

**Тақырып: Өсімдік шикізатының нейтралданған күкіртті қышқылды гидролизаттарын биохимиялық қайта өңдеу.
Этил спиртіні алу.**

Жоспар:

- Спирттік ашу продуценттері және олардың физиологиясы
- Этил спиртіні алу технологиясы



- Этил спиртіні гидролиздік ашытқыдан (сусло) алу.
- **Сусло** – өсімдік шикізатының судағы экстракты, оны одан ары қарай ашытып спирт алуға қолданады.



- Гидролиздік этил спиртіні алу - ашытқылардың түрлі штамдарының қатысуымен гидролиздік ашытқының (суслоның) құрамындағы **гексозалық моносахаридтердің** ашу процесіне және алынған өнімді **5 колоннадан тұратын ректификациялық қондырғыда** тазартуға негізделген

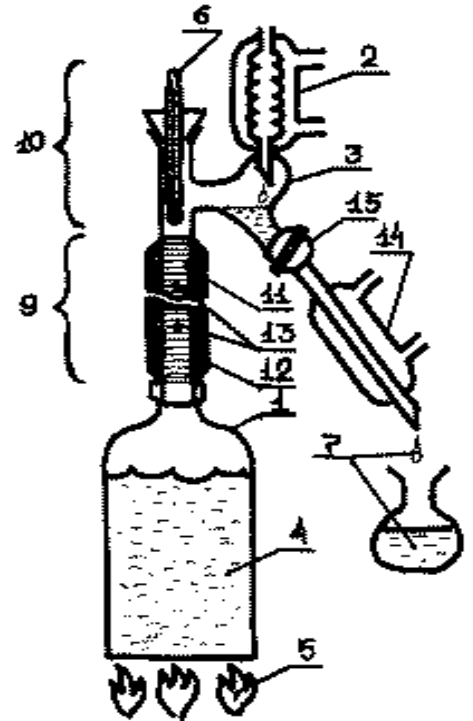
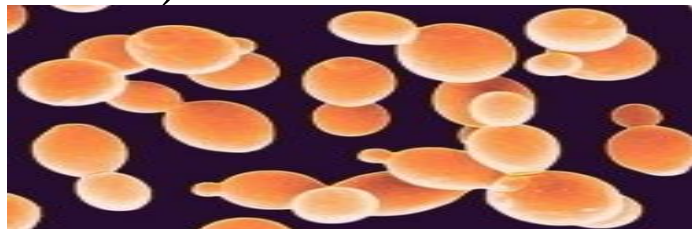
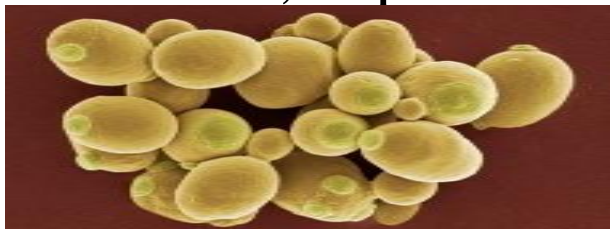


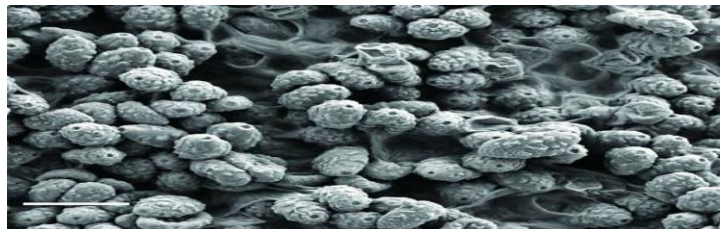
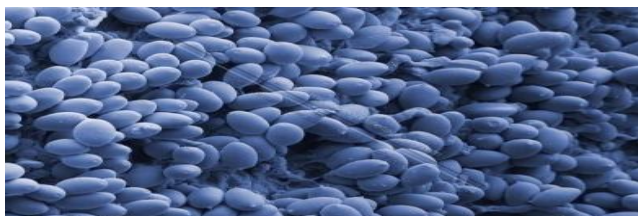
Рис. 6

Спирттік ашу продуценттері және олардың физиологиясы

- Спирт түзуші продуценттер - аскомицеттер (**Ascomycetes**) класына жататын ашытқылар.
- Гидролиздік – спирт өндірісінде ашытқылардың спирт түзгіш штамдары:
- ✓ **Saccharomyces** (*S.vini*, *S. vini* var. *cartilagenosus*, *S.cerevisiae*, *S.paradoxus*, *S.casei*)



- ✓ **Schizosaccharomyces** (*Schiz. pombe*, *Schiz. species* т.б.)



- **Шизосахаромицеттер** спирт өндіруде монокультура немесе сахаромицестермен аралас культура ретінде қолданады.
- Гидролиздік суслоны ашытуда шизосахаромицеттер – сахаромицеттерге қарағанда ашыту және спирт түзу қасиеті жоғары.

➤ **Өндірістік шизосахаромицеттер:**

КС-1 (Кан зауыды),

ВС-1 (Волгоград зауыды),

ХорС-1 (Хорск зауыды),

Кос-1 (Косьвинс зауыды),

ОН-С-1-94 (Архангельск зауыд) т.б.

Бұл штамдар өзара ырықтығы жағынан ерекшелінеді.

Архангельск зауыдының штамы - **Schizocaccharomyces species ОН-С-1-94** ырықтығы басқаларға қарағанда жоғары болып табылады.

100 кг шикізаттан (гидролизаттан) - 55 - 61,7 л спирт өндіреді.

➤ **Техникалық қасиеттері:**

✓ ағаш гидролизаты немесе мелассада дақылданады,

✓ t - 32-36°C; рН 3,9-5,0;

✓ глюкозаның ашу уақыты 8-10 сағат.

- **Schizosaccharomyces** штамдарының кемшілігі - ашытқының биомассасын сақтауда тұрақсыздық танытады.
- ✓ Нейтрализованған ағаштың гидролизаттардында өте баяу көбейеді,
- ✓ қор заты – **гликогенді** жинақтамайды және **витаминдерді** (биотин, инозит, никотин қышқылы т.б.) синтездемейді, сондықтан штамдар конверсияға тұрақсыздық танытады (*зауыдтың жұмысы тоқтаған немесе ремонттық жұмыстар жасалғанда олардың штамдары өз тіршілігін жояды*).
- Штамдардың ашыту жылдамдығы қанттардың табиғаты мен концентрациясынан тәуелді.

Глюкоза, фруктоза > **манноза** > **галактоза**

- Ашу процесінің қарқыны қанттардың концентрациясынан тәуелділігі:
- ✓ Гидролиздік сусло құрамында **1,5 - 4%** қант болған жағдайда ашу процесі қарқынды,
- ✓ қант мөлшері **1%** -дан төмен болса қатты тежеледі,
- ✓ қант мөлшері **10- 15%** жоғарыласа ашытқылардағы зат алмасу процесі бұзылады.

- Спирттің жоғарғы концентрациясы ферменттрдің катализдік әсерін төмендетеді.

- Спирт түзүші ашытқылардың негізгі штамдарымен қатар өндірістік микрофлора құрамына **ашытқы - қоспалар** кіреді.
Қоспа ретінде **сахаромицеттер** және басқа да **спора түзүші ашытқылар** кіреді.
- Гидролиздік – ашытқы өндірісінде басқа да ашытқы тәрізді **саңырауқұлақтар** (микодерма, трихоспорон), сондай-ақ, сүт қышқылды, сірке қышқылды, май қышқылды ашу процестерін қоздыратын бактериялар қосылады.

Спирт өндірісінде бактериялық инфекцияларды болдырмау әдістері

1

- ашытқы суспензиясын **pH 3,5** дейін қышқылдандырып, **1-2 сағ.** дейін ұстау

2

- кестеге сәйкес құрал-жабдықтар мен құбырларды жуу және **ыстық бумен 110-140°C температурада 1 сағат** бойы залалсыздандыру

3

- құрал-жабдықтар мен құбырларды, бөлмелерді **натрий гипохлоридімен**, хлорлы әкпен т.б. дезинфекция жүргізіледі

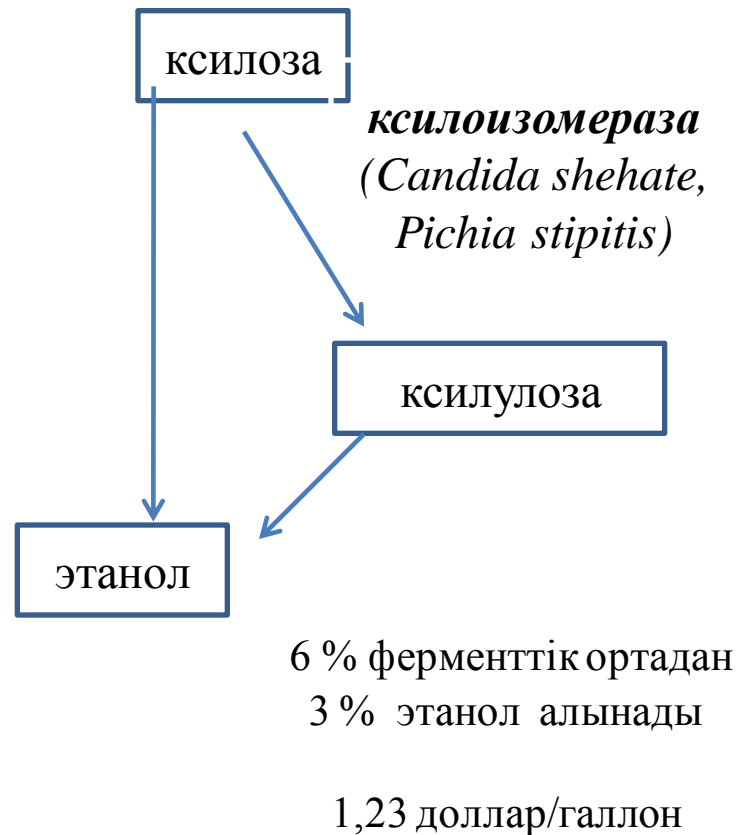
• Пентозаларды спиртке дейін ашытатын микроорганизмдер

➤ Ксилозаны ашытатын микроорганизмдер:

- ✓ *Clostridium thermo-saccharolyticum*,
- ✓ *Schizosaccharomyces pombe*,
- ✓ *Kluyveromyces lactis*,
- ✓ *Pachysolen tannophiles*,
- ✓ *Thermobacteroides saccharolyticum* т.б.

➤ *Zymomonas mobilis*

- ✓ ортада спирттің концентрациясы жоғары (12,6%) ортада ырықтығын жоғалтпайды,
- ✓ клеткаларды **иммобилизациялауға** қолданылады.



- Этанолды алудың арзан жолдарын іздестіру мақсатында **целлюлозаны тұра ферментациялау** жолы зерттелуде.
- Ағашты конверсиялауда оны алдын ала **делигнофикациялау** одан кейін **целлюлозаны ферментациялау** нәтижесінде спирт өндіру нұсқасы қарастырылуда.

Этил спирін алу технологиясы

1

- шикізатты дайындау (ылғалдылығы 17% дейін б/к)

2

- шикізатты (дән) суда қайнату

3

- суыту және қанттандыру

4

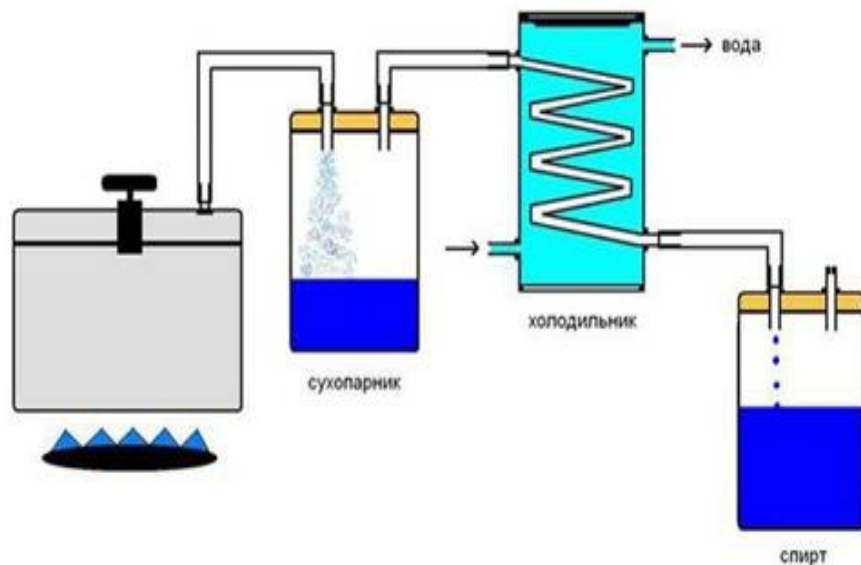
- ашыту

5

- спиртті айдау

6

- ректификация



➤ Шикізат ретінде арпа, қара бидай, сұлы т.б. дақылдардың дәндері қолданылады.

➤ Борсыған және зеңделген дәндер қолданылмайды.

➤ Қайнатылатын шикізаттардың мөлшері қатан регламенттелмеген.

➤ Шикізаттың **ылғалдылығы 17% дейін болу керек** және қатты ластанбаған болуы тиіс.

➤ Дәндерді топырақтардан, шаңнан, ұсақ тастардан, жабайы өсімдіктердің дәндерінен және басқа да қоқыстардан тазартады. Осыдан кейін шикізатты **ауалық - елегіш сеператордан** өткізеді.

➤ Ұсақ металл қоспалар кетіп қалса оларды **магниттік сеператорлармен** тазартады.



➤ Шикізатты (дәндерді) қайнату клеткалардың қабықшаларын бұзу мақсатында жүргізіледі.

➤ Осының нәтижесінде *крахмал бөлініп, еритін формаға ауысады*. Осындай күйде крахмалдың ферменттермен қанттануы жеңіл жүреді.

➤ *Дәндер ыстық бумен 500 кПа қысыммен өңделеді*. Қайнатылатын аппараттан езілген масса сыртқа шыққанда, қысымның төмендеуінен бу түзіледі (клеткалардағы су есебінен). Осының салдарынан клеткалар көлемдері ұлғайып, қабықтары жыртылып, біркелкі массаға айналады.

➤ Крахмалы бар шикізатты езу 3 әдістің (*мерзімді, жартылай үздіксіз, үздіксіз*) біреуімен жүргізіледі.

➤ Осылардың ішінде үздіксіз әдіс кең таралған.

➤ Қайнату температурасы **172°C**, қайнату уақыты **4 минутты** құрайды. (Сапалы нәтиже алу үшін шикізатты алдынала ұнтақтау тиімді).

➤ Езіп қайнату процесінің сатылары:

- ✓ дән мен су мөлшері (1 кг/3 литр) қатаң сақталуы керек;
- ✓ массаны қайнау температурасына дейін қыздыру;
- ✓ белгілі бір температурада массаны ұстау.

Осыдан кейін массаны (75°C) қыздырып, насоспен қондырғыға жібереді. Қондырғыда ботқа массасы 100°C лезде қыздырылады. Осыдан кейін қыздырылған массаны қайнатуға арналған аппаратқа ауыстырылады.



Қанттандыру процесі

- Қанттану процесінде суытылған массаға **уыд сүтін** (солодовое молоко) қосып, крахмалды ыдыратады.
- Химиялық ырықты әсерден кейін **ашытуға жарамды өнім** алынады, осының нәтижесінде құрамында - **қышқылдығы 0,3 град, 18 % құрғақ қанты бар сусло** алынады.

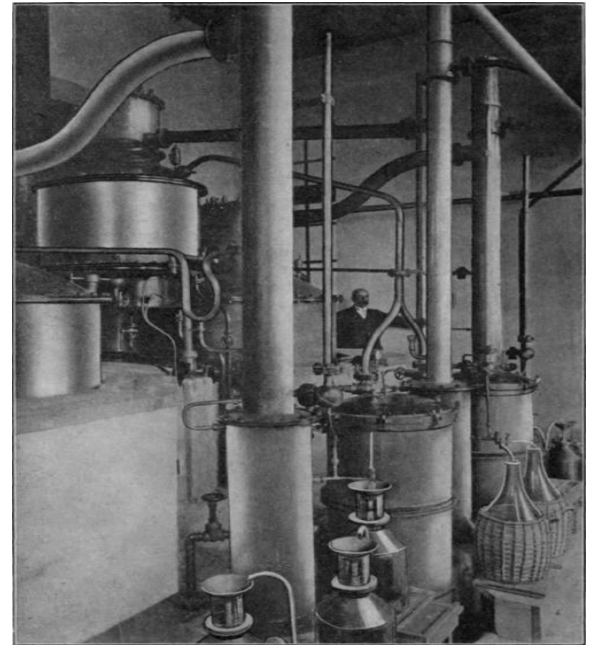
Алынған масса йодқа сынама жасағанда, сусло түсі өзгеріссіз қалу керек.

-
- Суслоның ашуы құрамына ашытқыларды қосудан басталады. **Мальтоза** глюкозаға дейін ыдырайды, соңғысы **спиртке және CO₂ дейін ашиды.**
- Сонымен қатар екінші реттік ашу өнімдері (эфир қышқылдары т.б.) түзіледі. Бұл процесс жабық ашыту қондырғысында өту қажет, бұл спирт шығынын және CO₂ өндірістік цехқа таралуын болдырмайды.

- ❖ Спирт буы мен көміртегі диоксиді ашыту қондырғысынан арнайы бөлімдерге өтіп, спирттің су мен көміртегі диоксиден тазартылуы жүзеге асырылады.
- ❖ **Алынған өнім** құрамында **этил спиртінің мөлшері 9,5%-ға дейін болу керек.**
- ❖ Осыдан кейін алынған ашыған өнімнен спиртті айдау және ректификациялау жүргізіледі. Ашыған өнімнен (бражка) спирттің бөлінуі түрлі температурада қайнау нәтижесінде орын алады.
- ❖ Айдау механизмі: спирт пен су түрлі (су - 100 градуста, **спирт - 78°C**). температурада қайнайды. Бөлінген бу конденсацияланып бөлек бөлімге жинақталады. Спиртті қоспалардан тазарту ректификациялық қондырғыда жүргізеді.
- ❖ Ашыған өнімді 90°C –дейін қыздырғанда , бу колонналар арқылы конденсаторға көтеріліп, толық суытылады. Осының нәтижесінде тазартылған **50-55 %** спирт арнайы колоннаға жинақталады.

Спирттік ашу технологиясы

- Бүгінгі таңда этил спиртін өндірудегі гидролиздік өндірісте **үздіксіз ашыту әдісі** қолданылады, яғни биореакторларда ашытуға қолданылған ашытқылар сеператорлық сүзгіден өткізіліп, келесі биореакторға беріліп, қайта ашыту процесіне қолданылады.
- Ашыту процесі жүретін биореакторға сусло мен ашытқы штамдары салынады.
 - Ашытудың технологиялық режимі:
 - $t=32-34^{\circ}\text{C}$,
 - $\text{pH } 3,8-4,2$,
 - ашу уақыты 5-7 сағат.



- Ашыған өнім бастапқы биореактордан соңғы биореакторға өтеді. Ашу процесі кезінде көмір қышқыл газы бөлінеді және ол ашытқылардың беткі қабатына көпіршітеніп жинақталады, газ көпіршіктері биореакторлардың жоғарғы қабатына көтеріледі, көпіршіктермен бірге көтерілген ашытқы клеткалары олардың жарылуы кезінде биореактордың төменгі қабатына түседі.
- Ашытқылардың біразы тұнбаға түсіп, тіршілігін жояды, оларды арнайы сыртқа шығаратын клапандармен канализацияға ағызады. Алынған спирттік өнімді (бражка) сеперациялық сүзгіден өткізіп, ашытқылардан тазартады.
- Ашытқылар ашытқы генераторға жіберіледі, ол арада сусломен араластырылып, қайта ашыту процесі жүреді.
- Спирттік бражка сеперациядан кейін ашыту колоннасына спирт конденсатын алу үшін жіберіледі.

Спирттік бражка құрамы



қосалқы өнімдер:

- ✓ глицерин,
- ✓ янтарь қышқылы,
- ✓ сірке қышқылы,
- ✓ сірке альдегиді,
- ✓ сивуш майлары,
- ✓ органикалық қышқылдар,
- ✓ фурфурилды спирті



Этил
спирті



гидролиздік суслодағы:

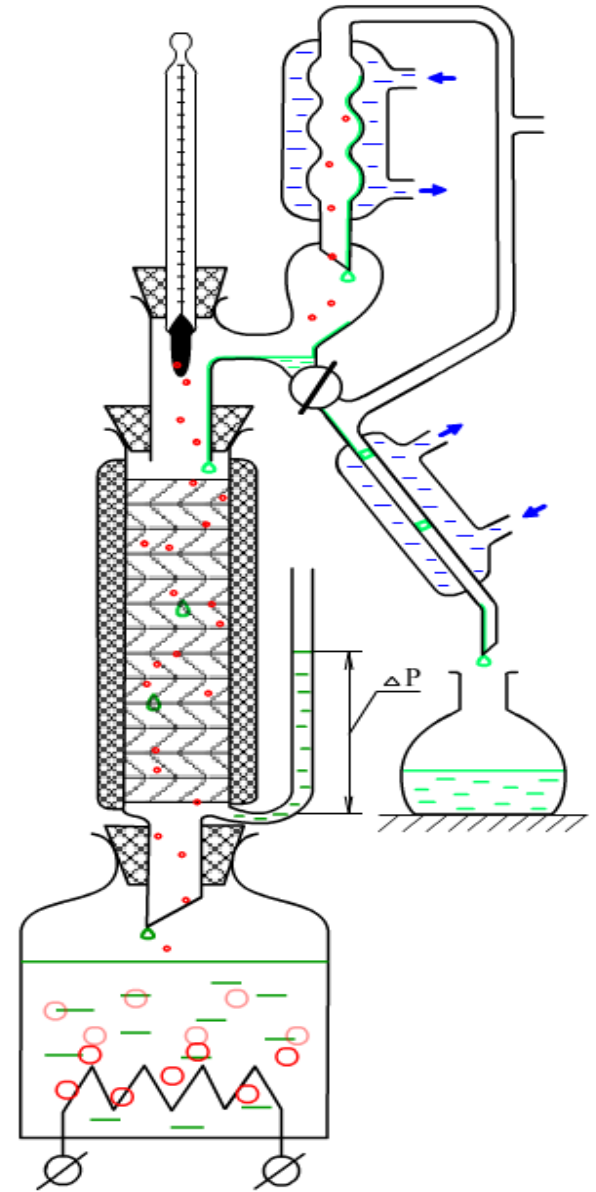
- ✓ метанол,
- ✓ фурфурол,
- ✓ терпенді көмірсулар,
- ✓ ацетон,
- ✓ акролеин,
- ✓ сірке қышқылы
- ✓ май қышқылы,
- ✓ лигнофуранды заттар

- **Ректификация процесі**
- Гидролиздік өндірісте **бражкадан** спиртті айдау үшін үздіксіз жұмыс жасайтын колонналар мен төрт колонналы ректификациялық қондырғылар қолданылады.
- Спирттік бражка жинақтаушы бөлімнен колоннадағы ортаңғы бөлімде орналасқан тарелкаға біртіндеп беріледі және қыздыру жүзеге асырылады. Колоннаның төменгі бөлімінде қыздыруға арналған **дефлегматор** орналасады.



- **Ашытқы колонна** 27-28 қалпақты тарелкалардан тұрады. Олардың 22-23 тарелкасы төменгі бөлімінде орналасады. Колоннаның диаметрі 2 м, биіктігі 12-18 м.
- Құрамында спирт бар бу колоннаның жоғарғы бөліміне көтеріледі. Онда дефлегматордағы тоңазытқыш бөліміне жеткенде оның негізгі бөлімі конденсатқа айналады.
- Бұл спирт конденсатының құрамында **15-30% спирт** болады, оны арнайы құбырлар арқылы бөліп алып, келесі ректификацияға жібереді.
- Ал қалған конденсат бөлігі ашытқы айдайтын колоннаның үстіңгі тарелкасына беріледі. Бұл бөлігін **флегма** деп атайды, флегма колоннаның төменгі бөлігіне тарелкаларды бойлай төгіледі. **Флегма саны 1,2-1,7 тең.**

- Бражканы қайнатқанда оның құрамындағы CO_2 колоннаның жоғарғы бөліміне көтеріліп дефлегматор арқылы өтеді.
-
- Спирттің біраз бөлігі осы газбен бірге жоғары көтеріледі, спиртті ұстап қалу үшін тоңазытқыш орнатылған дефлегматорлар қолданылады. CO_2 атмосфераға арнайы клапандар арқылы атмосфераға тасталады, ал бражка колоннадағы 22 тарелкаларды бойлай төменгі бөлімге ағады.



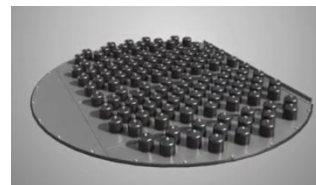
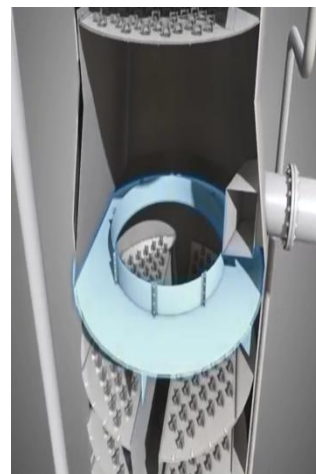
- Спирттер мен ұшқыш заттардан босаған бражка **барда** деп аталады.
- **Барда құрамындағы спирттің шектік мөлшері 0,01-0,02%.**
- Барда гидрозатвор арқылы жинақтағыш бөлімге түседі.
- Бражканы қайнатқанда **гипс** бөліп, тарелкалардың гипстенуі орын алады. Сондықтан брага айдайтын колоннаны ауық ауық тазартып тұрады.



➤ Ашытқы калоннасында алынған құрамында 15-30% спирттік конденсат эпюрациялық колоннадағы ортаңғы бөлімінде орналасқан негізгі тарелкаға жіберіледі.

➤ **Эпюрациялық колонна** 40 тарелкадан тұрады, олардың 25-і колоннаның төменгі бөлімінде орналасқан. Осыдан кейін каллоннаға ысық бу беріліп, қыздыру басталады.

➤ Эпюрациянды колоннаның жоғарғы бөлігінде орналасқан тарелкаға дефлегматордан ыстық су беріледі, (спирттік конденсат көлемінің 16% құрайды) бұл спирттің бу арқылы шығынын азайтады, әрі спирттік өнімнен эфирлер мен альдегидтердер жақсы тазартылу үшін қажет.



- Эпюрациялық колоннадан алынған негізгі ұшқыш қоспалар құрамындағы **74-77% спирт** бөліп алу үшін **эфирлі колонна** қажет.
- **Эфирлі колонна** 30 қалпақты тарелкалардан тұрады (15 төменгі бөлімінде) $d=1,25; 1,5$ және $1,6$ м, биіктігі 8 -16 м.
- Қыздыру ыстық бумен жүргізіледі. Эфир мен альдегидтердің буы дефлегматорға көтеріледі. Құрамында **65-90% спирті** бар конденсаттың бір бөлігі **флегма** түрінде эфирлі колоннаға оралады. Эфирлі-альдегидті фракцияның бір бөлігі жағуға жіберіледі, ал екінші бөлігі колоннаның жинақтаушы бөліміне қайта оралады, оның құрамында **45-69 % спирт** болады.
- Эпюрациялық колоннаның жинақтаушы бөліміндегі ұшқыш қоспалардан бөліп алынған спирттің судағы ерітіндісі құрамында **9 - 12,3% спирт** болады, бұл спирт **спирттік колоннадағы** негізгі тарелкаға жіберіледі.

- **Спирттік колонна** 66 қалпақты тарелкадан тұрады, спирттік конденсатты қатайтады.
- ✓ Спирттік колонна $d - 1,6-3,2$ м, биіктігі 10-19 м.
- ✓ Қыздыру ыстық бумен жүргізіледі.
- ✓ Спирт буы 20-22 тарелканы бойлай көтеріліп, судан босайды.
- ✓ Колоннаның жоғарғы бөлігіндегі тарелкаларда спирт концентрациясы **94-95%** құрайды.
- ✓ Этил спиртімен қатар жоғарғы тарелкада басқа да ұшқыш заттар (эфирлер, альдегидтер, метанол) жинақталады. Осы қоспалардан спиртті тазарту үшін ректификациялық колоннадағы спиртті қатайту зонасының ортаңғы бөліміне (**№53 тарелкаға**) **4 %-натрий гидроксидінің судағы ерітіндісі** жіберіледі.
- ✓ Спиртті **№ 64-65** тарелкалардан жинақталады.



- **Сивуш майын** колоннадағы төменгі бөлімнен
- № 5-7 тарелкалардан (негізгі тарелканың төменгі жағында орналасқан) жинақтайды, мұнда спирт концентрациясы **45-55%** құрайды.
- Сивуш майының фракциясы конденсатордан өтіп декантаторға жинақталады.
- Декантатрода сивуш майы сумен жуылады, бұл оның құрамындағы спирт шығымын азайту үшін жасалады, осыдан соң сивуш майы жағуға жіберіледі.
- Ал сивуш майын жуған су спирттік колоннаға қайта оралады.
- Спирттік колоннадағы жинақтаушы бөлімнен лютер алынады.
- **Лютер** құрамында **0,02%** дейін спирт болады.

- Спирттік колоннаның жоғарғы бөлігіндегі тарелкалардан жинақталған тазартылған концентрлі спирт **метанолды колоннаға** (негізгі тарелка №30) жіберіледі,
- бұл колоннада спирт метанол мен төмен температурада қайнайтын қоспалардан тазартылады.
- Метанолды колонна 70 тарелкадан тұрады, олардың 28-30 колоннаның төменгі бөлімінде орналасқан.
- Метанолдан тазартылған этил спирті гидрозатвор және тоңазытқыш арқылы өтіп дайын өнімді жинақтаушы бөлімге өтеді.
- Метанолды эфирлі - альдегидті фракцияны бөліп алып жағуға жібереді. Бұл фракция құрамында 4-8% этанол болады.

Кесте. Техникалық спиртті алуда қолданылатын бес колонналы қондырғының температуралық режимі

Колонна атауы	Температура, оС			бу шығыны, %
	жоғарғы тарелка	ортаңғы негізгі тарелка	төменгі бөлім	
Ашыту (бражная)	86-87	98-100	102-105	76
Эпюрациялық	76-78	86-88	94-96	3
Эфирлі	64-66	78-80	80-84	2
Спирттік	78-90	92-94	103-105	12
Метанолды	65-68	80-81	82-84	7

барда

**спиртті
лютер**

**метанолды
фракция**



**Этил спиртін тазарту және концентрлеу кезінде
түзілетін қосалқы заттар**



сивуш майлары

**қатайтылған
эфирлі-альдегидті фракция**

Сивуш май құрамы

- ✓ 50% жуық құрамында пропилды және бутилды қоспалары бар амилды спирттер,
- ✓ 10% жуық терпендер және терпенді спирттер,
- ✓ н-бутанол,
- ✓ гексанол,
- ✓ фурфурол,
- ✓ метанол,
- ✓ циклопентанон,
- ✓ циклопентанол,
- ✓ циклогексанол,
- ✓ борнеол,
- ✓ фурфурилэтилды эфир,
- ✓ этилфууроат

Кесте. Гидролиздік этил спиртінің жартылай өнімдерінің химиялық құрамы

Шығарындылар атауы	<u>Крепость, %</u>	Қышқылдар, мг/дм ³	Эфирлер, мг/дм ³	Альдегидтер, мг/дм ³
Конденсат	15-30	860-1140	85-352	308-528
<u>Эпюрат</u>	9-12,3	820-1020	85-264	176-308
Эфирлі - альдегидті фракция	74-77	120-1200	3,5-14,08	6-11
Қатайтылған эфирлі – альдегидті фракция	65-90	600-6000	62-222	61-134
Эфирлі колонна лютері	45-69	90-480	0,0-714	176-880