

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИЩЕВОЙ БИОТЕХНОЛОГИИ

На правах рукописи

04200956438

Туршатов Михаил Владимирович

**Разработка энергосберегающей технологии этилового спирта
на основе новых способов подготовки сырья**

Специальность 05.18.07 — Биотехнология пищевых продуктов
(алкогольная и безалкогольная
промышленность)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор Поляков Виктор Антонович

Москва – 2009

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	5
1.	ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	6
1.1	Характеристика зернового сырья для производства спирта, способов его подготовки, очистки, водно-тепловой обработки и сбраживания заторов в соответствии с классическими традициями	6
1.1.1	Очистка и измельчение зерна	6
1.1.2	Производство солода	7
1.1.3	Способы затирания	8
1.1.4	Подготовка дрожжей и сбраживание сусла	9
1.1.5	Перегонка бражки	12
1.2	Характеристика зернового сырья, применяемого для получения спирта в современных условиях, способы его подготовки, очистки, водно-тепловой обработки и сбраживания заторов	13
1.2.1	Характеристика зернового сырья, применяемого для получения спирта	13
1.2.2	Характеристика примесей зерна	17
1.2.3	Современные способы очистки зерна от макропримесей	23
1.2.4	Современные способы очистки зерна от микропримесей	24
1.2.5	Современные способы водно-тепловой и ферментативной обработки замесов	27
1.2.6	Осахаривание разваренной массы	29
1.2.7	Современные способы сбраживания сусла	31
1.2.8	Влияние качества перерабатываемого зернового сырья на образование побочных продуктов брожения	32
1.3	Заключение по литературному обзору	35
2	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	38
2.1	Материалы и методы исследования	38
2.1.1	Материалы исследования	38
2.1.2	Методы исследования	39
2.1.2.1	Постановка бродильной пробы	39
2.1.2.2	Определение степени измельчения зерна	40
2.1.2.3	Определение текучести перерабатываемых сред	40
2.1.2.4	Определение содержания растворимых сухих веществ	41
2.1.2.5	Определение массовой концентрации растворимых и общих растворимых углеводов	41

2.1.2.6	Определение концентрации водородных ионов рН	41
2.1.2.7	Определение титруемой кислотности	41
2.1.2.8	Определение концентрации спирта	41
2.1.2.9	Определение содержания побочных продуктов брожения	41
2.1.2.10	Микробиологический контроль	42
2.1.2.11	Методы статистической обработки данных	42
2.1.2.12	Установка для озонирования воды	42
2.2	Результаты исследований и их обсуждение	44
2.2.1	Исследование влияния вида и качества перерабатываемого зернового сырья, режимов его водно-тепловой обработки на технологические показатели бражки и образование побочных продуктов брожения дрожжами <i>S. cerevisiae</i> , раса XII	44
2.2.1.1	Исследование влияния вида перерабатываемого зернового сырья, режимов его водно-тепловой обработки на технологические показатели бражки и образование побочных продуктов брожения дрожжами <i>S. cerevisiae</i> , раса XII	44
2.2.1.2	Исследование влияния качества зернового сырья на технологические показатели бражки и образование побочных продуктов брожения дрожжами <i>S. cerevisiae</i> , раса XII	51
2.2.2	Исследование влияния способов глубокой очистки зернового сырья с целью обеззараживания, на технологические условия брожения и качество получаемого спирта	58
2.2.2.1	Исследование влияния гидромойки некондиционного зерна на процессы брожения и дрожжегенерации и образование побочных продуктов дрожжами <i>S. cerevisiae</i> , раса XII	58
2.2.2.2	Исследование влияния способа очистки и обработки зерна ржи на его микробиологические показатели	63
2.2.2.3	Исследование влияния обработки зерна ржи озоном и паром на его технологические свойства и микробиологические показатели	65
2.2.3	Исследование режимов замачивания зерна ржи с целью его последующего измельчения способом гидропомола	70
2.2.3.1	Исследование влияния влажности зерна ржи на степень его измельчения при гидропомоле	71
2.2.3.2	Исследование влияния температуры и продолжительности замачивания на степень увлажнения зерна ржи	73
2.2.3.3	Исследование влияния температуры замачивания зерна ржи на реологические свойства получаемых из него замесов	74

2.2.3.4	Исследование влияния способа получения сусла из зерна ржи, подготовленного по опытным режимам, на технологические показатели зрелой бражки	75
2.2.3.5	Оптимизация процесса замачивания зерна ржи с целью повышения эффективности его измельчения при гидропомоле	77
2.2.4	Исследование влияния режимов водно-тепловой обработки зерна ржи на качество получаемых замесов и образование побочных продуктов в процессе брожения	81
2.2.5	Исследование влияния условий процесса сбраживания ржаного сусла на технологические показатели зрелой бражки и образование побочных продуктов дрожжами <i>S. cerevisiae</i> , раса XII	84
2.2.5.1	Исследование влияния температуры сбраживания ржаного сусла на образование побочных продуктов дрожжами <i>S. cerevisiae</i> , раса XII	85
2.2.5.2	Исследование влияния продолжительности сбраживания ржаного сусла на образование побочных продуктов дрожжами <i>S. cerevisiae</i> , раса XII	88
2.2.6	Разработка энергосберегающей технологии этилового спирта на основе новых способов подготовки сырья	91
2.2.6.1	Исходные требования, предъявляемые к сырью	91
2.2.6.2	Подготовка и очистка сырья	93
2.2.6.3	Водно-тепловая и ферментативная обработка сырья и гидродинамическое воздействие на него при пониженной температуре с целью получения осахаренного сусла	94
2.2.6.4	Подготовка дрожжей и сбраживание осахаренного сусла	95
2.2.6.5	Аппаратурно-технологическая схема энергосберегающей технологии этилового спирта на основе новых способов подготовки сырья	97
3.	ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	102
	ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	104
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	107
	ПРИЛОЖЕНИЯ	125

ВВЕДЕНИЕ

Спиртовое производство возникло в России в середине XV в. и к середине XIX в. достигло своего расцвета, а продукт производства - «Русская водка» завоевала всемирную славу и известность.

Классическая технология производства спирта основана на использовании высококачественного зерна ржи, глубокой его очистке, и низкотемпературной (60-70°C) технологической схеме водно-тепловой переработки зерна.

В сравнении с классической, принятая на современных спиртовых заводах технология предусматривает переработку фуражного зерна различного качества, в том числе и непригодного для переработки в других отраслях пищевой промышленности. В отдельные периоды допускается переработка дефектного зерна. При этом часть токсичных веществ зерна не разрушается в процессе водно-тепловой обработки, а переходит в сусло, что приводит к подавлению роста и развития дрожжей, замедлению процесса брожения, чрезмерному накоплению в бражке побочных продуктов, которые плохо отделяются при ректификации и ухудшают органолептические показатели спирта.

Современная интенсивная технология производства спирта предусматривает разваривание сырья под давлением при высоких температурах, под действием которых активизируются процессы меланоидинообразования и окисления, неизбежно приводящие к потере сбраживаемых сахаров и накоплению токсичных для дрожжей веществ.

Таким образом, современная технология в корне отличается от традиционных классических основ получения спирта для «Русской Водки». В то же время интенсификация технологического процесса получения спирта является необходимым условием современного производства.

Поэтому проблема гармонизации современной технологии получения спирта на основе новых способов подготовки сырья и классической технологии, позволяющей получать спирт высочайшего качества для производства алкогольных напитков, является, несомненно, актуальной.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Характеристика зернового сырья для производства спирта, способов его подготовки, очистки, водно-тепловой обработки и сбраживания заторов в соответствии с классической традицией

Данные литературы по технологии спиртового производства в России в XVIII-XIX в.в. в целом немногочисленны. Только в некоторых изданиях можно найти описание технологического процесса и особенностей производства спирта для приготовления на его основе «Русской водки». Классическая технология производства спирта опиралась на опыт винокуров и эмпирические знания, поскольку в то время не существовало стандартных методов определения химического состава сырья и контроля производства [14,42,52,101].

На протяжении веков, вплоть до 70-х годов XIX в. зерно ржи являлось основным видом сырья для получения пищевого спирта [36,73,114].

Широкое использование ржи для производства спирта обусловлено ее универсальностью. Эта культура нетребовательна к почвенно-климатическим условиям, и её можно возделывать в районах, непригодных для возделывания других зерновых культур. Рожь содержит аминокислоты, витамины, ферменты, обладает особыми вкусовыми свойствами [11,44,85,86].

В спиртовом производстве не редко использовали и другие злаковые культуры - овес, ячмень, пшеницу и просо. Было замечено, что при приготовлении затора из нескольких зерновых культур выход спирта увеличивается. Так, в смеси рожь и пшеница или рожь и ячмень дают больший выход спирта, причем лучшего качества, чем каждая из культур, взятая отдельно. Однако доля ржи в смеси должна составлять не менее 85% от общего количества зерна [66].

1.1.1 Очистка и измельчение зерна

Для очистки зерна в спиртовом производстве использовали оборудование мукомольных заводов. В книге Кропоткина по винокурению мы находим следующие указания по очистке зерна: «Для большего выхода

спирта и для получения более чистого по вкусу и запаху продукта, хлебные зерна перед размельчением должны быть самым тщательным образом очищены, так как нечистоты, примешенные к хлебу, оказывают вредное влияние при приготовлении сусла и при его брожении, причем получаются вещества, придающие спирту весьма противный вкус и запах, и самый выход спирта в значительной степени уменьшается». Однако автор отмечает, что эти меры недостаточны для очистки зерна от микроорганизмов. Для их удаления он советует проводить предварительную «обварку» затора при температуре выше 100°C. Там же рекомендуется использовать новое оборудование - машину для мойки зерна Коха [66]. По данным Киттары, промытое зерно и «зеленый солод» имеют повышенную влажность, поэтому их измельчение на дробилках мукомольных заводов затруднительно. Вследствие чего для измельчения зерна и солода на спиртовых заводах применяли устройство, напоминающее своей конструкцией вальцевый станок. Измельчительное устройство имело два чугунных вала разного диаметра. Зерно засыпали в приемный бункер; затем оно поступало в пространство между валами. Вал большего диаметра приводился в движение [53].

Согласно данным Меркера, измельчение сырья в зависимости от его вида проводили на жерновых мельницах, дробилках Капплера, вальцовых станках или солодовых дробилках. Из несоложеного зерна рекомендовалось получать по возможности тонкий помол, солод же, напротив, не требовал тонкого помола [89].

1.1.2 Производство солода

Основными зерновыми культурами для получения солода были рожь и ячмень. На винокуренных заводах применяли в основном «зеленый» солод, из расчета на восемь частей зерна одна часть солода, т.е. количество солода составляло 12,5%, однако практически, на всех заводах для подстраховки, доля солода составляла 15-25 %.

В монографии профессора Киттары указано, что в XVIII-XIX в.в.

производство солода осуществляли в токовых солодовнях, где зерно медленно проращивали при низкой температуре в течение 12 суток и более[53].

1.1.3 Способы затираания

Согласно данным Вебера, затор готовили следующим образом. Соотношение зерно:вода в заторе составляло 1:4, 1:6 (т.е. на каждый пуд сырья, включая солод, приходилось от 4 до 6 ведер воды. В заторный чан наливали воду из расчета 2 ведра на 1 пуд зерна и солода и нагревали ее до температуры 50-55°C, а затем засыпали муку и солод. Причем, существовали особенности смешивания зерна с водой. Сначала засыпали все количество солода, а потом зерновой помол, или сначала засыпали часть солода, затем часть муки и оставшуюся часть солода. Муку и солод засыпали медленно и равномерно при постоянном перемешивании. Перемешивание продолжали до получения однородного, светлого замеса без комков с запахом сырой муки. По окончании замешивания в чан вливали оставшуюся воду и перемешивали массу. Температура замеса была 42-45°C.

Следующая стадия процесса - так называемая «отварка» (водно-тепловая обработка) затора. «Отварку» производили паром, нагревая заторную массу до 60°C и затем постепенно повышали ее, в соответствии с качеством зерна. Оптимальной для водно-тепловой обработки заторов считалась температура 60-65°C.

Продолжительность тепловой обработки затора зависела от принятого на заводе температурного режима. Некоторые винокуры проводили «отварку» около 30 мин, другие же около 1,5 ч. В первом случае, нагрев проводили быстро, сильным паром, а во втором медленно, понемногу открывая паровой клапан. Во время проведения отварки вязкость заторной массы сначала увеличивалась, и масса становилась более темной. Затем вязкость затора снижалась, вкус его становился сладким, приобретал запах свежесдобитого ржаного хлеба, а на поверхности затора появлялись маленькие, блестящие, прозрачные пузырьки. Эти пузырьки указывали на то, что затор готов. Более

точных указаний относительно момента прекращения отварки не существовало [14, 53, 89].

По окончании отварки приступали к осахариванию (соложению) затора. С этой целью заторный чан прикрывали крышкой и оставляли его на 1,5-2 ч. При меньшей продолжительности процесса могло произойти неполное осахаривание, а при большей - могло последовать закисание затора. Оптимальной температурой осахаривания считали температуру 50-58°C, однако, на практике, начальную температуру осахаривания устанавливали на уровне 60-62°C, считая, что более низкая температура приводит к закисанию затора [37,66].

На некоторых заводах часть солода оставляли и добавляли ее в уже осахаренное сусло при его охлаждении до температуры складки. Считали, что применение этого приема приводит к тому, что бражка меньше пенится, а сам процесс брожения проходит более энергично.

В монографии Сиверса приведен прием предварительного кислотного гидролиза зерна ржи перед дроблением. В соответствии с ним рожь, замоченная в течение двух суток в воде, подкисленной серной кислотой (200 л воды и 600-750 мл серной кислоты на 100 кг ржи), при температуре 50°C, размягчается настолько, что, раздробив ее на обыкновенной солододробилке и «отварив» при температуре 50°C можно получить совершенно однородный затор в виде молока [114].

1.1.4 Подготовка дрожжей и сбраживание сусла

Для брожения использовали исключительно так называемые «искусственные» дрожжи. Для разведения этих дрожжей брали пивные или прессованные хлебопекарные дрожжи [53].

Лучшим сырьем для приготовления сусла для дрожжей считали рожь и ржаной солод, так как из них в сусло переходит больше продуктов гидролиза белков, в том числе, аминокислот. Дрожжи готовили на сусле из «зеленого» или из сушеного солода, на сусле с добавлением барды, а так же на сусле, полученном из всех вышеперечисленных материалов.

Самым распространенным приемом было приготовление дрожжей на сусле из «зеленого» солода. На каждые 60 ведер емкости квасильного чана, брали 36 фунтов (16,5 кг) «зеленого» солода, который предварительно тщательно измельчали. За двое суток до внесения в сусло дрожжей, дробленый солод высыпали в дрожжевой чан и наливали горячую воду с температурой 65-67 °С, в количестве 0,5 ведра на 1 пуд солода. Затор тщательно перемешивали, чтобы в сусле не оставалось комочков солода, и оно представляло собой однородную густую массу. Затем медленно, при постоянном перемешивании в затор добавляли горячую воду с температурой 90-92°С с таким расчетом, чтобы, конечная концентрация сусла составляла 16-17%. После этого сусло охлаждали до 60°С, закрывали чан крышечкой и оставляли до достижения температуры 44-45°С. Затем сусло быстро охлаждали до 18-20°С и выдерживали еще около 12 ч для закисания. По истечении этого времени в сусло вносили маточные дрожжи из расчета 2,5 фунта на 100 ведер емкости. Еще через 12 ч дрожжи считали готовыми для проведения брожения [66].

Нередко дрожжи готовили на сусле из барды. Для этого брали 5 ведер барды с температурой 62-65°С, затем 5 ведер осахаренного сусла с концентрацией сухих веществ 20%, полученный затор нагревали до 65°С. Дальнейшая подготовка сусла происходила так же, как при получении дрожжей на сусле из «зеленого» солода. Содержание СВ в таком сусле составляло 9-10% [53].

Иногда на винокуренных заводах использовали сухие дрожжи. За 2-3 ч до начала брожения брали готовое сусло, охлаждали его до 25°С, вносили в него сухие дрожжи из расчета 4,5 фунта на 100 ведер сусла и добавляли определенное количество бражки из бродильного чана.

Количество пивных дрожжей, вносимых в сусло, было следующим: на 100 ведер сусла 0,8-1 ведро дрожжей, т.е. 0,8-1%.

В монографии Кропоткина мы находим условия брожения при соблюдении которых, по мнению автора, процесс брожения протекает

наиболее стабильно и благоприятно для получения высокого выхода спирта. Условия брожения приведены ниже.

- Сусло должно иметь концентрацию не более 22%.
- Температура в начале процесса брожения не должна превышать 22,5°C, а в конце процесса температура бражки не должна быть выше 30-32,5°C.
- Сусло должно содержать достаточное количество азотистых веществ, фосфорную кислоту и соли калия и магния.
- Следует использовать чистую культуру дрожжей.
- Следует поддерживать микробиологическую чистоту бродильных чанов и другого оборудования.

Так же отмечалось, что высокая концентрация сусла 20-23% вызвана акцизными условиями, на практике же, по мнению винокуров, самой благоприятной концентрацией для роста дрожжей и брожения является концентрация сусла 10-15% [66].

В тоже время в руководстве по винокурению Вебера указано, что более концентрированные среды дают больший выход спирта, и объяснялось это более высоким содержанием азота в среде, а потому и лучшим развитием дрожжей [14].

Продолжительность процесса спиртового брожения в конце XIX в. также была ограничена законодательными актами и составляла не более пяти суток [66].

При четырехдневном брожении температура складки была 18-20°C в теплое время года, 20-22°C в холодное; при трехдневном брожении температуру складки повышали на 2-4°C.

Профессор Киттары отмечает, что в XIX в. для сбраживания сусла в основном использовали деревянные чаны. Недостатком деревянных чанов являлось то, что часть бражки впитывалась в стенки чана, где впоследствии развивались посторонние микроорганизмы. Чтобы этого избежать на заводах

чаны промывали известковой водой, стенки чанов покрывали смолой или окуривали соломой [53].

1.1.5 Перегонка бражки

Аппараты для перегонки бражки совершенствовались наряду с совершенствованием способов дрожжегенерации и брожения, и к середине XIX в. существовало множество их различных конструкций.

В монографии Киттары приведена классификация аппаратов для перегонки зрелой бражки, позволяющая различить четыре основных вида [52].

- Простые перегонные аппараты, состоящие из куба, шлема и холодильника.
- Простые перегонные аппараты с подогревом бражки.
- Перегонный аппарат с подогревом бражки и так называемым ректификатором.
- Перегонный аппарат с предварительным подогревом, ректификатором и дефлегматором с обогревом: глухим паром; вводимым паром; вводимым паром и с размещением куба в паровом котле.

Ректификатор в XIX в. представлял собой деревянный ящик, разделенный внутри медными перегородками, не достигающими до противоположных стенок.

Так как в то время использовали в основном простую перегонку, для получения качественного спирта существовало правило: «Гнать как можно тише, медленнее и не доводить гонку бражки более, чем за половину ее объема, а то и вовсе гнать лишь 45% объема», причем это правило распространялось не только на первый гон, когда получалось простое вино, но и на последующие стадии винокурения – двоение и троение [101].

В «Сборнике законоположений и распоряжений правительства по казенной продаже питей» составленном в 1899 г, указано: «При выделке хлебного вина применять следующие приемы: для приготовления столового

вина должен употребляться спирт высшего качества, полученный путем вторичной ректификации следующим образом: ректификованный спирт, выдерживающий пробу на чистоту с серной кислотой в соотношении 1:1 разбавляется до крепости 40% об. и пропускается через уголь в количестве 1 фунт угля на 1 ведро спирта крепостью 40%. Водно-спиртовая жидкость находится в соприкосновении с углем в течение 24 ч, а затем подвергается вторичной ректификации, при этом отбирают среднюю фракцию в количестве не более 60% от взятого на ректификацию спирта. Головную и хвостовую фракции используют для приготовления обычного вина. Отобранный спирт, который должен быть разведен в казенных складах дистиллированной водой, подвергают окончательной очистке углем, в количестве до 1 фунта на ведро» [37].

Таким образом, на основании приведенных литературных данных можно сделать вывод о том, что в XVIII-XIX в.в. при производстве пищевого этилового спирта в России основным видом сырья служила рожь. Процесс переработки ржи на спирт был продолжительный. Особенности технологии являлось высокое качество перерабатываемого зерна, использование низкотемпературной схемы его переработки и микробиологическая чистота на всех стадиях производства. Такая технология позволяла получать спирт для производства алкогольных напитков высочайшего качества.

1.2 Характеристика зернового сырья, применяемого для получения спирта в современных условиях, способы его подготовки, очистки, водно-тепловой обработки и сбраживания заторов

1.2.1 Характеристика зернового сырья, применяемого для получения спирта

На современных спиртовых заводах рожь также является одной из основных перерабатываемых зерновых культур. Исследованию химического состава и строения зерна ржи посвятили работы многие ученые [3,25,48,61,65].

Зерновка ржи состоит из трех основных частей: зародыша, эндосперма и оболочек. Консистенция эндосперма, характеризуемая стекловидностью, у

ржи отличается большой хрупкостью. Максимальная стекловидность ржи составляет 40–50%, причем формируется она за счет полустекловидных зерен. Поверхность оболочек ржи более шероховатая, чем у других зерновых культур. Этим обусловлены величины усилий, требующихся для разрыва оболочек ржи. Сопротивление оболочек зерна ржи сухого и кондиционной влажности, как в продольном, так и в поперечном направлении, одинаково. При влажности оболочек 7% разрывающее усилие, направленное вдоль зерна, составляет 230 кг/см³, поперек – 210 кг/см³, а при влажности 20% эти значения равны 325 и 209 кг/см³ соответственно. Кроме того, оболочки зерна ржи более прочно связаны с эндоспермом, чем оболочки пшеницы. Структура зерновки ржи не позволяет получать однородный, равномерный помол, поскольку при измельчении образуются мелкие частицы эндосперма и крупные фракции оболочек. Данный фактор необходимо учитывать при переработке ржи.

В зерновке ржи преобладают по массе углеводы, содержание которых составляет 60–75%, что делает ее ценной культурой для производства спирта [4,64,84,153,175]. Содержание крахмала в зерне ржи колеблется в пределах 52–63%, что сопоставимо с содержанием крахмала в пшенице. Крахмальные зерна ржи являются самыми крупными из всех злаковых культур [182]. Для их строения характерно наличие трех- и четырехлучистых щелей и концентрическая слоистость. Температура клейстеризации крахмала ржи ниже, чем у других злаковых культур и составляет 55–58°C (для крахмала пшеницы - 60–70°C, для кукурузного крахмала - 65–75°C).

Рожь, в отличие от других зерновых культур, может содержать повышенное количество сахаров (2–3%), среди которых обнаружены моно-, ди-, и трисахариды, такие как сахароза, арабиноза, глюкоза, фруктоза, мальтоза, раффиноза, следы галактозы. При переработке зерна ржи важно учитывать этот факт, поскольку при действии высоких температур собственные сахара могут разрушаться, что будет приводить к потерям сбразживаемых веществ.

Технологическую сложность при переработке зерна ржи представляют гемицеллюлозы. Большая часть их остается незатронутой при классической технологии переработки, и около 25% под действием цитолитических ферментов могут образовать растворимые в воде вещества, повышающие вязкость растворов. Содержание клетчатки и гемицеллюлозы в зерне ржи непостоянно и составляет, % СВ: 1,6 – 2,7 и 7,5 – 11,0 соответственно.

Важной особенностью ржи является наличие в ее составе значительного количества слизей – от 2,5 до 7,4% на СВ, способных набухать в воде и давать вязкие растворы. Объем их при гидратации увеличивается на 800%.

Образование слизей на основе пентозанов присуще не всем видам зернового сырья, а только ржи, ячменю, овсу. Высокое содержание слизистых веществ в зерне ржи (почти в два раза больше, чем в пшенице), а также их способность к образованию нерастворимых комплексов с белковыми веществами, создают значительные трудности при переработке ржи в спиртовом производстве [12,59,174,191].

В зерне ржи содержится в среднем от 9,0 до 18,5% белка. Белки ржи по аминокислотному составу являются более ценными, чем белки других зерновых культур, так как содержат больше незаменимых аминокислот – лизина, метионина, валина, однако, недостаточно содержат триптофана и серосодержащих аминокислот [186]. Белки ржи способны к быстрому неограниченному набуханию, что влияет на вязкость полупродуктов спиртового производства. Этот факт необходимо учитывать при получении концентрированных сред.

При исследовании сравнительной биологической ценности белков (БЦБ) молока, ржи и пшеницы в питании людей, установлено, что, если принять БЦБ белков яиц за 100, то БЦБ молока будет равна 100, ржи - 83, пшеницы – 41 [45].

Гидролитические ферменты зерна ржи представлены амилазами: α - и β -амилазой, α -глюкозидазой (мальтазой), и протеазами - кислой и нейтральной. Отличительная особенность ферментной системы ржи в том, что ее

активность намного превосходит активность ферментной системы пшеницы или кукурузы [145]. Температурный оптимум действия собственных гидролитических ферментов зерна ржи практически совпадает с технологической температурой клейстеризации крахмала ржи. В технологии это очень важно, поскольку если температура клейстеризации крахмала ниже температуры инактивации собственных ферментов, то создается возможность быстрого самоосахаривания [170].

Наряду с зерном ржи спиртовые заводы перерабатывают пшеницу, рожь, ячмень, овес, кукурузу, просо [54].

Согласно «Сборнику положений и инструкций по сырью для спиртовых заводов», предприятия закупают в первую очередь хлебопродукты (кроме зерна, выделяемого для солодоращения), непригодные на продовольственные и фуражные цели. Действующие ГОСТы распространяются на зерно, заготавливаемое государственными организациями для продовольственных целей. В соответствии с требованиями при заготовках, базисные кондиции зерна (влажность, натура, содержание сорной и зерновой примесей) для различных культур зерна и районов заготовки могут изменяться (табл.1). Зерно по влажности (в %) классифицируют следующим образом: сухое – до 13,5-14,0; средней сухости - от 13,5-14,0 до 15-16; влажное – от 15-16 до 17-18; сырое – свыше 17-18 [113].

Таблица 1. Базисные кондиции зерновых культур

Культура зерна	Натура, г/л	Влажность, %	Содержание примесей, %	
			сорной	зерновой
Пшеница:				
яровая мягкая	730 – 755	14 – 17	1	2
озимая	730 – 755	14 – 17	1	3
яровая твердая	760	14 – 17	1	2
некласная				
Рожь	680 – 715	14 – 17	1	1
Ячмень	570 – 610	14 – 15	2	2
Овес	460	14 – 18	1	2
Кукуруза в зерне	-	22	1	2
Просо	-	13 – 15	1	1

Согласно «Регламенту по производству спирта из крахмалистого сырья», на спиртовых заводах в отдельные периоды разрешается перерабатывать дефектное зерно. Зерно I и II степени дефектности перерабатывают на спирт по нормальному регламентному режиму [128].

К остродефектному зерну в производстве спирта относится зерно III, IV степени дефектности, а также зерно с поражениями IV степени, морозобойное, подвергшееся действию сушовея и огневой сушки. Такое зерно перерабатывают с корректировкой режимов, определяемых путем опытной переработки на заводе небольших партий зерна.

При разваривании некондиционного зерна под давлением происходит интенсивное нарастание кислотности, приводящее к инаktivации амилолитических ферментов, и значительное увеличение количества карамелизированных сахаров [32,54,100]. Все это снижает доброкачественность суслу и выход спирта из 1 т условного крахмала зерна III степени дефектности на 0,5-1,0 дал и зерна IV степени – на 2-3 дал.

1.2.2 Характеристика примесей зерна

Одной из основных характеристик качества зерна является содержание в нем различных примесей [143,149].

Все макропримеси разделяются на две большие группы: зерновую и сорную.

К группе зерновых примесей относят:

- битые, изъеденные, проросшие, деформированные, с явно измененным цветом оболочки зерна основной культуры;
- зерна поврежденные, в результате самосогревания или при нарушении технологии сушки, с явно измененным цветом оболочки и ядра;
- зерна морозобойные (зеленые, сморщенные с измененным цветом оболочек и ядра);
- зерна давленные и др.;
- в пшенице – зерна ржи и ячменя; во ржи – зерна ячменя.

К сорной примеси относят примеси и включения, ухудшающие качество зерна:

- минеральные (земля, песок, камешки, пыль, шлак);
- металлические (гвозди, гайки, болты шурупы, частицы руды, игольчатые и пылевидные частицы различных металлов);
- органические (части стеблей, листьев, стержни колосьев, солома, мякина);
- частицы, получаемые проходом при просеивании зерна через сито с определенными размерами отверстий, например, для пшеницы и для ржи с диаметром отверстий 1 мм, а для ячменя и овса – 1,5 мм;
- поврежденные зерна основной культуры – прогнившие, проплевневшие, обуглившиеся, поджаренные – с явно испорченным ядром;
- зерна, объединенные вредителями;
- жуки, частицы насекомых;

К группе вредных примесей относят семена дикорастущих растений. Некоторые из них (семена отдельных видов сорных растений) ядовиты, и их присутствие в зерне может принести вред человеческому организму; другие из-за высокой влажности затрудняют хранение зерна [117]. Удаление примесей из партий свежесобранного зерна – очень важная задача, успешное решение которой способствует улучшению технологических показателей полупродуктов спиртового производства и повышению качества спирта. Выявленные по этим схемам классификации макропримеси можно не только увидеть невооруженным взглядом, но и определить их долю в общей массе перерабатываемого сырья.

Проведенный анализ макропримесей позволяет подобрать соответствующие способы и оборудование для очистки и добиться необходимого технологического эффекта при подработке зерна и его дальнейшей переработке в производстве с применением «жесткой» схемы

разваривания при высоких температурах 135-175°C и повышенном давлении 0,4-0,8 МПа [87].

В зерне, помимо макропримесей, содержатся микропримеси, которые представлены микроорганизмами и химическими токсичными веществами.

Микроорганизмы, попавшие на зерно из почвы и воздуха в процессе созревания, т.н. эпифиты, представлены преимущественно неспорообразующими бактериями рода *Erwinia herbicola*. Если содержание этих бактерий достигает 92-96% от общего числа микроорганизмов зерна, то это является признаком его доброкачественности. Небольшую долю – 4-8% в микробиологическом составе доброкачественного зерна имеют мицелиальные грибы, т.н. «полевые грибы». Они относятся к родам *Alternaria*, *Helminthosporium*, *Cladosporium*, *Fusarium*. Развитие «полевых грибов» находится в тесной взаимосвязи с комплексом факторов при выращивании, уборке и хранении зерна [67,139,194].

Грибы рода *Cladosporium* поражают зерно при уборке в незначительном количестве. Они вызывают потемнение оболочки зерна, но не оказывают отрицательного влияния на его качество. Грибы рода *Helminthosporium* часто обнаруживаются на зерне, выращенном в дождливый год. Эти грибы вызывают потемнение оболочки зерна и могут привести к снижению его жизнеспособности. Грибы рода *Fusarium* интенсивно развиваются при продолжительной уборке ячменя. Если в последствии зерно хранится в условиях низкой влажности, то мицелий *Fusarium*, как и других «полевых грибов» отмирает и зерно оздоравливается [90,190]. Численность микроорганизмов зерна может составлять от 10^3 - 10^4 до 10^6 - 10^7 КОЕ на 1 г зерна в зависимости от его влажности, почвенно-климатических условий выращивания, применяемой технологии заготовки и хранения. Так, при прямом комбайнировании, численность бактерий составляет, КОЕ на 1 г зерна: от $3,0 \times 10^4$ до $4,0 \times 10^6$, при отдельной уборке – от $2,6 \times 10^2$ до $7,3 \times 10^4$, а число мицелиальных грибов составляет от $6,0 \times 10^2$ до $2,0 \times 10^3$ и от $8,0 \times 10^2$ до $4,0 \times 10^3$ соответственно. В дефектном зерне количество микроорганизмов

резко увеличивается [67]. Вытеснение эпифитов микроорганизмами – вредителями происходит при влажности зерна выше 13-14% [90].

Микроорганизмы – вредители, особенно мицелиальные грибы, относящиеся родам *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, т.н. «плесени хранения», поражают зерно при уборке и при хранении и развиваются на поверхности зерна и в его глубинных тканях. Их развитие приводит к изменению химического состава зерна. При сильном поражении зерно теряет блеск, меняет цвет или темнеет, приобретает неприятный запах [139].

Причины развития мицелиальных грибов на зерне следующие:

- зерно недосушено, имеет влажность 14% и выше;
- нарушена технология сушки и охлаждения зерна, что приводит к образованию трещин на его оболочке и появлению конденсата;
- проникновение влаги в силос для хранения;
- присутствие клещей и др. насекомых (долгоносики питаются спорами грибов и являются их переносчиками).

Яровые сорта зерна в меньшей степени, чем озимые подвержены воздействию мицелиальных грибов. Развитие очагов инфекции начинается с роста плесени в малом объеме. Это приводит к повышению температуры в зерновой массе и резкому снижению способности прорастания [67, 90].

При содержании влаги в зерне 15% и более способность прорастания резко уменьшается и происходит ассоциированное развитие плесеней.

Опасность присутствия грибов-вредителей на зерновом сырье связана с образованием микотоксинов, вызывающих алиментарные (пищевые) микотоксикозы [185]. Содержание микотоксинов – афлотоксина В, дезоксиваленона, Т-2 токсина, зеараленона в пищевом зерне регламентируется требованиями СанПиН 2.3.2.1078-01, п.1.4 [112].

Важнейшей проблемой в настоящее время является инфицирование пищевого зерна грибами рода *Fusarium*. Наиболее распространенный вид - *F. graminearum*. Микотоксины, образуемые этими грибами - дезоксиваленон (DON), зеараленон (ZEA), трихотецены и фумонизины вызывают серьезные

проблемы со здоровьем [139,183,184,193]. Существует отрицательная корреляция между содержанием DON и массой зерна в единице объема и пониженным количеством белка. Этот токсин локализуется во внешних частях зерна. Более высокую токсичность имеют его изомеры: 3- и 15ADON. Основное количество DON теряется во время замачивания, поэтому при солодоращении необходимо любыми способами снижать число Fusarium.

В злаках T-2 токсин встречается реже, чем DON, но он оказывает ингибирующее действие на дрожжи путем подавления функций митохондрий и ферментов цикла Кребса [185,187]. Дрожжи метаболизируют токсины и образуют вещества, обладающие большим или меньшим токсическим эффектом. Так, зеараленон, часто встречается при анализе ячменя и накапливается при солодоращении, но редко встречается в пиве. В пиве обнаружен превосходящий его в 3-4 раза по токсичности α -зеараленон. Накопление токсина в клетках дрожжей является их штаммовой характеристикой [90,166].

Еще большую опасность представляют микотоксины для здоровья животных. Так, в пивной дробине присутствуют трихотецены, охратоксин А, ZEA. Этим обусловлена необходимость детоксикации дробины перед использованием на корм скоту [90]. При использовании схемы механико-ферментативной обработки сырья и тем более способа «холодного» затираания, воздействие пониженных температур при атмосферном давлении не является губительным для микроорганизмов, присутствующих на зерне, особенно для их конидий, а также не может обеспечить полного распада всех вредных химических микропримесей, образующихся либо в результате жизнедеятельности микроорганизмов, либо при химической обработке зерна [29, 93,103].

Классификацию примесей зерна, перерабатываемого на спирт, можно выстроить в виде схемы, представленной на рис. 1.

Таким образом, для того чтобы получить спирт высокого качества необходимо очищать зерно не только от макропримесей (сорной и зерновой),

но и от микропримесей – мицелиальных грибов-вредителей производства, продуктов их жизнедеятельности и других вредных соединений.

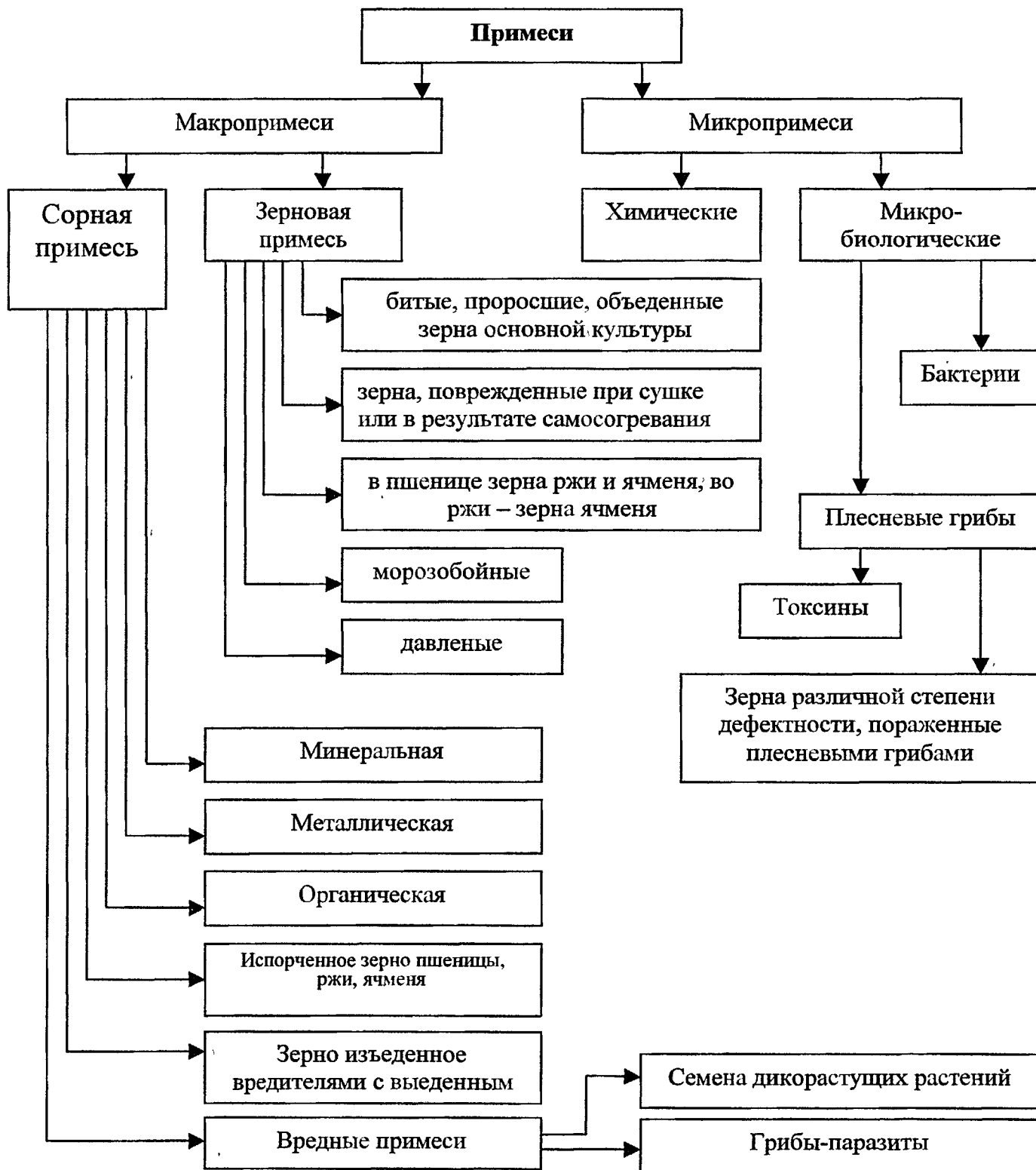


Рисунок 1. Классификация примесей зерна, перерабатываемого на спирт

1.2.3 Современные способы очистки зерна от макропримесей

Схема очистки зернового сырья от макропримесей приведена в табл.2.

Таблица 2. Схема очистки зерна от примесей

Примеси	Способ очистки	Рекомендуемое зерно-очистительное оборудование
Крупные	Просеивание на ситах (сход)	Ситовые сепараторы
Мелкие	То же (проход)	Ситовые сепараторы
Легкие	Разделение по аэродинамическим свойствам в потоке воздуха	Аспираторы, аспирационные колонки, пневматические сепараторы
Металломагнитные	Разделение по магнитным свойствам	Магнитные колонки, магнитные блоки ситовых сепараторов, электромагнитные сепараторы
Трудноотделимые	Разделение по плотности	Камнеотборочные машины

В числе примесей, засоряющих зерно, значительную долю составляют металлопримеси, различной формы и размера. Попадая в машину, они повреждают ее рабочие органы, в результате ускоряется износ быстровращающихся деталей, и нередко возникают поломки и аварии. Для выделения металлопримесей из зерна и продуктов его переработки применяют магнитные сепараторы, подразделяющиеся на машины с постоянными (статическими) магнитами и электромагнитами [118,127].

Принцип действия машин для очистки зерна от минеральных примесей основан на возможности разделения сыпучей массы (зерно плюс примеси) путем самосортирования на фракции, различающиеся по физическим свойствам (форме, состоянию поверхности, удельной массе, коэффициенту трения, упругости и др.) Если сыпучую массу привести в колебательное движение, то её физические свойства обусловят взаимное перемещение частиц. Частицы, обладающие большей удельной массой или меньшим коэффициентом трения, будут «тонуть», т. е. опускаться вниз, а частицы с меньшей удельной массой или большим коэффициентом трения будут

«всплывать», т. е. подниматься в верхние слои. Это явление, называемое самосортированием, наблюдается при поступательно-возвратном, круговом поступательном и вибрационном движениях рабочих органов машин, в которых находится зерновая смесь. В машинах, разделяющих смесь на фракции по удельной массе частиц, можно при дополнительном воздействии воздушного потока разделять смеси по их аэродинамическим свойствам. К этой группе относится камнеотборочная машина, предназначенная для очистки зерна суховоздушным способом от мелких камней, крупного песка, осколков стекла, металла и других трудно отделимых примесей, имеющих размеры, близкие к размерам зерновок [21, 60].

Для отделения от зерна примесей, отличающихся него размерами и аэродинамическими свойствами, служат зерноочистительные сепараторы [23, 41].

1.2.4 Современные способы очистки зерна от микропримесей

Удаление микропримесей зерна можно обеспечить путем его мойки, методами гидротермической или электрофизической обработки. Машины моечные, увлажняющие и для обработки зерна паром, отлично себя зарекомендовали в мукомольной, крупяной и комбикормовой промышленности. В спиртовом производстве их практически не используют [32,132].

Для мойки зерна применяют, главным образом, моечные машины с вертикальной отжимной колонкой. Принцип работы машины основан на влажной очистке зерна от минеральных и органических примесей. Эти машины, называемые, также комбинированными моечными машинами, служат для очистки поверхности зерна от пыли, грязи, микроорганизмов, для оздоровления горькополынного, пораженного головней зерна и для выделения примесей, отличающихся от зерна по гидродинамическим свойствам. Особенностью этих машин является энергичное промывание и ополаскивание зерна водой; осаждение тяжелых примесей; выделение путем пенной

флотации легких примесей; центрифугирование зерна с целью механического обезвоживания; частичное мокрое шелушение плодовых оболочек; подсушивание поверхности зерен воздушным потоком. Достоинствами моечных машин с вертикальной отжимной колонкой являются: возможность выделения камней и других минеральных примесей, а также частиц, легко всплывающих на поверхность воды; возможность регулирования продолжительности пребывания зерна в воде; незначительное образование битых зерен. Кроме того, процессы, происходящие в моечной машине, являются важным этапом водно-тепловой обработки зерна, так как обеспечивают, наряду с гидросепарацией, необходимую степень увлажнения зерна, а это, в свою очередь, дает возможность применять более мягкие режимы его гидротермической обработки, в том числе пропаривания, способствует снижению удельных энергозатрат.

Гидротермическая обработка (ГТО) представляет собой искусственное воздействие воды и тепла на зерно с целью улучшения комплекса его технологических свойств и энергетических показателей процесса переработки зерна[39,74]. Современные машины и аппараты ГТО основаны на использовании специальных методов воздействия на зерно в заданном режиме. Поступление влаги внутрь зерна связано с преобразованием структуры его анатомических частей, что приводит к разрыхлению эндосперма, образованию сети микротрещин, и, следовательно, снижению его прочности, что в свою очередь, уменьшает расход энергии на измельчение. Кроме того, в определенных условиях увлажнения и подогрева в процессе ГТО, возрастает активность ферментов зерна, что приводит к улучшению его технологических свойств [111,176].

В мукомольно-крупяной промышленности процесс гидротермической обработки зерна состоит из трех основных операций: увлажнения, отволаживания и сушки. В технологии спиртового производства важна только первая стадия – увлажнение зерна.

Машины для регулирования влажности зерна широко используют в мукомольно-крупяном производстве. На мукомольных заводах применяют водоструйную увлажнительную машину ЗЗМ-2 и увлажнительную машину центробежного типа Т1-БУВ-10. Они обеспечивают увлажнение зерна на 0,5-4 % [141].

На мукомольно-крупяных заводах с целью улучшения технологических свойств зерна и пищевых достоинств крупы применяют технологию пропаривания. В зерне при этом происходят структурно-механические и биохимические изменения. При пропаривании зерна влага проникает в его оболочку и в эндосперм, а затем при сушке оболочки становятся хрупкими и легко отделяются от эндосперма в процессе шелушения. При пропаривании зерна в нем клейстеризуются крахмальные зерна, происходит заполнение трещин и пустот эндосперма. После сушки зерно становится стекловидным, более прочным. Это обеспечивает снижение выхода дробленой крупы.

Многими авторами отмечено, что обработка паром особенно благоприятно сказывается на зерне некондиционном: повреждённом клопом-черепашкой и проросшем. В результате обработки зерна паром уменьшается опасность заражения муки бактериями и спорами мицелиальных грибов. Немаловажную роль играет и то обстоятельство, что в процессе пропаривания зерно увлажняется, меняются его структурно-механические свойства, уменьшается прочность зерна, и, следовательно, требуется меньше усилий для его измельчения [72,74].

Таким образом, обработка зерна паром является перспективным технологическим приёмом его очистки от микропримесей. В технологии спиртового производства необходимо детально исследовать особенности воздействия пара на зерно, включая вопрос клейстеризации крахмала в процессе пропаривания, а также разработать оборудование для осуществления процесса обработки зерна паром [71,76,83].

1.2.5 Современные способы водно-тепловой и ферментативной обработки замесов

В спиртовом производстве после очистки зерно подвергается дроблению на измельчающих агрегатах и последующей водно-тепловой обработке с целью полного растворения крахмала.

Наиболее распространена водно-тепловая обработка предварительно измельченного зерна по двум типовым схемам непрерывного разваривания: Мичуринской и Мироцкой [79,82,86,89]

Обработку по Мичуринской схеме проводят в разварниках колонного типа при давлении пара 0,4-0,5 МПа и температуре 130-140°C, а по Мироцкой схеме – в трубчатых аппаратах скоростного разваривания при давлении 0,8-1,0 Мпа температуре 165-175°C. По первой схеме из измельченного зерна и воды готовят замес, нагревают и выдерживают его в смесителе-предразварнике. Затем замес дополнительно нагревают в контактной головке острым паром до температуры разваривания и насосом перекачивают в варочный аппарат. Основной процесс тепловой обработки протекает в аппарате (колонне) первой ступени, где массу, нагретую острым паром до температуры разваривания, затем доваривают (выдерживают) в процессе перетока по колоннам (секциям) второй ступени. Режим разваривания зерна: 130-140°C, выдержка 50 мин (кукурузу разваривают при температуре 144-150°C в течение 60 мин) [79,82, 87 88, 122].

Скоростное разваривание осуществляют по Мироцкой типовой схеме, включающей смеситель, трубчатый подогреватель, контактор прямоточного диафрагмированного трубчатого разварника и паросепаратор. В смесителе измельченное зерно смешивают с теплой водой. Подогретый замес последовательно прокачивают через подогреватель типа «труба в трубе», где вторичным паром его нагревают до температуры 85-90°C, и контактор, в котором замес нагревают острым паром до температуры разваривания - 150-170°C. Разваренная масса выдувается в выдерживатель-паросепаратор [136,165,167,168,169].

Помимо типовых схем, Мичуринской и Мироцкой, на спиртовых заводах применяются и другие схемы, например, с использованием аппаратов цилиндрико-конической формы (разварников Генце), укороченной трубчатки (Винницкий вариант скоростного разваривания), комбинации трубчатки и колонн-выдерживателей, трубчатки и разварника и т. п. Режимы разваривания при работе по этим схемам, практически не отличаются от типовых схем [134,144]. С точки зрения технологии недостатком всех этих схем является то, что концентрацию сухих веществ в сусле практически невозможно поднять выше 17-18% [62,121,161].

Все перечисленные «жесткие» схемы характеризуются воздействием на сырье избыточного давления и высоких температур. Это, в свою очередь, приводит к нагарообразованию, карамелизации сахаров, меланоидинообразованию, накоплению метанола и других продуктов обмена, отрицательно влияющих на жизнедеятельность дрожжей, и как следствие, к ухудшению органолептических свойств конечного продукта - этилового спирта [5,15,47,69,75,146,147].

В последние годы многие спиртовые заводы перешли на механико-ферментативный способ водно-тепловой и ферментативной обработки замеса. Максимальная температура разваривания сырья при работе по такой «мягкой» схеме составляет 90-100°C [120,123,124,125,67].

Очищенное от примесей зерно поступает на дробление. Степень измельчения зерна характеризуется проходом не менее 85% помола через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Измельченное зерно смешивают с водой в смесителе при температуре около 50°C, куда одновременно вносят α -амилазу. Затем замес проходит через контактную головку, где он быстро нагревается до 65-70°C, и далее в аппарат гидродинамической и ферментативной обработки первой ступени (ГДФО-1), где его выдерживают в течение 120-150 мин при постоянном перемешивании, после чего непрерывно подают в аппарат гидродинамической и ферментативной обработки второй ступени (ГДФО-2). В ГДФО-2 замес подогревают до

90-92°C, выдерживают в непрерывном потоке при перемешивании в течение 90-120 мин и подают на охлаждение до температуры осахаривания. Общая продолжительность водно-тепловой обработки 3-4 ч. Ферментные препараты дозируют в зависимости от их активности на 1 г условного крахмала: 1,5-2,0 ед. АС (либо 0,4-0,6 ед. АС при использовании термостабильных препаратов) в смеситель или в ГДФО первой ступени и 6,0 - 6,5 ед. ГлС в осахариватель [49,135,136,172,173]. Важнейшим условием полного растворения и декстринизации крахмала по этой схеме является тщательное перемешивание замеса, обеспечивающее равномерность процессов ферментативного гидролиза [51,70,79].

«Мягкая» схема разваривания имеет ряд преимуществ перед «жесткой»: снижение теплоэнергозатрат, безопасность процесса из-за отсутствия давления в аппаратах, возможность получения и сбраживания сусла с высокой концентрацией СВ - до 30% и выше, что в свою очередь, приводит к сокращению выхода барды и снижению затрат на ее утилизацию, улучшение органолептики спирта [72,130,133]. Недостатком «мягкой» схемы является то, что вследствие пониженной температуры обработки замесов, часть токсичных веществ зерна не разрушается в процессе водно-тепловой обработки, а переходит в сусло, что приводит к ингибированию роста и развития дрожжей, замедлению процесса брожения, накоплению в бражке трудноотделяемых при ректификации побочных продуктов, которые, попадая в спирт, ухудшают его органолептику - придают ему излишнюю горечь, жгучесть и резкость [31,33,63,65].

1.2.6 Осахаривание разваренной массы

С целью оптимизации условий осахаривания разваренной массы на спиртовых предприятиях применяют ферментные препараты. В настоящее время наиболее распространены ультраконцентрированные препараты бактериального или грибного происхождения, основными преимуществами которых являются высокая активность, длительный срок хранения,

микробиологическая чистота, простота использования. Используют также ферментные микробные препараты, такие как амилосубтилин и глюкоаморин, в виде культуральной жидкости с невысокой степенью очистки. [13,20,67,99,107,142,171,192].Солод для осахаривания заторов в настоящее время используют в меньшей степени, лишь на нескольких заводах отрасли [148].

Осахаривание заторов осуществляют по непрерывному или периодическому способу [80,126,179]. По периодическому способу охлаждение разваренной массы и ее осахаривание проводят в одном аппарате-осахаривателе, куда предварительно вносят 5% от общего количества ферментных препаратов (солодового молока) и воду, после чего выдувают массу из разварников. При температуре массы 75-80°C в змеевики пускают холодную воду, продолжая выдувать массу в осахариватель. По окончании выдувания, массу охлаждают до 62-63°C, добавляют остальные 95% ферментов, солодовое молоко или грибную культуру и перемешивают массу в течение 5 мин. Осахаривание проводят в течение 15-20 мин. Недостатком периодического осахаривания является его низкая эффективность.

По технологии непрерывного осахаривания разваренная масса из выдерживателя непрерывно поступает в осахариватель, и одновременно вносят осахаривающий материал. Раствор ферментных препаратов дозируют пропорционально количеству разваренной массы, поступающей на осахаривание. Солодовое молоко в количестве 16-18% дозируют к объему разваренной массы. Ферментные препараты дозируют в зависимости от их активности и крахмалистости сырья. Непрерывное осахаривание проводят в одну или две ступени. При осахаривании в одну ступень все необходимое количество осахаривающего материала вносят только в осахариватель, при двухступенчатом в осахариватель добавляют 30% ферментных препаратов, а остальные 70% подают в трубопровод перед продуктовым насосом.

В осахаривателе поддерживают температуру массы 57-58°C при одноступенчатом и 60-61°C при двухступенчатом осахаривании. Продолжительность пребывания массы в осахаривателе не менее 10 мин.

Из осахаривателя сусло непрерывно перекачивают насосом через теплообменник в бродильный чан. В теплообменнике сусло охлаждается до температуры складки, принимаемой в зависимости от продолжительности брожения от 20°C до 25°C.

При непрерывном осахаривании с вакуум-охлаждением (одно- или двухступенчатом) используют специальные установки. Разваренную массу до поступления в осахариватель пропускают через испаритель, разрежение в котором составляет 0,080—0,081 МПа, за счет чего её температура снижается до 62-63°C. Для предварительного разжижения разваренной массы в продуктовую трубу, соединяющую паросепаратор с испарителем, из осахаривателя отводится 10-15% сусла. Особенно эффективен этот прием при переработке дефектного сырья, так как при использовании вакуум-охлаждения происходит удаление части летучих примесей из сусла, что способствует улучшению качества спирта [81].

1.2.7 Современные способы сбраживания сусла

Для сбраживания сусла используют специальные расы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Наиболее распространенными на отечественных заводах являются расы: *S. cerevisiae* XII, Y-717, 985-T [108,163]. Получили распространение осмофильные и термотолерантные расы дрожжей, способные сбраживать сусло с содержанием СВ 30-35% и выдерживать температуру до 35-37°C, в том числе сушеные: «Фермиол», «Алкоист», «Супер Старт», «Этанол Рэд» и др.[19,38,43, 50, 57, 58,177,178,181].

На предприятиях отрасли применяют непрерывно-поточный, циклический и периодический способы брожения [16,82,89,105,107,119].

Сущность непрерывно-поточного способа заключается в том, что процесс брожения разделяется на три основные стадии – возбуживание,

главное брожение и дображивание, каждая из которых проводится в одном или нескольких аппаратах, соединенных в батарею. Данный способ позволяет ускорить процесс брожения и увеличить мощность бродильного отделения на 30%. Для предотвращения развития в батарее посторонней микрофлоры залив потока прерывают. Бродящую массу перемещают от головного аппарата к концевому, поочередно освобождая их и проводя профилактическую стерилизацию. После освобождения и стерилизации головного аппарата, начинают залив в него нового потока [102,104,157,162,188].

Циклический способ сбраживания – вариант полунепрерывного способа, в котором главное брожение происходит непрерывно, а дображивание периодически. В начале работы батареи головной аппарат наполняют дрожжами и суслом. Из этого аппарата бродящее сусло с дрожжами непрерывно последовательно заполняет 2-ой, 3-ий, 4-ый, 5-ый и 6-ой бродильные аппараты, после чего проводят периодическое дображивание сусла. Освобождают батарею от бражки, начиная с концевого аппарата по направлению к головному. Новый цикл начинают с последнего аппарата в предыдущем цикле. При правильной организации циклического брожения сокращается продолжительность процесса, увеличивается съём спирта с 1 м³ объема аппарата. Недостатком способа является вероятность инфицирования и закисания бражки [46].

Большинство предприятий отрасли проводят традиционное периодическое брожение, при котором весь процесс проходит в одном аппарате, а расход дрожжей составляет 6-8% от объема сусла. Залив бродильного чана продолжается не более 8 ч. Продолжительность брожения составляет 48-72 ч, в зависимости от применяемой расы дрожжей и температуры брожения [17,91,92,94,97].

1.2.8 Влияние качества перерабатываемого зернового сырья на образование побочных продуктов брожения

После перегонки зрелой бражки в ректификованном спирте наряду с этанолом содержатся побочные продукты брожения. По химическому составу

они могут быть разделены на четыре основные группы: высшие спирты, альдегиды, сложные эфиры и органические кислоты, причем первые две группы определяют качество спирта [1,10,35, 56,106,116].

Наибольшее количество побочных продуктов - 0,35% к содержанию этанола приходится на долю высших спиртов: пропилового, изобутилового, изоамилового, которые являются составной частью сивушного масла и могут придавать спиртовым дистиллятам тяжелые и резкие тона [27,28]. Альдегиды: уксусный, пропионовый, коричный, изомасляный, изовалериановый, кротоновый, акролеин и др. при чрезмерном накоплении также ухудшают качество спирта. Уксусный альдегид придает спиртовым дистиллятам неприятный, резкий запах, пропионовый – удушливый; масляный, изомасляный, изовалериановый альдегиды имеют острый резкий фруктово-плодовый аромат [18,154,189].

Количественный и качественный состав побочных продуктов брожения в большой степени зависит от качества перерабатываемого сырья и технологических факторов производства [16,22,38,55,56,150,155,156,160,164].

При переработке острodefектного сырья соотношение компонентов высших спиртов меняется в сторону увеличения содержания пропиловых и бутиловых спиртов. Эти спирты, попадая при ректификации в спирт-ректификат, придают ему горький и жгучий вкус. Наличие в спирте некоторых соединений характерно для переработки только определенных видов сырья. Так, фурфурол не встречается в меласном спирте-сырце, но содержится в спирте, полученном из зерна и картофеля. При переработке дефектного крахмалистого сырья в бражке присутствуют формальдегид, ацетальдегид, пропионовый, масляный и кротоновый альдегиды, а также акролеин. Даже незначительные концентрации этих соединений из-за исключительно острого удушливого запаха и неприятного вкуса ухудшают органолептическую оценку ректифицированного спирта. В концентрации менее 1 мг/дм³ кротоновый альдегид сообщает спирту неприятные грибные тона, сильную горечь [1]. Ничтожное содержание акролеина и кротонового альдегида приводит к

резкому ухудшению пробы спирта на окисляемость [151,152]. Присутствие 0,0005% этих соединений в ректифицированном спирте делает его нестандартным по пробе с серной кислотой. Аналогичные свойства имеет диацетил [8,9,95,109,159].

Причиной резкого ухудшения качества спирта из дефектного сырья, по мнению многих авторов, является то, что в испорченном зерне собственные белки частично прогидролизированы и присутствуют чужеродные белки, вследствие чего меняется химический состав затора, нарушаются условия питания дрожжей и при брожении образуется большое количество кислот, эфиров и сивушного масла [6,70,100, 115,137,138].

Многие специфические процессы окисления, гидролиза, этерификации, декарбоксилирования и другие осуществляют микроорганизмы. Так, при биохимическом разложении липидов зерна происходит их гидролиз с образованием глицерина и жирных кислот. Ненасыщенные жирные кислоты окисляются кислородом воздуха с образованием нестойких перекисей, гидроперекисей и свободных радикалов, ускоряющих окисление жирных кислот и других липидов. В результате возникших цепей окисления в субстрате накапливаются разнообразные по стабильности и строению вторичные продукты: спирты, альдегиды, кетоны, способные к дальнейшим превращениям. Акролеин образуется в процессе водно-тепловой обработки сырья при подгорании жиров, а также в результате побочных биохимических процессов, протекающих наряду с основным брожением. Концентрация органических кислот и эфиров увеличивается при повышении начального значения титруемой кислотности сусла, обусловленной присутствием микроорганизмов-вредителей. Максимальное накопление этилового спирта происходит при значении рН 5,0 – 5,1 [103].

Процесс брожения ведется нестерильно, но с обязательным соблюдением правил асептики производства. Микробиологическая чистота процесса, предполагающая создание оптимальных условий жизнедеятельности дрожжей, наиболее значительный технологический

фактор, оказывающий влияние на образование побочных продуктов дрожжами, так как при нарушении микробиологической чистоты многие метаболиты могут быть образованы микроорганизмами-вредителями производства. Поэтому все факторы, способствующие повышению микробиологической чистоты брожения, ведут к уменьшению образования нежелательных метаболитов [90,93,110].

Таким образом, данные литературы свидетельствуют, что для получения спирта высокого качества необходимо осуществлять глубокую очистку сырья от микропримесей и проводить технологический процесс брожения в условиях соблюдения микробиологической чистоты.

1.3 Заключение по литературному обзору

Анализ данных литературы показал, что классическая и современная технологии производства спирта имеют принципиальные различия (табл. 3) [76].

Таблица 3. Особенности современной и классической технологии производства спирта

Показатель	Классическая технология	Современная технология
Сырье и его качество	Высококачественная кондиционная рожь с добавлением (5-15%) других зерновых культур	Низкокачественное фуражное зерно (пшеница, рожь, ячмень, кукуруза и др.). В отдельные периоды перерабатывается дефектное зерно
Очистка сырья	Сухая многоступенчатая очистка на оборудовании мукомольных заводов. Мойка зерна	Сухая одностадийная очистка на зерноочистительных сепараторах
Измельчение	Гидроизмельчение на вальцевых станках и солододробилках	Сухое измельчение на молотковых дробилках
Водно-тепловая обработка	«Холодное затирание» при 60-70°C	Разваривание сырья под давлением при 130-140°C или механико-ферментативная обработка при 90-100°C

Окончание таблицы 3

Осахаривающие материалы	Солод Собственная ферментная система зерна	Микробные ферментные препараты, различной степени очистки
Брожение	Периодическое брожение при 22-25°C, продолжительность 72-120 ч	Периодическое или непрерывное брожение при 30-35°C, продолжительность 48-72 ч
Дистилляция	Простая 2-х и 3-х кратная дистилляция. Наличие в спирте определенного количества естественных примесей. Высокие органолептические показатели спирта	Дистилляция сложная на 3-6 колонных БРУ непрерывного действия. Качество спирта в большой степени зависит от качества сырья

Внедрение на современных спиртовых предприятиях низкотемпературных схем переработки сырья, вызывает ряд трудностей, связанных с обеспечением микробиологической чистоты полупродуктов на всех стадиях производства. Зерновое сырье, особенно фуражное, является источником различных форм микроорганизмов, их содержание и качественный состав подвержен значительным колебаниям. Попадая в технологический процесс, микроорганизмы инфицируют среды, что приводит к снижению выхода этилового спирта из 1 т условного крахмала и снижению его качества. Для стабилизации процессов переработки зерна и повышения качества спирта необходимо, в первую очередь, повысить требования к качеству перерабатываемого сырья. Не допускать переработки некондиционного сырья, проводить глубокую очистку поступающего в производство зерна, обеспечивающую его микробиологическую чистоту. С этой целью можно рекомендовать известные для зерноперерабатывающих отраслей способы - мойку и обработку зерна паром, и нетрадиционные способы - обработку зерна озоном, инфракрасными лучами или ультрафиолетом.

Таким образом, целью нашей работы явилась разработка эффективной, энергосберегающей технологии этилового спирта на основе новых способов подготовки сырья.

Для достижения цели в работе были поставлены следующие задачи:

1. Провести сравнительный анализ классической технологии, применяемой для производства спирта в XIX веке, и современной технологии получения пищевого спирта и дать заключение о возможности их гармонизации.
2. Изучить влияния трех режимов водно-тепловой обработки замесов из кондиционного зерна ржи, пшеницы и ячменя: высокотемпературного разваривания при 130-140°C, механико-ферментативной обработки при 90-95°C и «холодного затиранья» при 60-70°C на процесс брожения и образование побочных продуктов дрожжами *S. cerevisiae*, раса XII.
3. Изучить динамику сбраживания замесов из некондиционного зерна ржи и образование побочных продуктов дрожжами *S. cerevisiae*, раса XII, в зависимости от условий водно-тепловой обработки сырья.
4. Разработать технологические режимы обеззараживания зерна ржи с целью его переработки на спирт по способу «холодного затиранья».
5. Разработать технологические режимы процесса гидроизмельчения зерна ржи с целью его переработки на спирт по способу «холодного затиранья».
6. Изучить динамику сбраживания замесов из ржаного сырья, полученных по способу «холодного затиранья», и проанализировать технологические показатели процесса и образование побочных продуктов дрожжами *S. cerevisiae*, раса XII.
7. Разработать энергосберегающую технологию и создать аппаратурно-технологическую схему производства спирта с использованием современных способов подготовки сырья.
8. Разработать и утвердить технологический Регламент на производство спирта по энергосберегающей технологии с использованием разработанных способов подготовки сырья.
9. Провести промышленные испытания и внедрение разработанной энергосберегающей технологии.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и методы исследования

2.1.1 Материалы исследования

Исследования проводили в лабораторных и производственных условиях на базе ГНУ ВНИИПБТ, Россельхозакадемии и предприятий отрасли: ОАО «Алвист», (г. Бежецк), Корыстовского, Мичуринского и Уржумского спиртзаводов.

В лабораторных исследованиях использовали кондиционное зерно ржи, ячменя и пшеницы, поступавшее на предприятия. Характеристика зерна представлена в таблице 4.

Таблица 4. Характеристика зерна ржи, пшеницы и ячменя

Спиртовой завод	Крахмалистость, %	Массовая доля влаги, %	Натурный вес, г/см ³	Засоренность, %
рожь				
Мичуринский	55,5	12,4	723	1,8
Бежецкий	52,0	13,0	700	1,6
Уржумский	54,1	13,9	697	2,4
Корыстовский	52,2	14,2	704	2,1
пшеница				
Мичуринский	59,4	11,3	762	1,5
Бежецкий	57,2	12,7	740	1,1
Корыстовский	56,8	13,1	751	1,8
ячмень				
Мичуринский	51,3	12,1	621	1,3
Бежецкий	52,7	11,9	598	2,1
Уржумский	52,0	12,6	618	1,7

На стадии приготовления замеса и осахаривания разваренной массы применяли ферментные препараты, характеристика которых приведена в таблице 5.

Таблица 5 Характеристика ферментных препаратов, используемых для осахаривания замеса

Ферментный препарат		Продуцент	Изготовитель	Ферментативная активность, ед./см ³		Оптимальные условия действия	
Название	Основной фермент			АС	ГлС	Т, °С	рН
БАН 480L	α-амилаза	<i>B. amylo-liquefacins</i>	Novozymes	1200	0	60-70	3,0-7,0
Фунгамил 800L	α-амилаза	<i>A. oryzae</i>	То же	6000	0	50-60	4,0-6,0
Термамил SC	α-амилаза	<i>B. licheniformis</i>	То же	450	0	80-95	5,0-6,0
Сан Супер 480L	Глюкоамилаза	<i>A. niger</i>	То же	430	3500	50-60	4,0-6,0

2.1.2 Методы исследования

Для проведения исследований использовали общепринятые в спиртовой промышленности методы анализа [7,26,43,68,98].

2.1.2.1 Постановка бродильной пробы

При постановке бродильной пробы, измельчение зерна проводили на лабораторной мельнице, для гидропомола использовали роторный диспергатор погружного типа. Водно-тепловую обработку дефектного сырья проводили по «мягкому» и «жесткому» режимам. По «мягкому» режиму замес готовили при температуре 45⁰С, продолжительность выдержки – 20 мин. Водно-тепловую обработку проводили в ультратермостате при температуре 65⁰С и выдерживали в течение 1 ч. Разваривание осуществляли на водяной бане при температуре 90⁰С в течение 1 ч. При «жестком» режиме разваривания замес выдерживали на водяной бане в течение 40 мин и затем подвергали тепловой обработке в автоклаве при давлении 2,0 ати в течение 1,5 ч. Разваренную массу охлаждали до температуры осахаривания 56–58⁰С, вносили ферментные препараты и проводили гидролиз в термостате в течение 1 ч. Брожение сусле осуществляли с использованием биомассы дрожжей *S. cerevisiae*, раса XII, выращенных на солодовом сусле с СВ 12% в течение

20-24 ч, отмытых от сусла стерильной водой и сконцентрированных на центрифуге при $n=6000$ об/мин. Биомассу дрожжей вносили в сусло в количестве 10 г/дм^3 , что соответствовало их содержанию в среде 100 млн/см^3 . Колбы закрывали гидрозатворами, взвешивали и проводили брожение в термостате с $T=30^\circ\text{C}$ в течение 72 ч.

Контроль за процессом дрожжегенерации осуществляли по следующим показателям: концентрация дрожжевых клеток (общее количество, доля почкующихся клеток, доля мертвых клеток, упитанность клеток по гликогену.

Контроль за процессом брожения осуществляли в динамике по интенсивности выделения углекислого газа.

2.1.2.2 Определение степени измельчения зерна

Одним из основных показателей процесса дробления является степень измельчения зерна. Дробление зерна осуществляли на лабораторной мельнице, в результате получали помолы с различной степенью дисперсности. Степень измельчения определяли методом ситового анализа. Навески измельченного зерна массой 100 г просеиваются через сито с диаметром ячейки 1 мм. Степень измельчения оценивается количеством прошедшего через сито измельченного зерна в процентах. Степень измельчения зерна при его обработке гидropомолом также определяется путем прохождения навески замеса через сито с диаметром ячейки 1 мм.

2.1.2.3 Определение текучести перерабатываемых сред

В связи с тем, что исследуемые среды являются гетерогенными измерение их вязкости на ротационных вискозиметрах затруднено, а использование вискозиметров Освальда также не представляется возможным из-за малых размеров капилляров. В некоторых отраслях, например в крахмалопаточном производстве, среды, содержащие крахмал, характеризуют по показателю текучести – величине обратной вязкости [3,30]. Величину текучести определяют в условных единицах: по количеству миллилитров клейстера, вытекающего из воронки через сопло определенного размера за время, требующееся для вытекания из воронки 100 мл воды или по времени