

Технология этилового спирта на основе сопряжения процессов брожения и дистилляции

Д.В.Арсеньев, А.А.Ежков

Научно-производственная компания "Экология" г. Москва

1. Проблема качества спирта.

За последние годы промышленное производство пищевого этилового спирта в России характеризуется значительным повышением требований к физико-химическому и органолептическому качеству спирта. Большое внимание уделяется модернизации ректификационных установок, обеспечивающих глубокую *очистку* спирта от примесей, образующихся в ходе технологических процессов.

Дальнейшее повышение физико-химического и органолептического качества спирта может быть достигнуто на основе технологических решений, направленных на предотвращение или существенное снижение *образования* примесей при его получении.

Как известно, в анаэробных условиях дрожжевая клетка *Saccaromyces cerevisiae* получает энергию для размножения и роста путем превращения глюкозы в этиловый спирт. Кроме собственно пластического обмена, часть этой энергии расходуется в так называемом метаболизме поддержания, связанном, в том числе, с работой систем активного транспорта против градиента осмотического давления окружающей среды.

Поскольку спирт является сильнейшим фактором осмотического давления, его накопление в процессе брожения приводит постепенно к энергетическому голоду клеток, прекращению роста и биосинтеза спирта, и их гибели. Процесс подавления жизнедеятельности и гибели дрожжей начинает заметно проявляться уже при содержании спирта в среде 6-8 % об. и сопровождается целым рядом метаболических сдвигов и, соответственно, резким увеличением количества загрязняющих метаболитов. В этой связи, при подборе промышленных штаммов-продуцентов этилового спирта одним из важнейших признаков является их осмоотолерантность.

Наряду с примесями, интенсивно образуемыми спиртовыми дрожжами в конце периода брожения, примеси образует и загрязняющая микрофлора. Например, изопропанол - одна из наиболее трудно отделяемых браго-ректификацией примесей, образуется клостридиями, попадающими в сусло с остатками почвы и сорной примесью зерна. Повышение уровня асептики процессов брожения и дрожжегенерации также приводит к снижению содержания примесей в спирте и повышению его органолептического качества.

Бражная колонна, в которой происходит кипячение бражки под атмосферным давлением, также является мощным генератором примесей. Содержание некоторых примесей в бражном дистилляте, например, уксусного альдегида, увеличивается в разы по отношению к исходной бражке. Добавляются также новообразования, не содержащиеся в бражке. Применение вакуума при дистилляции бражки, как известно, существенно снижет образование примесей на этой стадии.

2. Проблема утилизации послеспиртовой барды

При получении спирта из зерна практически только крахмал, составляющий 52-54 % сухого вещества зерна, используется для биосинтеза спирта. Остальное выводится с бардой. Сухое вещество барды содержит примерно 28% сырого протеина, в котором до 40 % осо-

бо ценных для КРС байпасных белков. Поэтому зерновая барда спиртовых заводов является в принципе весьма ценным кормовым ресурсом.

Однако, этот ресурс в настоящее время далеко не всегда эффективно используется. Для многих заводов это скорее проблема загрязнения окружающей среды, постоянно угрожающая остановкой производства.

Организация при спиртовом заводе получения сухой зерновой барды или так называемых сухих кормовых дрожжей (СКД), получаемых путем обогащения барды биомассой дрожжей рода *Candida* за счет частичного использования ими сухого вещества барды (пентозы и органические кислоты) требует серьезных капитальных вложений на оборудование по дрожжегенерации, обезвоживанию и сушке. Такое производство характеризуется также высокой энергоемкостью. Кроме того, если процессы дистилляции бражки, а также выпарки и сушки барды или СКД проводятся при температурах выше 80 °С, питательная ценность продукта падает. Так, при 100 °С переваримость протеина снижается вдвое.

3. Брожение под вакуумом.

Важнейшей особенностью новой технологии спирта является проведение процесса брожения под вакуумом.

Нашими исследованиями установлено, что протекание брожения в условиях вакуума характеризуется целым рядом отличительных особенностей, делающими эту технологию весьма привлекательной, особенно для получения высококачественного спирта:

- В условиях вакуума дистилляция спирта происходит непосредственно в бродильном чане при температуре брожения, и он отводится из жидкой фазы сразу по мере его образования. Таким образом, брожение протекает практически при нулевой концентрации спирта в бражке.
- Скорость образования спирта (следовательно, и производительность оборудования) повышается в 2-3 раза.
- Жизнеспособность дрожжей и их активность сохраняется на первоначальном уровне, на протяжении всего цикла брожения.
- Выход спирта на тонну крахмала сохраняется в пределах не ниже установленных норм. При этом, накопление биомассы дрожжей увеличивается в 2 раза.
- Гидромодуль замеса становится возможным увеличить до уровня 1:1.
- В бродильном чане, при работе с такими гидромодулями, посторонняя микрофлора практически отсутствует. Отсутствуют примеси, характерные для загрязняющей микрофлоры, например изопропанол.
- На выходе из бродильного чана концентрация спиртового дистиллята составляет 35 %, что дает возможность направить его непосредственно на эспорацию, исключив из состава установки ректификации бражную колонну.
- В конце цикла брожения, за счет испарения воды содержание сухих веществ в жидкой фазе бродильного чана возрастает до 26-30%. Такая сметанообразная, сохраняющая текучесть, жидкость, содержащая 32-36% сырого протеина (в пересчете на а.с.в.), по существу, является сконцентрированной бардой, готовой для окончательной сушки.

4. Описание опыта.

Предлагаемая аппаратурно-технологическая схема включает в себя следующие операции:

Измельчение зерна и приготовление замеса;

Гидроферментативная обработка зернового замеса, полученного при гидромодуле 1:1;

Сбраживание полученного сусла в бродильной батарее под вакуумом, с одновременной отгонкой водноспиртовых паров с последующей их конденсацией в спирт-дистиллят; Сушка послеспиртовой барды.

Аппаратурное оформление процесса (рис. 1) включает:

дробилку, смеситель, аппарат ГДФО, систему емкостей для сбраживания полученного сусла под вакуумом, конденсатор-теплообменник для конденсации водноспиртовых паров, вакуумный насос, сушка.

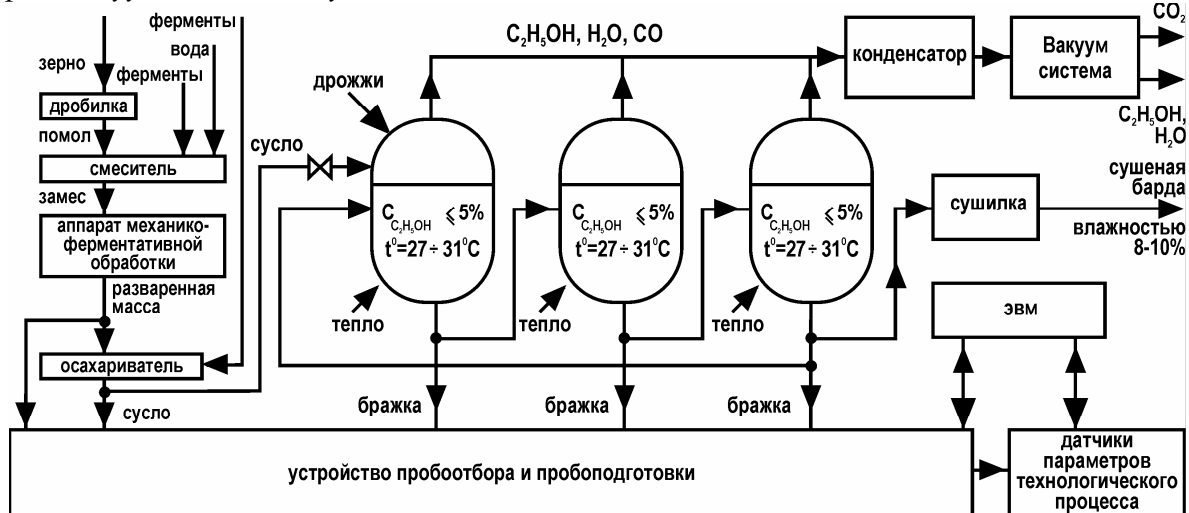


Рис. 1 Функциональная схема установки для комплексной переработки зерна на спирт и кормопродукты

Для отработки технологических режимов была создана опытно-промышленная установка рис. 2.



Рис. 2. Опытно-промышленная установка

Во время проведения одного из этих испытаний объектом переработки служило зерно тритикале, крахмалистость которого составляла – 58, 14%, влажность – 12,0%. На стадии приготовления замеса соотношение количества воды и помола (гидро модуль) составляло 1:1. Температура используемой воды не превышала 20°C. Содержание сухих веществ в

замесе – 44 % а.с.в. Процесс приготовления суслу проводили механико-ферментативным способом в аппарате ГДФО с использованием концентрированных ферментных препаратов. При этом в процессе приготовления суслу осуществлялось непрерывное перемешивание и его рециркуляция через выносной контур аппарата.

В качестве засевных дрожжей использовали сухие спиртовые дрожжи. Количество дрожжей задавали из расчета 15 млн./мл суслу .

Линию емкостей брожения-отгонки подключали к вакуум-системе, поддерживая постоянное разряжение в системе. Водноспиртовые пары и пары углекислого газа, образовавшиеся в процессе брожения, направлялись в два последовательно работающих конденсатора, один из которых охлаждался водой, в другом хладагентом.

Динамика процесса оценивалась путем пробоотбора и визуального контроля над количеством образовавшегося спирта, которое определялось по объему образовавшегося конденсата и по содержанию безводного спирта в нем.

5. Основные результаты экспериментальных исследований.

Задачей проводимых испытаний было определение эффективности работы опытно-промышленной установки по производству этилового спирта из крахмалосодержащего сырья с использованием прямой отгонки спирта под вакуумом.

Поскольку предлагаемая технология является двухпродуктовой, то и ее эффективность корректно рассматривать по двум продуктам – спирту и послеспиртовой барде. Именно поэтому эффективность технологии прямой отгонки спирта определялась по следующим показателям:

- выход спирта из одной тонны условного крахмала сырья,
- содержание сухих веществ в остатке массы после отгонки спирта (послеспиртовой барде),
- остаточное количество углеводов в массе после отгонки спирта,
- продолжительность процесса брожения,
- состав примесей в получаемых дистиллятах,
- качество спирта ректификата из получаемого дистиллята,
- состав высушенной послеспиртовой барды,
- аминокислотный состав протеина высушенной послеспиртовой барды,
- а также по эффективности использования высушенной послеспиртовой барды в качестве кормовой добавки при откорме свиней.

• *Определение выхода спирта*

Количество введенного в процесс сырья составила 188 кг. Крахмалистость сырья составляла 58,14 %, поэтому общее количество условного крахмала сырья составило 109,3 кг.

Выход спирта из одной тонны условного крахмала тритикале составляет 65,5 дал, а с учетом надбавки в 0,7 дал за счет использования ферментных препаратов – 66,2 дал.

Плановый выход безводного спирта 7,23 дал, а фактически получено 7,22 дал.

Поскольку количество безводного спирта определялось суммарно по часовым пробам, то погрешность в таких пределах допустима. Таким образом, в результате испытаний полу-

чен плановый выход спирта, при общей продолжительности брожения 46 (сорок шесть) часов.

- *Динамика процесса брожения*

Динамика процесса брожения оценивалась также по образованию спирта. Эти данные представлены в *табл. 1* и на *рис. 3* и *4*.

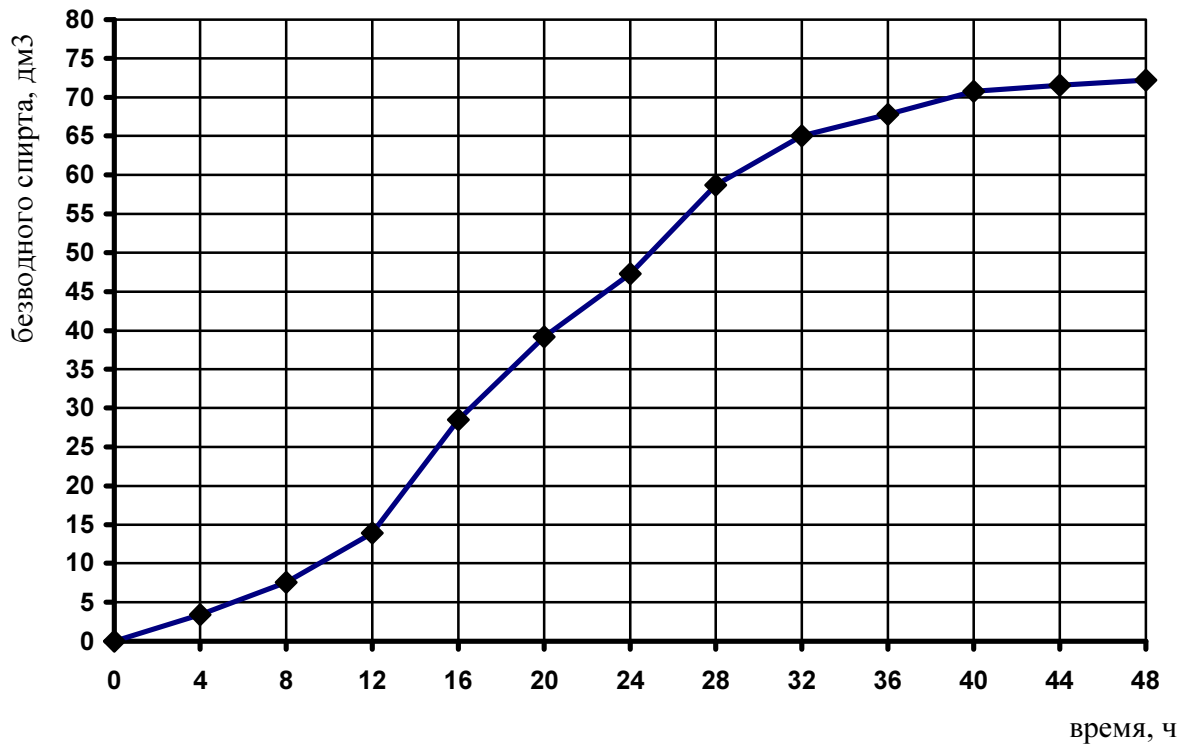


Рис. 3 Накопление спирта в процессе брожения

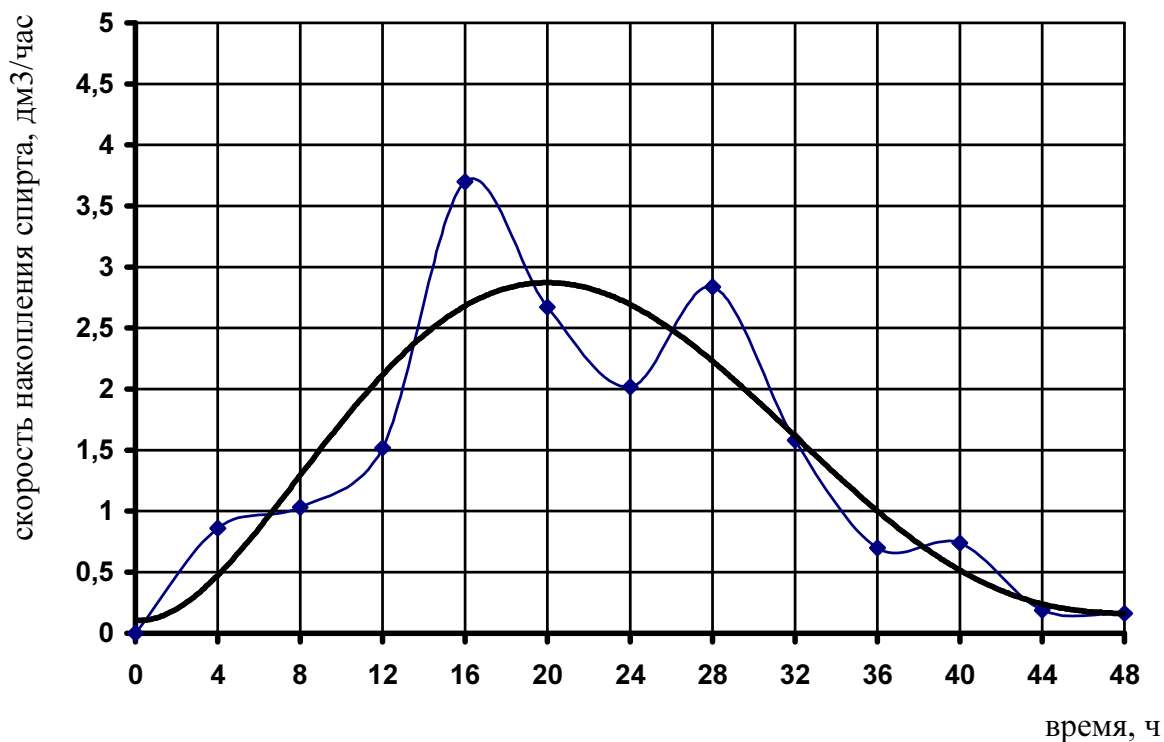


Рис. 4 Изменение скорости накопления спирта в процессе брожения

Таблица 1

Динамика процесса сбраживания

Продолжительность брожения, час	Получено безводного спирта		Скорость образования (накопления) спирта, дм³/ч	Интервал времени сбраживания, ч
	дм³	% к max		
0 ⁰⁰	0	0	0	0
4	3,44	4,8	0,86	от 0 до 4
8	7,58	10,50	1,03	от 4 до 8
12	13,69	19,00	1,52	от 8 до 12
16	28,50	39,50	3,70	от 12 до 16
20	39,20	54,25	2,67	от 16 до 20
24	47,30	65,20	2,02	от 20 до 24
28	58,67	81,30	2,84	от 24 до 28
32	65,01	90,04	1,58	от 28 до 32
36	67,81	93,92	0,70	от 32 до 36
40	70,77	98,02	0,74	от 36 до 40
44	71,54	99,08	0,19	от 40 до 44
46 (стяжка)	72,2	100 %	0,16	46 (стяжка после 46 часов)

- **Характеристика остатка массы послеспиртовой барды после окончания процессов брожения и отгонки и содержания примесей дистиллята**

После окончания процесса отгонки спирта из системы бродильных емкостей, отбиралась проба оставшейся массы послеспиртовой барды, которая подвергалась анализу на наличие в ее составе остаточных углеводов и сухих веществ. Эта же барда высушивалась на установке ЗАО НПК «Экология» и в сухой массе барды повторяли ту же последовательность измерений с дополнительным определением на наличие азота.

Данные результатов определений приведены в *таблице 2*.

Таблица 2

Характеристика сухого и влажного остатка барды после окончания процесса брожения

Наименование продукта, %	Содержание сухих веществ, %	Остаточные углеводы, г/100 г	Углеводы, % на сухое вещество	Общий азот, %
Влажный остаток	18,6	2,20	11,8	-
Сухой остаток	91,0	10,4	11,4	32,6
Контроль	3,7	0,421	11,4	-

Для оценки состава примесей и их количественного соотношения проводили газохроматографический анализ конденсатов, полученных на опытно-промышленной установке ЗАО НПК «Экология»; и контрольных, полученных при переработке той же партии сырья по режиму, аналогичному механико-ферментативной обработке, с использованием сухих дрожжей Суперстар-Ист, но по традиционной технологии.

В *таблицах 3 и 4* приводится количество примесей по их основным группам, а также расшифровывается состав сивушного масла и летучих кислот, которые в основной своей массе влияют на конечную органолептическую оценку продукта.

Таблица 3

Содержание отдельных групп примесей в дистилляте при сбраживании под вакуумом и по традиционной технологии

Наименование групп примесей	Содержание примеси, мг/дм ³	
	сбраживание под вакуумом	сбраживание по традиционной технологии (контроль)
Альдегиды	3801,836	497,325
Эфиры	1989,144	382,853
Ацетон	0,661	15,520
Сивушное масло (высшие спирты)	4312,996	3132,453
Летучие кислоты	208,633	6209,525
Фенил-алкоголь (ароматический спирт)	58,386	223,624

Таблица 4

Количественный состав сивушного масла и летучих кислот в дистиллятах

Наименование примесей в отдельных группах	Брожение под вакуумом		Контроль	
	Содержание компонентов			
Сивушное масло (высшие спирты)	мг/дм ³	%	мг/дм ³	%
		4312,996	100	3132,453
2-пропанол	нет	нет	1,305	0,05
2-бутанол	нет	нет	2,922	0,17
1-пропанол	192,734	4,68	438,800	15,81
изобутанол	921,364	20,25	666,508	20,04
1-бутанол	9,627	0,22	29,763	1,06
изоамилол	3187,368	74,80	1972,486	62,49
1-пентанол	нет	нет	2,057	0,09
гексанол	1,896	0,045	8,514	0,40
Летучие кислоты	208,633	100%	6209,525	100%
уксусная	149,522	73,73	2177,331	37,73
пропионовая	39,307	16,86	3929,272	60,07
изомасляная	7,560	3,49	36,643	0,82
масляная	4,266	2,52	18,284	0,51
изовалериановая	5,106	2,31	34,033	0,57
валериановая	2,871	1,08	13,964	0,30
Суммарное количественное содержание сивушного масла и летучих кислот	4521,629 (меньше в 2 раза по сравнению с контролем)	100%	9341,978	100%

Как следует из представленных данных, при технологическом процессе, разработанным ЗАО НПК «Экология», отмечается изменение состава отдельных групп примесей в сивушном масле и, прежде всего, содержания 2 и 1-пропанола. Основная часть примесей данной технологии представлена в сивушном масле изоамилолом (74,80 %).

В контрольном образце имеется в небольшом количестве (0,05 %) 2-пропанол, количество же 1-пропанола в 4 раза превышает его показатель по сравнению с вариантом брожения под вакуумом. При сравнительном анализе состава летучих кислот отмечаются различия в контрольном и опытном вариантах. В составе летучих кислот опытного варианта преобладает уксусная, а в контрольном варианте – пропионовая.

Таким образом, эти результаты косвенно подтверждают, что имеет место изменение процессов метаболизма в дрожжевых клетках при их размножении и жизнедеятельности (брожении) в условиях вакуума.

- **Качество спирта ректификата из полученного дистиллята**

В табл. 5 приведены сравнительные физико-химические показатели спирта ректификата, получаемого по технологии прямой отгонки спирта и спирта «Альфа» по ГОСТ Р 51652-2000.

Таблица 5

Сравнительные физико-химические показатели спирта ректификата, получаемого по технологии прямой отгонки спирта

Показатель	Спирт ректификат	
	Альфа ГОСТ Р 51652-2000	По технологии прямой отгонки спирта
Массовая концентрация (в пересчете на безводный спирт) мг/дм ³ , не более		
альдегидов	2	0,3
сивушного масла 1-пропанол, 2-пропанол, изобутанол и изоамилол, 1-бутанол	6	0,4
изоамилола и изобутанола	2	0
Содержание метанола в пересчете на безводный спирт, об.%, не более	0,03	0,001
Массовая концентрация в безводном спирте эфиров мг/дм ³ , не более	10	0

- **Состав и характеристики сушеной послеспиртовой барды**

В процессе обработки ни на одной из стадий технологического процесса обрабатываемое сырье не подвергается воздействию температуры превышающей 85⁰С. А такие мягкие термические режимы, в свою очередь, обеспечивают минимум потерь аминокислот в послеспиртовой барде.

Результаты анализа сушеной послеспиртовой пшеничной барды, полученной в одном из испытаний, и ее аминокислотного состава (табл. 6 и 7) показали, что по своим кормовым свойствам она не уступает сушеной послеспиртовой барде из кукурузы (международный номер корма 5-28-2360).

Результаты анализа сушеной послеспиртовой пшеничной барды

Показатель	Результаты анализа сушеной барды		Документ, регламентирующий метод испытаний
	пшеничной	кукурузной (международный номер корма 5-28-236)	
<i>Массовая доля, %</i>			
<i>влаги</i>	7,9	9,0	ГОСТ 13496.3-92 п.2
<i>протеина</i>	30,22	27	ГОСТ 13496.4-93 п.2
<i>клетчатки</i>	5,11	9,1	ГОСТ 13496.2-91
<i>жира</i>	9,45	4,55	ГОСТ 13496.15-97
<i>зола</i>	6,23	-	ГОСТ 26226-95 п.1
<i>крахмала</i>	1,25	-	ГОСТ 26176-91
<i>сахара</i>	3,27	-	ГОСТ 26176-91
<i>кальция</i>	0,07	0,14	ГОСТ 26570-95 п.2
<i>фосфора</i>	1,05	0,66	ГОСТ 26657-97 п.2.2
Токсичность	не установлен.	не токс.	МУ от 14.05.69 г.
Витамины, тыс. МЕ / кг			
А	4,5	-	СТБ 1079-97
Д	отс.	-	Методич. рекоменд. Москва, 1994 г.
Е	18,8	-	
Витамины группы В, мг / кг			
В ₁	7,3	-	СТБ 1079-97
В ₂	34	-	СТБ 1079-97
В ₄	170	-	СТБ 1079-97
В ₅	72	-	СТБ 1079-97
Обменная энергия для свиней, МДж / кг	9,7	-	расчетным путем
для КРС, МДж / кг	8,3	-	
для птицы, ккал / кг	2280	-	

Таблица 7

Аминокислотный состав протеина сушеной пшеничной барды

Аминокислота	Содержание аминокислот протеина сушеной барды, г / кг	
	пшеничной	кукурузной (международный номер корма 5-28-236)
Лизин	9,87	7
Метионин	7,83	4,9
Изолейцин	16,3	13,8
Лейцин	25,2	22,1
Аргинин	14,1	9,6
Фенилаланин	16,3	14,7
Гистидин	7,83	6,4
Валин	12,7	14,8
Треонин	10,4	9,2
Степень перевариваемости протеина in vitro, %	91	-

- **Эффективность использования сухой послеспиртовой барды в качестве кормовой добавки при выращивании свиней**

С целью установления пригодности использования полученной сушеной барды в качестве кормовой добавки для сельскохозяйственных животных, на физиологическом скотном дворе Всероссийского научно-исследовательского института животноводства был проведен комплексный научно-хозяйственный опыт по откорму боровков породы крупная белая, составляющей 87% общего поголовья свиней у нас в стране. Опыт проводился на трех группах животных, содержащих по 5 голов свиней. Животные контрольной группы получали полнорационный комбикорм марки СК-5 в количестве, соответствующем детализированным нормам кормления молодняка свиней. В рационах 1-ой и 2-ой опытных групп соответственно 10% и 20% этого комбикорма заменялось сушеной бардой, полученной в качестве отхода переработки пшеницы на спирт по ТПОС.

Основные результаты данного опыта приведены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты научно-хозяйственного опыта в условиях физиологического двора ВИЖ по откорму свиней породы крупная белая

Показатель	Ед. изм.	Группы			1 опытн. к контр., %	2 опытн. к контр., %
		контр.	1 опытн.	2 опытн.		
Продолжительность опыта	сут	91	91	91	–	–
Средняя живая масса						
к началу опыта	кг	44,04	44,08	44,00	100,1	99,9
к концу опыта	кг	104,52	110,44	106,40	105,7	101,8
Прирост живой массы за время опыта	кг	60,48	66,36	62,40	109,7	103,2
Суточный прирост	г	665	729	686	109,7	103,2
Затраты комбикорма	кг	258	232,2	206,4	0,9	0,8
Затраты сушеной барды	кг	0	25,8	51,6	–	–
Масса						
парной туши	кг	72,23	76,47	74,47	106	103
охлажд. туши	кг	70,23	74,90	72,57	107	103
Масса						
сала	кг	25,57	24,83	23,70	97	93
мяса	кг	32,28	37,37	36,70	116	114
костей	кг	8,86	9,03	8,77	102	99
внутр. жира	кг	2,43	2,00	1,80	82	74
Отношение мякоти (мяса) к костям	-	3,64	4,14	4,18	114	115

Анализ результатов опыта показал, что включение в состав рационов сухой барды, полученной по технологии прямой отгонки спирта, положительно отразилось в первую очередь на динамике роста и суточных приростах откармливаемых свиней, которые оказались на 9,7 % больше во 2-ой опытной группе по сравнению с контрольной. При этом отношение мяса к костям увеличилось с 3,64 в контрольной группе до 4,28 и 4,18 в 1-ой и 2-ой опытных группах соответственно.

6. Выводы

1. Результатом проведенных исследований явилась разработанная сотрудниками компании ЗАО НПК Экология новая технология, основанная на использовании вакуума на стадии брожения, позволяющая осуществлять несколько процессов одновременно:
 - осахаривание осуществляется в процессе брожения;
 - отгонка водноспиртовых паров и CO₂ с последующей конденсацией и ректификацией полученного спирта-дистиллята;
 - исключение из состава оборудования бражной колонны на стадии брагоректификации, декантеров и выпарных установок - на стадии утилизации барды;
 - обезвоживание бражки в процессе брожения;
 - сохранение активной жизнеспособной дрожжевой культуры в послеспиртовой барде;
2. Новая технология обеспечивает высокую эффективность переработки сырья, сохраняя нормативный выход спирта из 1 тонны условного крахмала перерабатываемого сырья.
3. Процесс брожения под вакуумом изменяет состав примесей в дистилляте, полученном при перегонке. Отмечено заметное снижение или полное отсутствие ряда примесей, удаление которых весьма затруднено при процессе ректификации. Суммарное количество фракций сивушного масла и летучих кислот, полученных при брожении под вакуумом, в 2 раза меньше содержания аналогичных фракций в контроле.
4. Полученный на базе дистиллята спирт-ректификат имеет хорошие органолептические показатели.
5. Концентрация сухих веществ в послеспиртовой барде по новой технологии составляет 26-30%.
6. Получаемая по новой технологии послеспиртовая барда является ценной белковой витаминной добавкой, которая в высушенном виде включает не менее 32% протеина, содержащего полный сбалансированный набор незаменимых аминокислот.
7. Использование получаемой по данной технологии высушенной послеспиртовой барды в качестве кормовой добавки при выращивании свиней позволяет увеличить суточные привесы на 9,7% при одновременном улучшении качества получаемой продукции.
8. Сокращение общего выхода послеспиртовой барды с высокой концентрацией сухих веществ позволяет решить актуальную проблему экологии, последующей утилизации и упростить дальнейшую переработку вторичного продукта.

Таким образом, технология прямой отгонки спирта является новым этапом в развитии технологий спиртовой промышленности, решающим ряд весьма актуальных проблем отрасли - в первую очередь утилизацию и использование послеспиртовой барды; интенсификацию процесса брожения; сокращение производственных расходов.

Литература

1. *Красницкий В.М., Арсеньев Д.В., Ежков А.В., Ежков А.А., Кузмичев А.В.*, Технология комплексной безотходной переработки зерна на спирт и кормопродукты для сельскохозяйственных животных // Ликероводочное производство и виноделие.- 2001.- №11(23).- С. 4-5.
 2. *Арсеньев Д.В., Красницкий В.М., Кузмичев А.В., Ежков А.А., Ежков А.В., Пекарев В.Я.* Новые технологии для спиртовой отрасли и кормового производства // Производство спирта и ликероводочных изделий.- 2001.- №4.-С. 24-25.
- Двалитвили В.Г., Арсеньев Д.В., Ежков А.А., Кузмичев А.В.* Сухая барда в комбикормах для свиней // Зоотехния.- 2003.- №3.- С. 19-22.