 2% (масс.) щелочи, подвергают термической обработке экструзией, добавляют целлюлолитические ферменты и про-

водят осахаривание. Осахаренная масса далее подается на брожение.

Раздельное экструдирование компонентов зернового крахмалсодержащего сырья позволяет не только сократить затраты тепла на 75-100 кВт/ч, но и более полно использовать некрахмалистые полисахариды, сократить расход ферментов, снизить затраты энергии, повысить выход и качество спирта.

В качестве осахаривающих материалов в спиртовом производстве используют амилолитические ферменты зернового солода или культур микроорганизмов, преимущественно микроскопических плесневых грибов и бактерий.

Применение ферментных препаратов при частичной и полной замене солода в качестве осахаривающих средств сокращает и полностью ликвидирует трудоемкие работы, связанные с приготовлением солода, уменьшается численность обслуживающего персонала, более полно гидролизуются и сбраживается крахмалсодержащее сырье, процесс стабилизируется благодаря способности ферментов осуществлять гидролиз в более кислой зоне значений рН.

Применение ферментных препаратов микробного происхождения взамен солода позволяет существенно снизить расход высококачественного зерна на получение солода и снизить количество сбрасываемой на очистные сооружения воды с органическими взвесями.

С солодом вносится в сусло посторонние микроорганизмы, вследствие чего в большей мере протекают и другие виды брожения, отрицательно отражающиеся на выходе спирта.

Культуры микроскопических грибов содержат комплекс амилолитических ферментов, отличающихся от ферментов солода, и позволяющих глубже и полнее гидролизовать крахмал. В микроскопических грибах активнее целлюлолитические ферменты, расщепляющие гемицеллюлозы до сахаров, часть которых сбраживается дрожжами, при этом повышается выход спирта.

На основе вышеуказанного способа разработана технологическая схема получения этилового спирта из зернового сырья.

По предложенному варианту зерновое сырье при помощи норий поступает в увлажнительный шнек и подается в производственный бункер для отволаживания. Время отволаживания зависит от начальной и конечной влажности, которую необходимо обеспечить для создания оптимальных условий, обеспечивающих ослабление связей между оболоч-

ками и мучнистым ядром, для наиболее эффективного их разделения. Далее увлажненное зерно поступает в обочечно-щеточную машину, где одновременно происходит обработка зерна на стальных поверхностях бичевого ротора и снятие надорванных оболочек на щеточном барабане (окружная скорость вращения бичевого ротора 16-18 м/с).

Разделение оболочек и мучнистого ядра с дроблеными частицами осуществляется действием воздушного потока при его скорости 7-9 м/с. Выделенный более легкий поток представляет преимущественно периферийные слои (оболочки) и содержит, в основном, целлюлозу, гемицеллюлозу, клетчатку и другие высоко полимолекулярные углеводороды.

Мучнистое ядро – многокомпонентная система с преобладанием более низкомолекулярных углеводсодержащих биополимеров – крахмала, декстринов, сахаров. Для того, чтобы крахмал зерна стал более доступен действию ферментов, необходимо прежде всего освободить его из гранул, вскрыв клеточные оболочки. Для этого на следующем этапе используется обработка мучнистого ядра плющением.

Плющение способствует переходу высокомолекулярных углеводов в более простые. Это результат действия воды, находящейся в зерне, подвергнутой при плющении в межвалковом зазоре воздействиям сжатия в защемленном пространстве. Накопленная энергия и создавшееся внутреннее напряжение приводит к релаксации и разрушению клеточной структуры, сопровождаемое также изменением химического состава зерна. Это облегчает доступ ферментов к субстрату, способствует более быстрому их действию и сокращает длительность осахаривания. Полученные хлопья по предлагаемой технологии пропускают через измельчитель ножевого типа и направляются для осахаривания в ферментатор.

Данный вариант подготовки зернового крахмалсодержащего сырья к спиртовому брожению был опробован на ряде предприятий Оренбургской и Самарской областей и показал существенные преимущества перед известными технологиями. Выход спирта превышает нормативные показатели на 1,5-2,0 %, а по содержанию примесей получаемый этанол на 15-20 % чище, чем спирт сорта “Люкс”.

Другой важнейшей проблемой спиртовой промышленности является утилизация отходов, в частности послеспиртовой барды.

Барда является ценным кормовым

продуктом, обогащенным белком и различными биологически активными соединениями, образующимися в процессе брожения. В барду переходит до 30 - 40% питательных веществ переработанного сырья. Если при полной загрузке спиртовых заводов России на производство спирта расходуется более 2 млн. тонн зерна, то барда, полученная из этого количества зерна, по своей калорийности соответствует 0,7 млн. тонн зерна, а по усвояемому белку превосходит его. При стоимости 1 т зерна 100 дол. США – стоимость 1 т сухой барды возрастает до 180 дол. США.

Как сказано ранее, в барду переходят все питательные вещества используемого сырья, за исключением сахаров и крахмала. Зерновая барда представляет собой водянистый продукт, содержание сухого вещества, в котором колеблется от 5 – 12% с незначительным количеством протеина (1,8-3,4%), жира – 0.4 – 1,2%, клетчатки – от 0.6-1.1%, а так же включает полный набор аминокислот и минеральных веществ, находящихся в зерне [7].

Недостаток использования барды – высокая стоимость перевозок. Из за высокого содержания воды (до 88-95%) транспортировка на дальние расстояния, связанная с большим расходом горючего, являются не рентабельной. Поэтому барду до недавнего времени скармливали в откормочных хозяйствах, расположенных вблизи спиртовых заводов, куда она подавалась по трубопроводам в горячем состоянии. При производстве 1 дал спирта получается 12-13 дал барды. Даже на заводе малой мощности (1000 дал спирта в сутки) выход барды составляет 130 м³. Для скармливания такого количества барды необходимо иметь на откорме 2000 голов скота. В настоящее время хозяйств такого уровня практически не осталось.

Отсутствие очистных сооружений должного уровня приводит к тому, что отходы сливаются в окружающую среду, усиливая экологическую напряженность регионов.

Поэтому утилизация барды в новых условиях представляет сложную проблему, особенно учитывая, что в силу процессов разложения и окислительных процессов, протекающих с высокой скоростью, сохранность барды и дробины, согласно действующих регламентов, не превышает 24 часов в летнее и 48 часов в зимнее время. Более длительное хранение сопровождается накоплением токсинов, опасных для животных.

В связи с указанным выше, решение проблемы утилизации отходов спиртовых и пивоваренных заводов носит комплексный характер – технологический, экологический, ресурсосберегающий.

Как было сказано выше, до недавнего времени барду скармливали на откормочных площадках вблизи предприятий. Барда использовалась также в мелиорации для укрепления земель, но как показали исследования после этого земли приходили в негодность, так как на них ни чего не произрастало. Также барду применяли при производстве строительных материалов в качестве укрепителя бетона [7].

В настоящее время на предприятиях отрасли используются следующие способы утилизации барды: сушка, консервирование, силосование.

Одним из распространенных способов консервирования барды является сушка. Однако при нагреве необходимо ограничивать температуру до 60 °С, так как при более высокой температуре барда приобретает темный цвет и неприятный запах. Как показывает практика сухую барду можно брикетировать или добавлять в комбикорма.

При консервировании барды необходимо создать благоприятные условия для развития молочнокислых бактерий. При наличии в барде более 2,5% молочной кислоты жизнедеятельность уксусно- и маслянокислых бактерий прекращается. Это послужило основанием использовать для консервирования барды культурные молочнокислые бактерии.

Для снижения влаги барду силосуют в смеси с ржаной мякиной, кормовой свеклой, мелассой (при соотношении: 3-4 тонны барды на 1 тонну грубого корма). Масса загружается послойно: сначала слой выровненных грубых кормов, затем горячая или теплая барда; смесь перемешивается и утрамбовывается. При силосовании барды с мякиной предъявляются высокие требования к трамбовке, поскольку в силосе содержится большое количество воздуха, что приводит к порче его [8].

Барду также добавляют в различные зерносмеси, однако, при этом барда контактирует с воздухом, окисляется, теряется сыпучесть из-за явления когезии.

Известен способ утилизации барды, разработанный в Японии, который осуществляется в два этапа: 1) отгонка воды при температуре 100-150 °С; 2) сжигание остатка в аппарате псевдоожиженного слоя. Зола в дальнейшем может быть использована по различным направлениям (удобрения, связующий компонент строительных материалов, основа для выращивания на её основе кристаллов кремния для промышленной электроники) [9].

Анализ известных решений утилизации жидких отходов свидетельствует о

преобладании методов их концентрирования путем удаления воды при различных способах энергоподвода (в 92 % случаев тепловых), которые требуют высоких энергетических затрат.

Существует метод утилизации барды путем ее брикетирования на экструдере, позволяющем в отдельных зонах проводить отжим, подсушку, измельчение и прессование сухого продукта. Недостатком этого метода является то, что при отжиме с водой теряются растворенные в воде питательные вещества, аминокислоты, минеральные элементы [10].

Современные достижения мембранных технологий, физико-химических воздействий свидетельствуют о возможности концентрирования жидких отходов на основе принципиально новых подходов. Данные о коэффициентах концентрирования свидетельствуют, что барда может быть достаточно качественно обезвожена как процессом обратного осмоса, так и ультрафильтрацией, однако первый способ является более предпочтительным [11].

Одним из перспективных вариантов утилизации жидких отходов является получение на их основе кормовых продуктов, содержащих концентрированную барду и дробину, защищенную от внешних воздействий оболочкой из крахмалсодержащего сырья, полученную из побочных продуктов зерноперерабатывающих предприятий (зерновых примесей, отрубей, мучки).

Продукт получается методом Со-экструзии. Этот принцип основан на получении на первом этапе пустотелой трубки из углеводсодержащего сырья, в которую после формирования дозируется концентрированная барда. Дозирование происходит при температуре 130 °С и выше, барда при этой температуре получается стерильной и, следовательно, более устойчивой. Формование гранул различной формы (от шарообразной до цилиндрической различной длины) достигается изменением частоты вращения режущего устройства.

Достоинство данного кормового продукта заключается в том, что он получается в стерильных условиях, имеет хорошую сыпучесть, а с точки зрения химического состава является сбалансированным.

В ОГУ на кафедре «Пищевая биотехнология» разработана технология и оборудование для утилизации барды, защищенные патентами РФ, результаты исследований внедрены на ряде предприятий отрасли, нормативно-техническая документация передана в Управление научных исследований Главспиртпрома РФ.

Список использованной литературы

1. Устинников Б.А., Пыхова С. П., Громов С.И. Ферментативная подготовка крахмалистого сырья к сбраживанию. Пищевая промышленность №2.- 1993. с. 30.
2. Лихтенберг Л.А., Устинников Б.А., Моисеенко Б.Ф. Гидродинамическая обработка замеса на спиртзаводах. Пищевая промышленность №7.-1993 с.17-19.
3. А.с. СССР №1713927, кл. 5с12с 7/04.
4. А.с. СССР №952954, кл. с12с7/04.
5. Касперович В.Л., Буцко В.А. Способ подготовки зернового сырья для спиртового брожения. Решение о выдаче патента на изобретение от 23.07.1997.
6. Бондаренко В.А., Касперович В.Л., Буцко В.А., Манеева Э.Ш. Способ подготовки зернового крахмалсодержащего сырья для спиртового брожения. Решение о выдаче патента на изобретение от 27.08.1999 г.
7. Бернштейн А.Ф., Сиволап И.К. Комплексное использование барды спиртовых заводов. - Москва. ; 1982.- 100 с.
8. Лебедев Е.И. Комплексное использование сырья в пищевой промышленности. – Москва.; 1982. – 156 с.
9. Nihon kikai gakkaiishi (новый метод утилизации кубового остатка). Япония. Soc. Mech. ; 1997, № 931. – с 477 – 482.
10. Некрасов Ю.Г. Утилизация отходов спиртовых производств методом брикетирования. – Пермь. Тезисы докладов конференции “Научкоемкие полимеры и двойные технологии технической химии”; 1997. – с 146J. Jap
11. Брык М.Т. Мембранные технологии в пищевой промышленности. – Киев “Урожай”; 1991. – 90 с.

Статья поступила в редакцию 19. 06. 2000г.