

ANAEROBIC FERMENTATION AT EXTREME REGIMES

A. Sokolenko, A. Shevchenko, O. Stepanets, I. Vinnichenko

National University of Food Technologies

Key words:

*Anaerobic fermentation
Medium that contains
sugar
Ethyl alcohol
Carbon dioxide
Pressure
Solubility
Experiment*

Article history:

Received 15.07.2018
Received in revised form
01.08.2018
Accepted 16.08.2018

Corresponding author:

A. Sokolenko
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The paper presents the results of phenomenological research and experimental verification of their possibilities for expansion of ranges in the concentrations of synthesized alcohol at anaerobic processes of processing of sugar media.

Theoretical generalizations are made on the basis of the material balance in the form of the Gay-Lussac equation, from which it is possible to find the material relations between the quantities of fermented sugar and synthesized alcohol and carbon dioxide. Thermodynamic relations and Henry's law allowed to create a mathematical formalization when the pressure in the gas phase allows to estimate the results of fermentation and the amount and concentration of the synthesized alcohol in the solution. Among the factors limiting the last relative equation there are osmotic pressures of solutions of C_2H_5OH and CO_2 , however, carbon dioxide, with the saturation of the liquid phase with it additionally carries a physical resistance to mass transfer at the surface between the phase of the yeast cells and the liquid phase of the medium.

In order to assess the effect of the latter on the dynamics of fermentation and the final result in the accumulation of synthesized alcohol, an experimental verification was carried out, which excludes the presence of CO_2 at initial conditions with a critical alcohol concentration of about 12%. The concentration of sugar in the medium was designed for the possibility of additional synthesis of alcohol in a quantity of 2% vol. Yeast culture was put to the medium on the basis of dilution of its liquid phase. Experimental verification confirmed the increase of pressure in the gas phase to the calculated level and, accordingly, the hypothesis about the negative effects of dissolved CO_2 .

DOI: 10.24263/2225-2924-2018-24-4-17

АНАЕРОБНЕ БРОДІННЯ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ РЕЖИМАХ

А.І. Соколенко, О.Ю. Шевченко, О.І. Степанець, І. Вінніченко

Національний університет харчових технологій

У статті наведені результати феноменологічних досліджень і їх експериментальної перевірки щодо можливостей розширення діапазонів у концен-

траціях синтезованого спирту за анаеробних процесів зброджування цукровмісних середовищ.

Теоретичні узагальнення здійснені на основі матеріального балансу у формі рівняння Гей-Люссака, що дає змогу знайти матеріальні співвідношення між кількостями зброженого цукру та синтезованих спирту й діоксиду вуглецю. На основі термодинамічних співвідношень і закону Генрі створено математичну формалізацію, за якою тиск у газовій фазі надає можливість оцінити результати бродіння і кількість та концентрацію синтезованого спирту в розчині. До числа факторів, що лімітують останню, відносяться осмотичні тиски розчинів C_2H_5OH і CO_2 , однак діоксид вуглецю за умови насичення ним рідинної фази додатково чинить фізичний опір масопередачі на межі поділу фаз між дріжджовими клітинами і рідинною фазою середовища.

З метою оцінки впливу останнього на динаміку бродіння і кінцевий результат у накопиченнях синтезованого спирту реалізовано експериментальну перевірку, в якій виключається наявність CO_2 за початкових умов з критичною концентрацією спирту близько 12%об. Концентрація цукру в середовищі була розрахована з урахуванням можливості додаткового синтезу спирту в кількості 2%об. Дріжджова культура задавалася в середовище на основі розводки його рідинної фази. Експериментальна перевірка підтвердила підвищення тиску в газовій фазі до розрахункового рівня і, відповідно, гіпотезу про негативні впливи розчиненого CO_2 .

Ключові слова: анаеробне бродіння, цукровмісні середовища, етиловий спирт, діоксид вуглецю, тиск, розчинність, експеримент.

Постановка проблеми. Відомо, що процеси спиртового бродіння обмежуються накопиченням у культуральних середовищах продуктів їх життєдіяльності. Насамперед ці обмеження пов'язують з ендогенним синтезом етилового спирту [1—5] в концентраціях 8...10%об. і помітно менше існує посилення на негативні впливи розчиненого діоксиду вуглецю [6], стосовно якого граничні концентрації у більшості випадків не наводяться. Концентрації спирту на рівні 12%об. приводять до бактеріостатичних ефектів щодо дріжджових культур, а від 16% і більше досягаються летальні ефекти. У зв'язку з цим існують докритичні значення параметрів, за яких мікробіологічний синтез є можливим. До останніх відносяться температура середовищ і концентрація C_2H_5OH , проте більш повне узагальнення негативних впливів на динаміку бродіння стоується осмотичних тисків розчинів різних речовин [7].

Граничні накопичення спирту на рівні 8...10%об. відповідають природним можливостям дріжджів цукроміцетів і вказаний діапазон цілком влаштовує запити технологій зброджування пивного сусла. В технологіях виробництва шампанських вин за використання осмофільних дріжджів можливим є підвищення концентрації спирту до 12%. Однак при цьому головною вимогою є не концентрація спирту, а саме концентрація діоксиду вуглецю з показником 10 г/л. Бродіння відбувається за температури 6...10°C в подовженому часі. Останнє визначається вибором технологій і в класичній схемі термін бродіння продовжується 2—3 роки, тоді як зброджування в неперервних схемах завершується за 25...30 діб.

У технологіях виробництва пива бродіння потребує 15...28 діб. Наведені положення свідчать про те, що саме накопичення заданих концентрацій CO_2 за максимально досяжної глибини утилізації цукрів обмежують швидкість зброджування, у тому числі і за рахунок обмежених температур культуральних середовищ.

Відмінності технологій бродіння спиртової галузі визначаються їх головним завданням — максимальним накопиченням спирту. Останній показник пов'язаний з продуктивністю технологічного обладнання і енерговитратами на подальший процес перегонки. У зв'язку з цим до сфери промислових і наукових інтересів відноситься завдання виходу накопичень спирту за межі 12%. Однак пошуки в напрямках створення більш перспективних рас осмофільних дріжджів-цукроміцетів поки що не привели до успіху, а половинчастим рішенням на цьому шляху може бути обмежена докритична концентрація спирту в середовищі з відповідним обмеженням осмотичного тиску цієї складової. Половинчастим таке рішення слід вважати тому, що воно може забезпечити тільки подовження часу бродіння за рахунок вилучення з середовища $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ використанням спецтехнологій.

Феноменологічний науковий аналіз перебігу енергомасообмінних процесів зброджування цукровмісних середовищ дає змогу відмітити перелік доробок у формі висновків:

- трансформації середовищ пов'язані з перетворенням вхідних потенціалів хімічної енергії розчинів цукрів у потенціали хімічної енергії спирту й теплової енергію в класичному сприйнятті, стосовно яких визначені точні співвідношення;

- бродіння супроводжується утворенням потенціалу розчиненого CO_2 , параметри якого визначаються за законом Генрі, а вихід за його рамки приводить до утворення диспергованої газової фази. Це означає появу і наявність енергетичного потенціалу новоутвореної поверхні поділу фаз та потенціальної енергії набухлого газорідинного середовища;

- силові прояви, що відповідають закону Архімеда, приводять до виникнення кінетичної енергії вертикальних циркуляційних контурів, які підсилюються конвективним перемішуванням за взаємодії середовищ з поверхнями охолодження апаратів;

- потенціал розчиненого газу за наявності гідростатичного тиску приводить до виникнення концентраційного градієнта по CO_2 і до відповідного потенціалу останнього;

- потенціал стиснутої газової фази в надрідинному об'ємі впливає на показники потенціалів розчиненого CO_2 , силових проявів, що стосуються закону Архімеда, і концентраційних градієнтів;

- дисипативні ефекти супроводжуються зворотною трансформацією кінетичної енергії циркуляційних контурів у теплову енергію;

- циркуляційні контури в газорідинних середовищах забезпечують наявність у них локальних зон сатурації і десатурації, відповідно, на опускних ділянках у зв'язку зі збільшенням гідростатичних тисків і зменшенням температур і на висхідних ділянках у зв'язку зі зменшенням гідростатичного тиску;

- використання детермінованих змін тисків приводить до можливості створення режимів десатурації і сатурації в повному об'ємі середовища з обмеженням часу перебігу десатурації і подовженням часу сатурації;

- обмежувальним фактором у накопиченні спирту є його осмотичний тиск як складової розчину. Стабілізація його на докритичній концентрації означає докритичні осмотичні тиски. Докритична стабілізація означає технічну можливість видаляти спирт в процесі бродиння за рахунок:

- вакуумної перегонки;

- випаром спирту газовою фазою CO_2 із застосуванням циркуляційних контурів в умовах підвищення температури середовища до $40...50\text{ }^\circ\text{C}$;

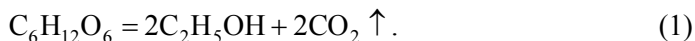
- докритична стабілізація концентрації й осмотичного тиску спирту дозволяє продовжує бродиння за межі 72 год. Це можливо за умови підвищення початкової концентрації цукру або за організації неперервного притоку розчину цукру. Обидва ці напрямки можуть застосовуватися у зв'язку з обмеженим осмотичним тиском розчину $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Сконденсований з газової фази випар $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ має зраховуватися в оцінку продуктивності бродильного апарата;

- випар з газовою фазою в підсиленому режимі здійснюється за рахунок біологічної теплоти бродиння, у тому числі і трансформованої тепловим насосом. У перспективі це обмежить енерговитрати на температурну стабілізацію середовища:

- випар складається із суми пари води і спирту, співвідношення яких визначає енергетичні витрати. В результаті очікується зменшення енерговитрат на перегонку;

- теплота конденсації має бути використана.

До числа факторів впливу відносяться цукри як живильні елементи, спирт і діоксид вуглецю як продукти їх мікробіологічних трансформацій, що відповідають закону Гей-Люссака:



Очевидно, що умова (1) відповідає закону збереження речовини, а тому маса розчинених глюкози, спирту і діоксиду вуглецю на етапі неповного насичення рідинної фази на CO_2 залишається стабілізованою. Разом з тим осмотичний тиск кожної із названих складових визначається залежністю:

$$\pi = \frac{mRT}{MV}, \text{ Па} \quad (2)$$

де m — маса розчиненої речовини, кг; R — універсальна газова стала, Дж/(кг·К); T — абсолютна температура середовища, К; M — молекулярна маса речовини; V — об'єм середовища, м^3 .

Нагадаємо, що молекулярні маси глюкози, спирту і діоксиду вуглецю становлять, відповідно, 180, 46 та 44 одиниць. Теоретично це означає, що осмотичний тиск при трансформації кожної одиниці глюкози збільшується у 4 рази. Так було б, якби весь діоксид вуглецю залишався в розчиненому стані. Однак останнє лімітується фізичною особливістю у формі закону Генрі, за яким вміст CO_2 в рідинній фазі обмежується його граничною розчинністю. Остання, як відомо, залежить від фізико-хімічних властивостей газової і

рідинної фаз і тиску в системі. Перехід через граничну розчинність означає початок утворення диспергованої газової фази і виділення її з середовища. Однак в умовах герметичного бродильного апарата матеріальний баланс за умовою (1) продовжує виконуватись і за наявності рідинної і газової фаз в його об'ємі за зміною тиску в останній можливо визначати динаміку бродіння.

Очевидно, що останнє положення стосується технологій вторинного зброджування вин в акратофорах або в герметизованих пляшках, тоді як зниження тисків у ЦКТ пивоварної галузі умову балансу порушує зі створенням в ньому потужного енергетичного імпульсу з різким зростанням диспергованої газової фази. Однак при цьому не вирішується перехід у режим ненасичення рідинної фази на CO_2 . Вона продовжує залишатися насиченою і навіть пере-насиченою в певному проміжку часу у зв'язку з інерційними властивостями перехідних процесів. Проте ці особливості технологій бродіння пивного суслу не можуть вважатися негативними, оскільки середовище продовжує залишатися в заданому граничному стані насичення. Саме ця обставина є однією з причин подовження термінів бродіння спиртової галузі. Це важливий недолік, позбавитись якого можливо за рахунок швидкоплинного збільшення тиску в системі. Наведений аналіз особливостей технологій зброджування цукровмісних середовищ приводить до висновку про доцільність одержання інформації щодо впливу станів насичення їх на CO_2 та перебіг процесів масообміну.

Таке положення не претендує на наукову і технічну новизну [8], оскільки за межами загальної уваги залишаються опори масопередачі між мікробіологічними клітинами і середовищем. Звертаємо увагу на те, що рідинна фаза обов'язково досягає стану насичення на CO_2 . Саме це створює другий фактор впливу діоксиду вуглецю у порівнянні з його осмотичним тиском. Останнє можливо вважати гіпотезою, яка потребує експериментальної перевірки.

Мета дослідження пов'язана з перевіркою гіпотези щодо можливостей виведення зброджуваних середовищ за межі критичних режимів і продовження процесу бродіння в умовах концентрації етилового спирту, більших за 12%об.

Матеріали і методи. На основі матеріального балансу за рівнянням (1) з використанням відповідних термодинамічних залежностей визначаються взаємозв'язки між тисками в газовій фазі і концентраціями спирту в рідинній фазі. Загальний об'єм модельного бродильного апарата складав 1020 мл, об'єм рідинної фази налічував 500 мл, а газова фаза — 520 мл. Початкова концентрація спирту складала 12%, а дріжджова розводка виготовлялася на основі рідинної фази середовища. Модельний апарат устатковано манометром з можливістю герметизації. Динаміка зміни тиску CO_2 відслідковувалася візуально, а його початкове значення дорівнювало нулю.

Викладення основних результатів дослідження. Синтез діоксиду вуглецю супроводжувався двома етапами. На першому відбувалося насичення середовища без зміни загального тиску в системі, а на другому етапі мало місце створення диспергованої газової фази, яка поступово переходила в надрідинний об'єм.

Сумарна маса CO_2 на другому етапі визначається залежністю:

$$m_{\text{сум}} = m_{\text{CO}_2} + m'_{\text{CO}_2} = \frac{PV_r}{RT} + kP_n V_p, \quad (3)$$

де m_{CO_2} і m'_{CO_2} — відповідно, маси CO_2 в газовій та рідинній фазах, кг; P — тиск у газовій фазі, Па; $V_{\text{г}}$ — об'єм газової фази, м^3 ; R — універсальна газова стала, Дж/(кг·К); T — абсолютна температура середовища, К; k — константа Генрі, кг/($\text{м}^3 \cdot \text{Па}$); $P_{\text{п}}$ — парціальний тиск CO_2 , Па; $V_{\text{р}}$ — об'єм рідинної фази, м^3 .

Константа Генрі відображує фізико-хімічні параметри рідинної і газової фаз і входить у рівняння, що відповідає закону Генрі:

$$c_{\text{н}} = kP_{\text{п}}, \quad (4)$$

де $c_{\text{н}}$ — насичення рідинної фази на CO_2 , що відповідає парціальному тиску $P_{\text{п}}$, кг/ м^3 .

За нехтування впливом гідростатичного тиску і з урахуванням однорідності газової фази приймаємо $P = P_{\text{п}}$. Тоді:

$$m_{\text{сум}} = P \left(\frac{V_{\text{г}}}{RT} + kV_{\text{р}} \right), \quad (5)$$

або звідси випливає, що саме значення тиску в газовій фазі відображує зміни маси синтезованого CO_2 у формі:

$$P = \frac{m_{\text{сум}}}{\frac{V_{\text{г}}}{RT} + kV_{\text{р}}}. \quad (6)$$

За наявності даних щодо тиску виконується перерахунок на масу синтезованого спирту:

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = m_{\text{сум}} \frac{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{M_{\text{CO}_2}}, \quad (7)$$

де $M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ і M_{CO_2} — відповідно, молекулярні маси спирту і діоксиду вуглецю.

Оскільки метою дослідження було додаткове накопичення 2%об. етилового спирту в кількості 10 мл (8 г), то кількість доданого цукру становила:

$$m_{\text{цук}} = m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \frac{180}{2 \cdot 46} = 15,7 \text{ г}. \quad (8)$$

На основі формул (5) і (7) записуємо:

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = P \left(\frac{V_{\text{г}}}{RT} + kV_{\text{р}} \right) \frac{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{M_{\text{CO}_2}}. \quad (9)$$

Результати теоретичних розрахунків з визначенням концентрації спирту в рідинній фазі узагальнені графічною залежністю на рисунку для випадків з $V_{\text{г}} = 0,5$ і $0,1$ л. Аналітична інтерпретація залежностей $c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(P)$ має форму для випадку з $V_{\text{г}} = 0,5$ л:

$$c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2,883P + 12,8, \text{ \%об.}$$

і для випадку з $V_r = 0,1$ л:

$$c_{C_2H_5OH} = 1,7875P + 12,47, \text{ \%об.}$$

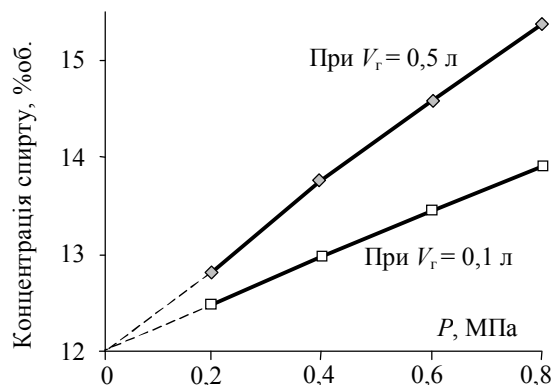


Рис. Графік залежності між концентрацією спирту в середовищі і тиском у газовій фазі

Графічні й аналітичні залежності вказують на суттєвий вплив об'єму газової фази як частки загального об'єму, збільшення якого обмежує в ній тиски за інших рівних умов.

Вибір співвідношень об'ємів газової і рідинної фаз не був спрямований на геометричне моделювання промислових апаратів, а стосувався можливості перевірки запропонованої математичної формалізації. Окрім того, порівняння двох випадків приводить до логічного висновку: обмеження об'єму газової фази супроводжується зростанням тиску в системі.

У досліді за вказаних умов максимальний тиск газової фази склав 0,42 МПа, що відповідає концентрації спирту в рідинній фазі $c_{C_2H_5OH} = 14,01\%$ об. Зіставлення даних з випадком, коли $V_r = 0,1$ л показує значно швидше наростання тиску в системі, у тому числі і за абсолютними значеннями. Це означає одночасно збільшення осмотичного тиску в середовищі за складовою CO_2 і зростання опору масопередачі в умовах його ендогенного синтезу. Останній висновок трансформується в рекомендацію щодо доцільності обмеження тисків у газових фазах бродильних апаратів. Граничне значення такого обмеження скоріше за все стосується атмосферного тиску, однак у промисловому апараті до нього додається гідростатичний тиск.

Очевидно, що такі рекомендації не можуть стосуватися організації процесів бродіння пивного суслу і вторинного бродіння у виробництві шампанських вин, в яких відповідні накопичення і концентрації CO_2 досягаються саме за рахунок відповідних тисків. Однак при цьому подовжені терміни процесів зброджування середовищ є їх реакцією на зростаючу концентрацію розчиненого діоксиду вуглецю поруч з іншими факторами впливу.

Процеси спиртового анаеробного бродіння зорієнтовані на інший результат, який формулюється як максимальне накопичення C_2H_5OH без практич-

ного інтересу щодо CO₂. Оскільки ці дві складові нероздільні в ендogenous синтезі, то наявність CO₂ в середовищі неминуча, хоча вона й обмежується відповідно до закону Генрі.

Висновки

Ендogenous процеси анаеробного зброджування цукровмісних середовищ завершуються досягненням критичних станів за показниками концентрацій спирту і діоксиду вуглецю на помітно різних рівнях. Негативні прояви впливів C₂H₅OH пов'язані з його осмотичними тисками в середовищах за концентрацій 8...10%об., тоді як впливи діоксиду вуглецю, що насичує рідинну фазу в режимі самогенерування, мають подвійну природу. По-перше, це стосується фізичного явища розчинності CO₂ і, по-друге, — осмотичного тиску.

Прояви сукупності вказаних факторів у технологічних процесах мають паралельний характер і виключення двох з них за рахунок початкових умов дали змогу розширити діапазон докритичного режиму бродиння з підвищенням концентрації спирту до 14%об. Збільшення об'єму надрідинної газової фази обмежує за інших рівних умов загальний тиск у системі, розчинність CO₂ і його складову осмотичного тиску.

Необхідність підвищення концентрації CO₂ до 5...6 г/л у збродженому пиві і до 10 г/л у вторинному бродинні у виробництві шампанського обмежують динаміку бродиння з подовженням їх термінів до 15...30 діб.

Десатурація зброджуваних середовищ спиртової промисловості повинна оцінюватися перспективним напрямком удосконалення цієї частини технології.

Література

1. Технологія спирту. Маринченко В.О. та ін. / Під ред. проф. В.О. Маринченка. Вінниця : «Поділля-2000», 2003. — 496 с.
2. Інтенсифікація процесів анаеробного бродиння та утилізація біологічної теплоти / Соколенко А.І. та ін. // Наукові праці Національного університету харчових технологій. 2018. — Т. 24, № 3. — С. 141—151.
3. Особливості трансформацій матеріальних і енергетичних потоків у бродильних середовищах / Шевченко О.Ю. та ін. // Наукові праці Національного університету харчових технологій. 2017. — Т. 23, № 3. — С. 107—115.
4. Енергоматеріальні трансформації в бродильних технологіях / Шевченко О.Ю. та ін. // Наукові праці Національного університету харчових технологій. 2017. — Т. 23, № 4. — С. 89—98.
5. Динаміка перехідних процесів у системах анаеробного бродиння / Шевченко О.Ю. // Наукові праці Національного університету харчових технологій. 2017. — Т. 23, № 6. — С. 68—76.
6. Шиян П.Л. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика: монографія / П.Л. Шиян, В.В. Сосницький, С.Т. Олійничук. Київ : ВД Асканія, 2009. — 424 с.
7. Динамічні параметри процесів анаеробного бродиння / Соколенко А.І. та ін. // Наукові праці Національного університету харчових технологій. — 2018. — Т. 24, № 2. — С. 131—138.
8. Кунце В. Технология солода и пива. Санкт-Петербург : Профессия, 2001. — 912 с.