



УКРАЇНА

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВО

(19) UA (11) 26647 (13) C1

(51)6 C 12 F 3/10 // B 01 D 15/08

ОПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ФРАКЦІОНУВАННЯ БАРДИ

1

2

(21) 96124949/M

(22) 07.06.95

(24) 11.10.99

(31) 943107

(32) 28.06.94

(33) FI

(86) /FI95/00329 (07.06.95)

(46) 11.10.99. Бюл. № 6

(56) Патент EP № 0411780,  
кл. C 12 F 3/10, 1991.(72) Паананен Ханну (FI), Ліндрус Мір'я  
(FI), Нурмі Юха (FI), Вільява Тапіо (FI)

(73) КАЛТОР ОЙ (FI)

(57) 1. Способ фракционирования барды, включающий хроматографическое разделение барды и отделение неорганической фракции, содержащей соли калия, отличающийся тем, что неорганическую фракцию, содержащую соли калия, отделяют после хроматографического разделения, при этом величину pH полученного остатка, содержащего органическую кислоту, снижают добавлением кислоты и отделяют образующийся осадок, представляющий собой упомянутую неорганическую фракцию, содержащую соли калия, после чего остается органическая фракция.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве добавляемой кислоты используют неорганическую кислоту, предпочтительно серную кислоту.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что pH доводят до

величины менее 5,0, предпочтительно до величины от 3,0 до 3,8.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что кислоту добавляют к барде, которая сконцентрирована до содержания сухих веществ от 35 до 45 мас. %.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что неорганическая фракция, в основном, состоит из солей калия, которые преимущественно осаждены как кристаллы путем концентрирования барды в испарительном кристаллизаторе.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что барду концентрируют до содержания сухих веществ от 40 до 80 мас. %, предпочтительно 55-65 мас. %.

7. Органическая фракция, полученная способом по п. 1.

8. Органическая фракция по п. 7, отличающаяся тем, что она является кислотой, содержание в ней органической кислоты составляет от 18 до 45%, а содержание калия - от 3,0 до 5,5%.

9. Органическая фракция по п. 7 или 8, отличающаяся тем, что она содержит, в основном, такие органические кислоты как молочную кислоту, пирролидонкарбоновую кислоту и уксусные кислоты.

10. Неорганическая фракция, полученная способом по п. 1.

(19) UA (11) 26647 (13) C1

Изобретение относится к способу фракционирования барды. Более конкретно, изобретение относится к новому и экономичному способу разделения барды на в основном неорганическую фракцию и в основном органическую фракцию. Неорганическая фракция содержит, в основном, соль калия, и она пригодна, например, как удобрение. Органическая фракция содержит, главным образом, органические кислоты, и она полезна, например, как кормовая добавка и при производстве силоса.

Меласса и различные выделенные из растений содержащие сахар экстракты, подобные свекольному соку, соку сахарного тростника и гидролизатам крахмала, используют как исходный материал в различных промышленных процессах ферментации при производстве спирта, дрожжей, лимонной кислоты, глутаминовой кислоты, лизина и многих других продуктов ферментации. Когда из ферментативного бульона извлекают главный продукт, как побочный продукт остается разбавленный бульон. Когда этот разбавленный побочный продукт ферментации концентрируют, его обычно называют "бардой". Другие названия - CMS (Концентрированные растворимые вещества мелассы) и CPL (Дополнительная белковая жидкость). Традиционные способы утилизации барды - это сброс ее как отходов в окружающую среду (часто без концентрирования), это ее применение как калийного удобрения и ее применение как добавки к корму для животных. Барду применяют как добавку к корму для животных, потому что она обеспечивает метаболизируемую энергию по низкой стоимости, а также действует как связующее. Ценность барды как источника белка также была исследована (Deleplanque, G. & Maindron, G., Le C.P.L. et la Pulpe Surpressee Ensillee, Secopal S.A.).

Барда содержит значительную долю калия, который может создавать проблемы, например такие, как нарушение абсорбции магния у животных, вскармливаемых бардой (Tomas, F.M. & Potter, B.J., 1976: The effect and site of action of potassium upon magnesium absorption in sheep, Aust. J. Agric. Res., 27, 873-880; Fontenot, J.P., Allen, V.G., Bunge, G.E., and Goff, J.P., 1989: Factor influencing magnesium absorption and metabolism in ruminants. Journal of American Science, 67, 3445-3455). Были разработаны способы снижения высокого относительного содержания калия (FR 1497480, Lesaffre & Cie., 1967; FR 2573088, Beghin-Say, S.A., 1986;

NL 6800313, Julsingba, J., 1969; and DE 1817550, 1970). Способы основаны на осаждении калия как соли или как двойной соли в присутствии сульфат-ионов практически в нейтральных условиях. Продукты барды с пониженным содержанием калия продаются под товарными знаками: Проувитал, Протеинал, Сирионал, Вигротал и т. д.

Требования по защите окружающей среды ограничивают сброс барды как отходов и, следовательно, повышается поставка барды как добавки к корму для животных и как удобрения. Потребность в ней для этих двух целей ограничена, и поэтому на рынке существует опасная ситуация избыточного предложения. В связи с этим возникает повышенный интерес к извлечению полезных компонентов из барды.

Например, бетаин может быть извлечен способами хроматографического разделения. Бетаин может быть также извлечен с использованием ионообменников, которые могут быть либо катионными, либо анионными. Другими полезными компонентами, которые могут быть извлечены, являются глицерин, моносахариды, аминокислоты и янтарная кислота.

После извлечения этих полезных компонентов остаются разные виды барды, а концентрации остающихся компонентов в барде выше, чем прежде. Содержание калия в продукте является очень высоким, что ограничивает его применение в корме для животных. С другой стороны, процентная доля органических соединений в продукте также высока, что ограничивает его применение для целей удобрения.

В технической литературе описаны способы удаления калия из барды. FR Patent 1497480 (Lesaffre et Cie) описывает способ, в котором барду, полученную при производстве дрожжей, вначале концентрируют до содержания сухих твердых веществ по меньшей мере 60%. После чего добавляют серную кислоту и аммиак так, чтобы pH получаемой жидкости оставался нейтральным. Калий затем осаждают как сульфат, а кристаллы сульфата удаляют центрифугированием. Добавление аммиака приводит к уменьшению выхода калия. Более того, аммиак является вредным для животных веществом, и его применение в корме для животных запрещено во многих странах.

FR Patent 2573088 (Begin-Say, S.A.) раскрывает подобный способ, в котором, однако, серную кислоту, аммиак или органический амин добавляют, чтобы разбавить барду.

FR Patent 2596748 (Swenson S.A.) также раскрывает способ, подобный упомянутому в ссылке на Lesaffre, и оборудование, разработанное для осуществления этого способа. Согласно FR Patent 2596748 способ содержит, по меньшей мере, две испарительные стадии, сопровождаемые, по меньшей мере, двумя стадиями отделения кристаллов, и способ реализуют в устройстве для концентрирования, содержащем, по меньшей мере, два испарителя, соединенных последовательно. Освобожденную от калия жидкость получают как продукт, увлекаемый через слив, со стадии разделения, где содержание сухих веществ является наивысшим. Кристаллы, сформированные на этой стадии, растворяют и возвращают в цикл на испарительную стадию, где содержание сухих веществ является более низким. Стадия разделения, на которой содержание сухих веществ является более низким, дает продукт сульфата калия. Освобожденную от калия жидкость с этой стадии разделения направляют на вторую испарительную стадию для дальнейшего концентрирования.

Описано также фракционирование барды на два различных компонента. Способами хроматографического разделения может быть извлечен бетаин, как описано в U.S. Patents 4359430 и 5127957 (Heikkilä et al.). Бетаин также может быть извлечен с использованием ионообменников, которые могут быть либо катионными, либо анионными. Извлечение глицерина и глюкозы и отделение аминокислот описано в Burris, B.D., 1986: Recovery of Chemicals such as Glycerol, Dextrose, and Aminoacids from Dilute Broths, International Conference on Fuel Alcohols and Chemicals from Biomass, Miami, Beach, Florida. European Patent Application 0411780 A2 (Kampen) раскрывает способ, в котором, например, этанол, глицерин, янтарную кислоту и бетаин извлекают из затора. Извлекают также сульфат калия и свободно сыпучую сухую барду. Согласно этой ссылке, вначале готовят затор и выделяют из него этанол путем перегонки. Остаточную загрузку перегонного куба затем осветляют, подвергая процессу микрофилтрации с перекрестным потоком с использованием неорганических мембран, имеющих размер пор в диапазоне от около 0,1 до 10 мкм, пермиат подвергают одному или нескольким процессам разделения на основе ионообмена и/или хроматографии, а выделенные продукты очищают. Пример 8 этой ссылки описывает способ фракцио-

нирования свекольной барды. Свекольная барда является побочным продуктом ферментации сахарной свеклы в спирт, ее осветляют способом, при котором барду подвергают микрофилтрованию с перекрестным потоком с использованием неорганических мембран из альфа-оксида алюминия, имеющих размер пор 0,2 мкм, пермиат обрабатывают ферментативно при 50°C, чтобы гидролизовать белковое вещество, испаряют до содержания твердых веществ более 66% по массе и кристаллизуют путем охлаждения и формирования в разминающем устройстве кристаллов сульфата калия, которые удаляют центрифугированием. Свекольную барду, осветленную таким путем, подвергают нескольким стадиям хроматографического разделения для извлечения бетаина и глицерина, а после извлечения этих компонентов оставшуюся барду концентрируют, сушат и используют либо как твердый премикс к удобрению, либо как сухую барду, т. е. СБ.

Однако полученная вышеописанным способом барда имеет недостатки, которые создают трудности для вышеупомянутых применений.

Во-первых, содержание калия в продукте увеличивается, когда удаляют другие компоненты, такие как бетаин и глицерин. Высокое содержание калия не дает преимуществ; напротив, это даже вредно для животных. Поэтому такой продукт можно использовать как добавку к корму для животных только в ограниченных количествах.

Во-вторых, высокое содержание калия делает продукт неустойчивым: соли калия имеют тенденцию к осаждению при хранении. Возможно, поэтому Kampen предлагает такой продукт высушивать. Однако высушивание является дорогостоящей стадией способа.

В-третьих, высокая относительная доля органического материала также является серьезным недостатком для применения как удобрения. На поля нужно вносить большие количества продукта, чтобы достигнуть необходимой дозы калия. Органический материал подвергается микробному разложению, вызывающему значительные проблемы с запахом в окружающей среде.

Настоящее изобретение относится к новому и экономичному способу разделения барды на преимущественно неорганическую фракцию и преимущественно органическую фракцию. В способе в соответствии с изобретением рН барды сни-

жают добавлением кислоты, а получаемый осадок отделяют от жидкости. Осадок образует неорганическую фракцию, а остающаяся жидкость — органическую фракцию. Способ, таким образом, является простым и легким для осуществления.

Осадок, полученный в соответствии с изобретением, т. е. неорганическая фракция, содержит преимущественно соль калия и пригоден, например, как удобрение.

Изобретение также относится к органической фракции, которая остается после удаления неорганической фракции. Органическая фракция является кислым продуктом, который имеет высокое содержание органических кислот и низкое содержание калия и который полезен и как добавка к корму для животных, и как консервирующая добавка при производстве силоса.

Итак, изобретение относится к способу фракционирования барды. Фракционирование дает две фракции: преимущественно неорганическую фракцию и преимущественно органическую фракцию. Способ в соответствии с изобретением отличается тем, что барду подвергают хроматографическому разделению, величину pH полученного остатка, содержащего органические кислоты, снижают добавлением кислоты, а образующийся осадок отделяют для того, чтобы получить неорганическую фракцию, в результате чего органическая фракция остается. Обычно pH снижают до величины менее приблизительно 5, предпочтительно до величины от около 3,0 до 3,8. Величину pH снижают с помощью кислоты, которая высвобождает калий в форме соли. Целесообразно использовать серную кислоту, так как образующийся сульфат калия легко удалить из жидкости. Другие обычные кислоты, такие как хлористоводородная кислота, также могут быть использованы для цели согласно изобретению.

Способ в соответствии с изобретением применим для различных типов барды, которую получают как побочный продукт ферментации мелассы и из которой, при желании, удаляют один или несколько компонентов. Когда барду подвергают колонному процессу, целесообразно провести ее предварительную обработку осветлением.

Барда может быть осветлена посредством, например, процесса микрофльтрации с перекрестным потоком, описанным в European Patent Application 0411780 A2 (Kampren), или центрифугированием барды в высокоэффективной центрифуге,

предпочтительно, при повышенной температуре. Способ, пригодный для последней цели, описан в co-pending Finnish Patent Application 2940302. Осветленную барду затем концентрируют в испарительной системе до содержания сухих веществ от около 50 до 80% по массе, предпочтительно до около 55–65 мас.%. Когда концентрация выше 35 мас. %, соли калия начинают осаждаться/кристаллизоваться. Осадок или кристаллы отделяют от концентрированной барды обычными приемами, например путем декантации, фильтрования или путем комбинирования этих процессов, а жидкость фильтруют с помощью пресс-фильтров с использованием фильтровальных пластин, вспомогательного фильтровального вещества или их комбинации.

Осадок или суспензию кристаллов, полученную в этом процессе, можно использовать как таковую или объединить с побочным продуктом, имеющим высокое содержание калия, т. е. продуктом, который получают, когда некоторые компоненты извлекают из осветленной барды посредством колонного процесса. Если эти два продукта объединяют для фракционирования согласно изобретению, получают преимущество в том, что содержание калия увеличивается, и в результате кристаллизация происходит легче. Поэтому такое воплощение способа считается предпочтительным.

После фильтрования осветленную барду можно хранить или сразу же использовать в колонном процессе для извлечения желательных компонентов. Такими компонентами могут быть, например, бетанин, глицерин, инозит и аминокислоты.

Барду, которая, возможно, осветлена и из которой, возможно, удалены нужные компоненты вышеописанным приемом, фракционируют в соответствии с изобретением на неорганическую и органическую фракции. Чтобы получить неорганическую фракцию, калий удаляют из барды новым способом в соответствии с изобретением, в котором калий удаляют в одну стадию в форме соли и/или двойной соли путем снижения pH барды за счет добавления кислоты. Соли калия могут быть осаждены или кристаллизованы обычным приемом в испарительном кристаллизаторе. Калий удаляют из барды, предпочтительно, добавлением серной кислоты и концентрированием барды в испарителе, который позволяет образовываться кристаллам.

Кислоту добавляют к жидкости для высвобождения калия в форме соли. Предпочтительно, серную кислоту добавляют для образования сульфат-ионов и для повышения выхода соли калия. Образование солей зависит от того, в каком количестве присутствуют ионы, доступные для реакции солеобразования. Поэтому образование солей калия можно регулировать добавлением желательного количества кислоты, например серной кислоты, которая дает  $\text{SO}_4^{2-}$  ионы. Количество добавленной кислоты, в свою очередь, определяет величину pH. Кислоты добавляют столько, чтобы pH был меньше примерно 5, предпочтительно менее примерно 4,2-4,5. Наиболее предпочтительным является pH 3,0-3,8.

Барду концентрируют до содержания сухих веществ около 40-80%, предпочтительно около 55-65%. Соли калия начинают осаждаться/кристаллизоваться, когда содержание сухих веществ превышает 35 мас.%. Испаритель, в котором затем проводят концентрирование, предпочтительно должен быть испарительным кристаллизатором (испаритель мгновенного действия с принудительной циркуляцией, испаритель с принудительной циркуляцией, DTV испаритель, чаша-кристаллизатор с непрерывным взбалтыванием и т. п.), с тем чтобы кристаллизацию, а именно: образование зародышей кристаллов, рост и размер кристаллов, можно было контролировать лучше. Можно добавлять кислоту либо к разбавленной барде, либо к барде, концентрированной до концентрации осаждения/кристаллизации солей калия. Последняя альтернатива наиболее предпочтительна, так как тогда легче регулировать осаждение/кристаллизацию. Получаемый осадок сульфата калия отделяют обычными приемами, например, фильтрованием, декантацией, центрифугированием или с использованием комбинации этих приемов.

Соли калия/кристаллы образуют большую часть неорганической фракции. Когда серную кислоту используют для снижения pH барды, доля сульфата калия в содержании сухих веществ обычно составляет 70-90%. Следовательно, доля калия - 30-42%. Неорганическая фракция может быть использована, например, как удобрение.

После удаления калия остается органическая фракция. Один из самых значительных компонентов этой фракции образован органическими кислотами, доля которых составляет 18-45%, предпочтитель-

но 30-45% в расчете на сухое вещество. Главную часть составляет молочная кислота и пирролидонкарбоновая кислота (ПКК), которые вместе составляют от 10 до 20%. В дополнение к ним фракция может также содержать, например, уксусную кислоту, малеиновую кислоту, янтарную кислоту, пропионовую кислоту и муравьиную кислоту в меньших концентрациях, обычно менее 1%. Фракция также содержит относительно большое количество азотсодержащих соединений; общее содержание азота фракции - около 5-12%, а содержание аминокислот - около 1-10%. Общее количество углеводов - около 5-35%. Доля золы составляет около 12-30% в расчете на сухое твердое вещество. В зависимости от переработки концентрация бетаина изменяется от 1 до 20%.

Как отмечено выше, содержание калия в органической фракции может быть доведено до желательного уровня регулированием количества добавленной серной кислоты. Обычное содержание калия - от около 3,0 до 5,5%. Величина pH изменяется обычно от 3,0 до 4,0.

Исходным материалом органической фракции является материал растительного происхождения. Состав растительного материала изменяется в связи с разнообразием почв, удобрений, погодных и других условий. Способы, используемые для переработки растительного материала, также влияют на состав конечного продукта. Поэтому состав органической фракции существенно изменяется. Для специалиста понятно, что составы, описанные здесь с их компонентами и концентрациями, являются только примерами. Объем изобретения включает в себя также другие подобные составы.

Далее приведен типичный состав органической фракции, полученной из сахарной свеклы. Концентрации приведены как процентные доли в расчете на сухое твердое вещество, %:

	Моносахариды	0,2
	Дисахариды	1,2
50	Другие углеводы	8
	Общий азот	6,5
	Бетаин	2,4
	Аминокислоты	7
	Органические кислоты	36
55	Калий	4
	Зола	15

Органическая фракция в соответствии с настоящим изобретением пригодна, например, как добавка к корму для животных и при приготовлении силоса.

Эффект органической фракции согласно изобретению может быть оценен, например, определением потери сухих веществ силоса. Когда условия приготовления силоса плохие, силос портится нежелательными микроорганизмами, которые вызывают сильное газообразование. Часть сухих веществ силоса теряется поэтому как газ, и хозяйственное использование силоса уменьшается. Влияние органической фракции на потерю сухих веществ при консервировании может быть определено измерением газообразования. Эксперимент проводят с использованием как фуража, например, тимофеевки и райграсса (плевела), в которые вводят различные концентрации органической фракции. Результаты показаны в следующей таблице.

Влияние органической фракции на потерю сухих веществ

Консервант	Потеря сухих веществ, %	
	timoфеевка	райграсс
Контроль	4,3	5,8
	4,6	6,2
	4,6	6,6
Орг. фракция, 8 л/т	4	3,6
	3,8	2,8
	4,1	2,7
Орг. фракция, 16 л/т	2,5	1,6
	2,3	1,5
	2,4	1,4

Результаты показывают, что органическая фракция заметно уменьшает потерю сухих веществ даже тогда, когда ее используют в таком небольшом количестве, как 8 л на тонну как для тимофеевки, так и для райграсса. Когда органическую фракцию добавляют в количестве 16 л/тонну, потеря сухих веществ уменьшается на половину для тимофеевки и на одну четверть для райграсса.

Следующие подробные примеры представлены для иллюстрации изобретения. Для специалиста очевидно, что описанные стадии и параметры способа могут быть модифицированы без отклонения от основной идеи изобретения. Поэтому примеры не должны быть восприняты как ограничение объема изобретения.

**Пример 1.** После стадии ферментации при производстве спирта дрож-

жи удаляют из ферментированного затора путем центрифугирования. Затор затем направляют в дистилляционную колонну, где удаляют спирт. Образованная остатками со дна колонны разбавленная барда все еще содержит около 0,05–1,5% по объему нерастворимых твердых веществ. Твердые вещества обычно образованы маленькими дрожжевыми клетками, другими микробными клетками, дебрисом разрушенных клеток и т.п. Содержание сухих веществ в жидкости варьируется между 6,5 и 13 мас.%, а содержание калия – между 10,7 и 11,7 мас.% сухого вещества.

Содержащую твердые вещества жидкость нагревают до температуры около 85–95°C. Величину pH доводят до 6,5–7,0 и жидкость осветляют в центрифуге с коническими перегородками в роторе (Westfalia SB7) при скорости вращения 8500 об./мин. Осветленную барду концентрируют в испарителе до содержания твердых веществ от около 59 до 65% с использованием испарителя с принудительной циркуляцией (Rosenlew). Кристаллы сульфата калия начинают образовываться при содержании твердых веществ около 40 мас.%.

Кристаллы сульфата калия удаляют как суспензию путем декантации. Кристаллы оседают на дно, а относительно прозрачную жидкость сливают через верх. Здесь применяют декантацию на основе силы тяжести. Для специалиста понятно, что можно использовать другие способы и средства, например центробежный аппарат для декантации или фильтрование. Общее количество отделенной суспензии кристаллов соли калия составляет 16% по объему.

Кристаллы соли калия извлекают из суспензии с помощью пресс-фильтра (Seitz Orion), содержащего бумажные фильтровальные пластины (Carlson). Кристаллы могут быть также извлечены с помощью других типов фильтров или, например, корзиночной (отжимной) центрифуги, имеющей перфорированный или сетчатый фильтр.

Декантированную жидкость также фильтруют с помощью пресс-фильтра (Seitz Orion), содержащего бумажные фильтровальные пластины (Carlson), чтобы удалить тонкие кристаллы и остаточные нерастворимые твердые вещества. Используют также вспомогательное фильтровальное вещество (Kenite 300). Фильтрование очень легко осуществимо, и пространство фильтра для сбора твердых

веществ заполняется почти полностью в процессе фильтрования.

Полученную осветленную барду затем направляют в опытный (полузаводского типа) хроматографический сепаратор и разделяют на две фракции: бетаиновую фракцию, содержащую бетаин, глицерин, инозит, моносахариды и некоторые аминокислоты, и освобожденную от бетаина фракцию барды, которая содержит большую часть ионизируемого материала, соединения с высокой молекулярной массой и т.п.

Фракцию барды с pH около 6,9 и содержанием калия около 14% в расчете на сухое вещество концентрируют до содержания сухих веществ от около 59 до 61% с использованием испарителя с принудительной циркуляцией (Rosenlew). Испарение осуществляют под вакуумом при абсолютном давлении от 120 до 200 мбар. Серную кислоту (96%) добавляют медленно к жидкости, чтобы обеспечить хорошую скорость роста кристаллов, но избежать образования новых зародышей кристаллов. Никакого нейтрализующего вещества не добавляют. Конечное значение pH жидкости — около 3,1. В этот момент суспензия содержит около 20 мас.% кристаллов. Кристаллы отделяют отжимной центрифугой, имеющей перфорированный металлический фильтр (Heine). Содержание сухих веществ в осадке кристаллов — 98%, из которых калий составляет 34%. Содержание калия в органической фракции — 4,9%, содержание органических кислот — 30% и содержание аминокислот — 4%.

**Пример 2.** Остаточную барду, которую получают, когда от барды хроматографически отделяют бетаин, перерабатывают следующим образом. 10 килограммов концентрированной серной кислоты добавляют к 600 литрам остаточной барды, которая имеет содержание сухих веществ 16,1%, из которых калий составляет 13,6%, pH жидкости при этом увеличивается до 3,9. 200 литров подкисленной жидкости направляют в испарительный кристаллизатор, т.е. в вакуумный выпарной чан емкостью 0,4 м<sup>3</sup> (изготовленный A. Gronroos Oy). Массу нагревают под давлением от 230 до 250 мбар и при температуре от 68 до 70°C. Когда рефрактометрическое содержание сухих веществ в массе увеличивается до 30%, начинают добавлять свежую жидкость и обеспечивают объем жидкости около 100 литров. Одновременно с подачей жидкости добавляют серную кислоту со скоростью,

достаточной для поддержания pH массы ниже 3,5. Когда подачу прекращают, выпаривание продолжают до тех пор, пока рефрактометрическое содержание сухих веществ в маточной жидкости не станет выше 68,5% и величина pH — 3,06. Затем массу помещают в охлаждающий кристаллизатор, где она охлаждается примерно до 26°C в течение 16 ч. Охлажденную массу центрифугируют в отжимной центрифуге (Heine). Выход после центрифуги — 30 кг осадка кристаллов и 99 кг жидкой органической фракции. Содержание сухих веществ в осадке кристаллов — 97,3%, из которых калий составляет 32,1%, следовательно содержание сульфата калия — 71,2% в расчете на сухое вещество. Содержание калия в органической фракции — 4,1% в расчете на сухое вещество.

**Пример 3.** Испарительную кристаллизацию проводят так, как описано в примере 1, используя те же параметры, но тепловую обработку заканчивают при достижении рефрактометрического содержания сухих веществ в маточной жидкости 60,0% и величины pH 3,1. Затем массу помещают в охлаждающий кристаллизатор, охлаждают до 26°C и центрифугируют так же, как описано в примере 1. Выход после центрифуги — 25 кг осадка кристаллов и 121,5 кг жидкой органической фракции. Содержание сухих веществ в осадке кристаллов — 98,2%, из которых калий составляет 40,1%, следовательно, содержание сульфата калия — 89,8% в расчете на сухое вещество. Содержание калия в органической фракции — 4,9% в расчете на сухое вещество.

**Пример 4.** Свежую барду, полученную после перегонки и имеющую среднее содержание сухих веществ 11,7%, из которых калий составляет в среднем 10,7%, нагревают до 85–95°C, после чего pH доводят до величины от около 6,5 до 7,0. Горячую барду освещают в центрифуге с коническими перегородками в роторе, откуда ее непрерывно подают в испаритель с принудительной циркуляцией типа испарителя с поднимающейся пленкой и концентрируют до содержания сухих веществ 60% (плюс-минус 1%). Концентрированную барду декантируют, пропуская ее через отстойник с временем пребывания в нем 10 ч. Суспензию, содержащую осажденный сульфат калия, удаляют со дна отстойника с объемной скоростью 10% от общего потока. Содержание сухих веществ в суспензии — 67%, из которых калий составляет 14,5%. Суспензию наг-



ревают до 60°C и пропускают через рамочную фильтровальную установку (Seitz Orion) с фильтровальной поверхностью 2,8 м². После фильтрования 270 л суспензии давление фильтрования резко возрастает, указывая на то, что фильтровальные камеры заполнены. Тогда фильтрование заканчивают и жидкость из фильтровальных камер вытесняют воздухом. Фильтровальную установку открывают и извлекают фильтровальную лепешку 90,5 кг. Лепешка имеет содержание сухих веществ 78,4%, из которых калий составляет 25,9%.

Декантированную жидкость, имеющую содержание сухих веществ 58,5%, из которых калий составляет 10,4%, нагревают до 90°C и фильтруют на той же фильтровальной установке. Диатомовую землю (Kenite 300) используют как вспомогательное фильтровальное вещество, дозировка варьируется от 0,2 до 0,4% (мас./об.). Фильтрат суспензии объемом 210 л с содержанием сухих веществ 60,1%, из которых калий составляет 9,2%, объединяют с 2430 литрами фильтрата слива, полученного при декантации. Объединенный прозрачный фильтрат разбавляют до содержания сухих веществ 50%, проводят контрольное фильтрование и извлекают из него бетаин хроматографически. После хроматографического отделения бетаина получают 9500 литров остаточной барды, содержание сухих веществ в барде 15,8%, из которых калий составляет 13,4%.

Осадок после описанного выше фильтрования суспензии растворяют в остаточной барде, содержание калия в которой повышается до 13,9%. Концентрированную серную кислоту в количестве 6,6 кг добавляют к 400 л этой жидкости, повышая тем самым pH жидкости до величины 3,8. 200 литров подкисленной жидкости направляют в испарительный кристаллизатор, например в вакуумный выпарной чан емкостью 0,4 м³ (изготовленный A. Gronroos Oy), и осуществляют кристаллизацию при испарении, как в примере 1, добавляя серную кислоту в количестве, достаточном для поддержания pH массы ниже 3,5. Тепловую обработку заканчивают, когда рефрактометрическое содержание сухих веществ в маточной жидкости повышается до около 61,1% при величине pH 3,1. Затем массу направляют в охлаждающий кристаллизатор, охлаждают до 26°C и центрифугируют. Выход после центрифугирования – 19 кг осадка кристаллов и 83 кг жидкой органической фракции. Содержание сухих веществ в осадке кристаллов – 98,0%, из которых калий

составляет 39,3%, следовательно, содержание сульфата калия – 87,8% в расчете на сухое вещество. Содержание калия в органической фракции – 4,8% в расчете на сухое вещество.

**Пример 5.** После стадии ферментации при производстве дрожжей дрожжи удаляют из ферментированной маточной жидкости путем центрифугирования. Образованная маточной жидкостью разбавленная барда все еще содержит около 0,01–0,8% по объему нерастворимых твердых веществ. Твердые вещества обычно образованы маленькими дрожжевыми клетками, другими микробными клетками, дебрисом разрушенных клеток и т. п. Содержание сухих веществ в жидкости варьируется между 3 и 7 мас.%, а содержание калия – между 11,2 и 13,1% в расчете на сухое вещество.

Содержащую твердые вещества жидкость нагревают до температуры около 85–95°C. Величину pH доводят до 6,5–7,0 и жидкость осветляют в высокоэффективной центрифуге для осветления жидкости (центрифуга с коническими перегородками в роторе, Westfalia NA7) при скорости вращения 8500 об./мин. Осветленная жидкость обычно содержит около 0–0,05% нерастворимых твердых веществ. Эффективность удаления нерастворимых твердых веществ обычно более 90%.

Осветленную барду концентрируют, как в примере 1, с теми же результатами. Кристаллы сульфата калия удаляют, как описано в примере 1.

Декантированную барду фильтруют так же, как описано в примере 1.

Освобожденную от бетаина фракцию барды с pH около 7,5 концентрируют до содержания сухих веществ от около 68 до 69% с использованием испарителя с принудительной циркуляцией (Rosenlew). Серную кислоту (96%) добавляют медленно к жидкости, чтобы обеспечить хорошую скорость роста кристаллов, но избежать образования новых зародышей кристаллов. Никакого нейтрализующего вещества не добавляют. Конечное значение pH жидкости – около 3,1. В этот момент суспензия содержит около 20 мас.% кристаллов. Кристаллы отделяют отжимной центрифугой, имеющей перфорированный металлический фильтр. Содержание сухих веществ в осадке кристаллов – 97%, из которых калий составляет 32%. Содержание калия в органической фракции – 4,1%, содержание органических кислот – 33% и содержание аминокислот – 2%.





УКРАЇНА

(19) UA (11) 26647 (13) C1

(51)6 C 12 F 3/10 // B 01 D 15/08

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ФРАКЦІОНУВАННЯ БАРДИ

1

2

(21) 96124949/М

(22) 07.06.95

(24) 11.10.99

(31) 943107

(32) 28.06.94

(33) FI

(86) /FI95/00329 (07.06.95)

(46) 11.10.99. Бюл. № 6

(56) Патент EP № 0411780,  
кл. C 12 F 3/10, 1991.(72) Паананен Ханну (FI), Ліндрус Мір'я  
(FI), Нурмі Юха (FI), Вільява Таніо (FI)

(73) КАЛТОР ОЙ (FI)

(57) 1. Способ фракционирования барды, включающий хроматографическое разделение барды и отделение неорганической фракции, содержащей соли калия, отличающийся тем, что неорганическую фракцию, содержащую соли калия, отделяют после хроматографического разделения, при этом величину pH полученного остатка, содержащего органическую кислоту, снижают добавлением кислоты и отделяют образующийся осадок, представляющий собой упомянутую неорганическую фракцию, содержащую соли калия, после чего остается органическая фракция.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве добавляемой кислоты используют неорганическую кислоту, предпочтительно серную кислоту.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что pH доводят до

величины менее 5,0, предпочтительно до величины от 3,0 до 3,8.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что кислоту добавляют к барде, которая сконцентрирована до содержания сухих веществ от 35 до 45 мас.%.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что неорганическая фракция, в основном, состоит из солей калия, которые преимущественно осаждены как кристаллы путем концентрирования барды в испарительном кристаллизаторе.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что барду концентрируют до содержания сухих веществ от 40 до 80 мас.%, предпочтительно 55-65 мас.%.

7. Органическая фракция, полученная способом по п. 1.

8. Органическая фракция по п. 7, отличающаяся тем, что она является кислотой, содержание в ней органической кислоты составляет от 18 до 45%, а содержание калия - от 3,0 до 5,5%.

9. Органическая фракция по п. 7 или 8, отличающаяся тем, что она содержит, в основном, такие органические кислоты как молочную кислоту, пирролидонкарбоновую кислоту и уксусные кислоты.

10. Неорганическая фракция, полученная способом по п. 1.

(19) UA (11) 26647 (13) C1

Изобретение относится к способу фракционирования барды. Более конкретно, изобретение относится к новому и экономичному способу разделения барды на в основном неорганическую фракцию и в основном органическую фракцию. Неорганическая фракция содержит, в основном, соль калия, и она пригодна, например, как удобрение. Органическая фракция содержит, главным образом, органические кислоты, и она полезна, например, как кормовая добавка и при производстве силоса.

Меласса и различные выделенные из растений содержащие сахар экстракты, подобные свекольному соку, соку сахарного тростника и гидролизатам крахмала, используют как исходный материал в различных промышленных процессах ферментации при производстве спирта, дрожжей, лимонной кислоты, глутаминовой кислоты, лизина и многих других продуктов ферментации. Когда из ферментативного бульона извлекают главный продукт, как побочный продукт остается разбавленный бульон. Когда этот разбавленный побочный продукт ферментации концентрируют, его обычно называют "бардой". Другие названия - CMS (Концентрированные растворимые вещества мелассы) и CPL (Дополнительная белковая жидкость). Традиционные способы утилизации барды - это сброс ее как отходов в окружающую среду (часто без концентрирования), это ее применение как калийного удобрения и ее применение как добавки к корму для животных. Барду применяют как добавку к корму для животных, потому что она обеспечивает метаболизируемую энергию по низкой стоимости, а также действует как связующее. Ценность барды как источника белка также была исследована (Deleplanque, G. & Maindron, G., Le C.P.L. et la Pulpe Surpressee Ensillee, Secopal S.A.).

Барда содержит значительную долю калия, который может создавать проблемы, например такие, как нарушение абсорбции магния у животных, вскармливаемых бардой (Tomas, F.M. & Potter, B.J., 1976: The effect and site of action of potassium upon magnesium absorption in sheep, Aust. J. Agric. Res., 27, 873-880; Fontenot, J.P., Allen, V.G., Bunge, G.E., and Goff, J.P., 1989: Factor influencing magnesium absorption and metabolism in ruminants. Journal of American Science, 67, 3445-3455). Были разработаны способы снижения высокого относительного содержания калия (FR 1497480, Lesaffre & Cie., 1967; FR 2573088, Beghin-Say, S.A., 1986;

NL 6800313, Julsingba, J., 1969; and DE 1817550, 1970). Способы основаны на осаждении калия как соли или как двойной соли в присутствии сульфат-ионов практически в нейтральных условиях. Продукты барды с пониженным содержанием калия продаются под товарными знаками: Проувитал, Протеинал, Сирионал, Випротал и т. д.

Требования по защите окружающей среды ограничивают сброс барды как отходов и, следовательно, повышается поставка барды как добавки к корму для животных и как удобрения. Потребность в ней для этих двух целей ограничена, и поэтому на рынке существует опасная ситуация избыточного предложения. В связи с этим возникает повышенный интерес к извлечению полезных компонентов из барды.

Например, бетаин может быть извлечен способами хроматографического разделения. Бетаин может быть также извлечен с использованием ионообменников, которые могут быть либо катионными, либо анионными. Другими полезными компонентами, которые могут быть извлечены, являются глицерин, моносахариды, аминокислоты и янтарная кислота.

После извлечения этих полезных компонентов остаются разные виды барды, а концентрации остающихся компонентов в барде выше, чем прежде. Содержание калия в продукте является очень высоким, что ограничивает его применение в корме для животных. С другой стороны, процентная доля органических соединений в продукте также высока, что ограничивает его применение для целей удобрения.

В технической литературе описаны способы удаления калия из барды. FR Patent 1497480 (Lesaffre et Cie) описывает способ, в котором барду, полученную при производстве дрожжей, вначале концентрируют до содержания сухих твердых веществ по меньшей мере 60%. После чего добавляют серную кислоту и аммиак так, чтобы pH получаемой жидкости оставался нейтральным. Калий затем осаждают как сульфат, а кристаллы сульфата удаляют центрифугированием. Добавление аммиака приводит к уменьшению выхода калия. Более того, аммиак является вредным для животных веществом, и его применение в корме для животных запрещено во многих странах.

FR Patent 2573088 (Begin-Say, S.A.) раскрывает подобный способ, в котором, однако, серную кислоту, аммиак или органический амин добавляют, чтобы разбавить барду.

FR Patent 2596748 (Swenson S.A.) также раскрывает способ, подобный упомянутому в ссылке на Lesaffre, и оборудование, разработанное для осуществления этого способа. Согласно FR Patent 2596748 способ содержит, по меньшей мере, две испарительные стадии, сопровождаемые, по меньшей мере, двумя стадиями отделения кристаллов, и способ реализуют в устройстве для концентрирования, содержащем, по меньшей мере, два испарителя, соединенных последовательно. Освобожденную от калия жидкость получают как продукт, увлекаемый через слив, со стадии разделения, где содержание сухих веществ является наивысшим. Кристаллы, сформированные на этой стадии, растворяют и возвращают в цикл на испарительную стадию, где содержание сухих веществ является более низким. Стадия разделения, на которой содержание сухих веществ является более низким, дает продукт сульфата калия. Освобожденную от калия жидкость с этой стадии разделения направляют на вторую испарительную стадию для дальнейшего концентрирования.

Описано также фракционирование барды на два различных компонента. Способами хроматографического разделения может быть извлечен бетаин, как описано в U.S. Patents 4359430 и 5127957 (Heikkila et al.). Бетаин также может быть извлечен с использованием ионообменников, которые могут быть либо катионными, либо анионными. Извлечение глицерина и глюкозы и отделение аминокислот описано в Burris, B.D., 1986: Recovery of Chemicals such as Glycerol, Dextrose, and Aminoacids from Dilute Broths, International Conference on Fuel Alcohols and Chemicals from Biomass, Miami, Beach, Florida. European Patent Application 0411780 A2 (Kampen) раскрывает способ, в котором, например, этанол, глицерин, янтарную кислоту и бетаин извлекают из затора. Извлекают также сульфат калия и свободно сыпучую сухую барду. Согласно этой ссылке, вначале готовят затор и выделяют из него этанол путем перегонки. Остаточную загрузку перегонного куба затем осветляют, подвергая процессу микрофльтрации с перекрестным потоком с использованием неорганических мембран, имеющих размер пор в диапазоне от около 0,1 до 10 мкм, пермиат подвергают одному или нескольким процессам разделения на основе ионообмена и/или хроматографии, а выделенные продукты очищают. Пример 8 этой ссылки описывает способ фракцио-

нирования свекольной барды. Свекольная барда является побочным продуктом ферментации сахарной свеклы в спирт, ее осветляют способом, при котором барду подвергают микрофилтрованию с перекрестным потоком с использованием неорганических мембран из альфа-оксида алюминия, имеющих размер пор 0,2 мкм, пермиат обрабатывают ферментативно при 50°C, чтобы гидролизовать белковое вещество, испаряют до содержания твердых веществ более 66% по массе и кристаллизуют путем охлаждения и формирования в разминающем устройстве кристаллов сульфата калия, которые удаляют центрифугированием. Свекольную барду, осветленную таким путем, подвергают нескольким стадиям хроматографического разделения для извлечения бетаина и глицерина, а после извлечения этих компонентов оставшуюся барду концентрируют, сушат и используют либо как твердый премикс к удобрению, либо как сухую барду, т. е. СБ.

Однако полученная вышеописанным способом барда имеет недостатки, которые создают трудности для вышеупомянутых применений.

Во-первых, содержание калия в продукте увеличивается, когда удаляют другие компоненты, такие как бетаин и глицерин. Высокое содержание калия не дает преимуществ; напротив, это даже вредно для животных. Поэтому такой продукт можно использовать как добавку к корму для животных только в ограниченных количествах.

Во-вторых, высокое содержание калия делает продукт неустойчивым: соли калия имеют тенденцию к осаждению при хранении. Возможно, поэтому Kampen предлагает такой продукт высушивать. Однако высушивание является дорогостоящей стадией способа.

В-третьих, высокая относительная доля органического материала также является серьезным недостатком для применения как удобрения. На поля нужно вносить большие количества продукта, чтобы достигнуть необходимой дозы калия. Органический материал подвергается микробному разложению, вызывающему значительные проблемы с запахом в окружающей среде.

Настоящее изобретение относится к новому и экономичному способу разделения барды на преимущественно неорганическую фракцию и преимущественно органическую фракцию. В способе в соответствии с изобретением pH барды сни-

жают добавлением кислоты, а получаемый осадок отделяют от жидкости. Осадок образует неорганическую фракцию, а остающаяся жидкость — органическую фракцию. Способ, таким образом, является простым и легким для осуществления.

Осадок, полученный в соответствии с изобретением, т. е. неорганическая фракция, содержит преимущественно соль калия и пригоден, например, как удобрение.

Изобретение также относится к органической фракции, которая остается после удаления неорганической фракции. Органическая фракция является кислым продуктом, который имеет высокое содержание органических кислот и низкое содержание калия и который полезен и как добавка к корму для животных, и как консервирующая добавка при производстве силоса.

Итак, изобретение относится к способу фракционирования барды. Фракционирование дает две фракции: преимущественно неорганическую фракцию и преимущественно органическую фракцию. Способ в соответствии с изобретением отличается тем, что барду подвергают хроматографическому разделению, величину pH полученного остатка, содержащего органические кислоты, снижают добавлением кислоты, а образующийся осадок отделяют для того, чтобы получить неорганическую фракцию, в результате чего органическая фракция остается. Обычно pH снижают до величины менее приблизительно 5, предпочтительно до величины от около 3,0 до 3,8. Величину pH снижают с помощью кислоты, которая высвобождает калий в форме соли. Целесообразно использовать серную кислоту, так как образующийся сульфат калия легко удалить из жидкости. Другие обычные кислоты, такие как хлористоводородная кислота, также могут быть использованы для цели согласно изобретению.

Способ в соответствии с изобретением применим для различных типов барды, которую получают как побочный продукт ферментации мелассы и из которой, при желании, удаляют один или несколько компонентов. Когда барду подвергают колонному процессу, целесообразно провести ее предварительную обработку осветлением.

Барда может быть осветлена посредством, например, процесса микрофльтрации с перекрестным потоком, описанным в European Patent Application 0411780 A2 (Kampen), или центрифугированием барды в высокоэффективной центрифуге,

предпочтительно, при повышенной температуре. Способ, пригодный для последней цели, описан в co-pending Finnish Patent Application 2940302. Осветленную барду затем концентрируют в испарительной системе до содержания сухих веществ от около 50 до 80% по массе, предпочтительно до около 55–65 мас.%. Когда концентрация выше 35 мас. %, соли калия начинают осаждаться/кристаллизоваться. Осадок или кристаллы отделяют от концентрированной барды обычными приемами, например путем декантации, фильтрования или путем комбинирования этих процессов, а жидкость фильтруют с помощью пресс-фильтров с использованием фильтровальных пластин, вспомогательного фильтровального вещества или их комбинации.

Осадок или суспензию кристаллов, полученную в этом процессе, можно использовать как таковую или объединить с побочным продуктом, имеющим высокое содержание калия, т. е. продуктом, который получают, когда некоторые компоненты извлекают из осветленной барды посредством колонного процесса. Если эти два продукта объединяют для фракционирования согласно изобретению, получают преимущество в том, что содержание калия увеличивается, и в результате кристаллизация происходит легче. Поэтому такое воплощение способа считается предпочтительным.

После фильтрования осветленную барду можно хранить или сразу же использовать в колонном процессе для извлечения желательных компонентов. Такими компонентами могут быть, например, бетаин, глицерин, инозит и аминокислоты.

Барду, которая, возможно, осветлена и из которой, возможно, удалены нужные компоненты вышеописанным приемом, фракционируют в соответствии с изобретением на неорганическую и органическую фракции. Чтобы получить неорганическую фракцию, калий удаляют из барды новым способом в соответствии с изобретением, в котором калий удаляют в одну стадию в форме соли и/или двойной соли путем снижения pH барды за счет добавления кислоты. Соли калия могут быть осаждены или кристаллизованы обычным приемом в испарительном кристаллизаторе. Калий удаляют из барды, предпочтительно, добавлением серной кислоты и концентрированием барды в испарителе, который позволяет образовываться кристаллам.

Кислоту добавляют к жидкости для высвобождения калия в форме соли. Предпочтительно, серную кислоту добавляют для образования сульфат-ионов и для повышения выхода соли калия. Образование солей зависит от того, в каком количестве присутствуют ионы, доступные для реакции солеобразования. Поэтому образование солей калия можно регулировать добавлением желательного количества кислоты, например серной кислоты, которая дает  $\text{SO}_4^{2-}$  ионы. Количество добавленной кислоты, в свою очередь, определяет величину pH. Кислоты добавляют столько, чтобы pH был меньше примерно 5, предпочтительно менее примерно 4,2–4,5. Наиболее предпочтительным является pH 3,0–3,8.

Барду концентрируют до содержания сухих веществ около 40–80%, предпочтительно около 55–65%. Соли калия начинают осаждаться/кристаллизоваться, когда содержание сухих веществ превышает 35 мас.%. Испаритель, в котором затем проводят концентрирование, предпочтительно должен быть испарительным кристаллизатором (испаритель мгновенного действия с принудительной циркуляцией, испаритель с принудительной циркуляцией, DTV испаритель, чаша-кристаллизатор с непрерывным взбалтыванием и т. п.), с тем чтобы кристаллизацию, а именно: образование зародышей кристаллов, рост и размер кристаллов, можно было контролировать лучше. Можно добавлять кислоту либо к разбавленной барде, либо к барде, концентрированной до концентрации осаждения/кристаллизации солей калия. Последняя альтернатива наиболее предпочтительна, так как тогда легче регулировать осаждение/кристаллизацию. Получаемый осадок сульфата калия отделяют обычными приемами, например, фильтрованием, декантацией, центрифугированием или с использованием комбинации этих приемов.

Соли калия/кристаллы образуют большую часть неорганической фракции. Когда серную кислоту используют для снижения pH барды, доля сульфата калия в содержании сухих веществ обычно составляет 70–90%. Следовательно, доля калия – 30–42%. Неорганическая фракция может быть использована, например, как удобрение.

После удаления калия остается органическая фракция. Один из самых значительных компонентов этой фракции образован органическими кислотами, доля которых составляет 18–45%, предпочтитель-

но 30–45% в расчете на сухое вещество. Главную часть составляет молочная кислота и пирролидонкарбоновая кислота (ПКК), которые вместе составляют от 10 до 20%. В дополнение к ним фракция может также содержать, например, уксусную кислоту, малеиновую кислоту, янтарную кислоту, пропионовую кислоту и муравьиную кислоту в меньших концентрациях, обычно менее 1%. Фракция также содержит относительно большое количество азотсодержащих соединений; общее содержание азота фракции – около 5–12%, а содержание аминокислот – около 1–10%. Общее количество углеводов – около 5–35%. Доля золы составляет около 12–30% в расчете на сухое твердое вещество. В зависимости от переработки концентрация бетаина изменяется от 1 до 20%.

Как отмечено выше, содержание калия в органической фракции может быть доведено до желательного уровня регулированием количества добавленной серной кислоты. Обычное содержание калия – от около 3,0 до 5,5%. Величина pH изменяется обычно от 3,0 до 4,0.

Исходным материалом органической фракции является материал растительного происхождения. Состав растительного материала изменяется в связи с разнообразием почв, удобрений, погодных и других условий. Способы, используемые для переработки растительного материала, также влияют на состав конечного продукта. Поэтому состав органической фракции существенно изменяется. Для специалиста понятно, что составы, описанные здесь с их компонентами и концентрациями, являются только примерами. Объем изобретения включает в себя также другие подобные составы.

Далее приведен типичный состав органической фракции, полученной из сахарной свеклы. Концентрации приведены как процентные доли в расчете на сухое твердое вещество, %:

	Моносахариды	0,2
	Дисахариды	1,2
50	Другие углеводы	8
	Общий азот	6,5
	Бетаин	2,4
	Аминокислоты	7
	Органические кислоты	36
55	Калий	4
	Зола	15

Органическая фракция в соответствии с настоящим изобретением пригодна, например, как добавка к корму для животных и при приготовлении силоса.

Эффект органической фракции согласен изобретению может быть оценен, например, определением потери сухих веществ силоса. Когда условия приготовления силоса плохие, силос портится нежелательными микроорганизмами, которые вызывают сильное газообразование. Часть сухих веществ силоса теряется поэтому как газ, и хозяйственное использование силоса уменьшается. Влияние органической фракции на потерю сухих веществ при консервировании может быть определено измерением газообразования. Эксперимент проводят с использованием как фуража, например, тимopheевки и райграсса (плевела), в которые вводят различные концентрации органической фракции. Результаты показаны в следующей таблице.

Влияние органической фракции на потерю сухих веществ

Консервант	Потеря сухих веществ, %	
	тимopheевка	райграсс
Контроль	4,3	5,8
	4,6	6,2
	4,6	6,6
Орг. фракция, 8 л/т	4	3,6
	3,8	2,8
	4,1	2,7
Орг. фракция, 16 л/т	2,5	1,6
	2,3	1,5
	2,4	1,4

Результаты показывают, что органическая фракция заметно уменьшает потерю сухих веществ даже тогда, когда ее используют в таком небольшом количестве, как 8 л на тонну как для тимopheевки, так и для райграсса. Когда органическую фракцию добавляют в количестве 16 л/тонну, потеря сухих веществ уменьшается на половину для тимopheевки и на одну четверть для райграсса.

Следующие подробные примеры представлены для иллюстрации изобретения. Для специалиста очевидно, что описанные стадии и параметры способа могут быть модифицированы без отклонения от основной идеи изобретения. Поэтому примеры не должны быть восприняты как ограничение объема изобретения.

**Пример 1.** После стадии ферментации при производстве спирта дрож-

жи удаляют из ферментированного затора путем центрифугирования. Затор затем направляют в дистилляционную колонну, где удаляют спирт. Образованная остатками со дна колонны разбавленная барда все еще содержит около 0,05–1,5% по объему нерастворимых твердых веществ. Твердые вещества обычно образованы маленькими дрожжевыми клетками, другими микробными клетками, дебрисом разрушенных клеток и т.п. Содержание сухих веществ в жидкости варьируется между 6,5 и 13 мас.%, а содержание калия – между 10,7 и 11,7 мас.% сухого вещества.

Содержащую твердые вещества жидкость нагревают до температуры около 85–95°C. Величину pH доводят до 6,5–7,0 и жидкость осветляют в центрифуге с коническими перегородками в роторе (Westfalia SB7) при скорости вращения 8500 об./мин. Осветленную барду концентрируют в испарителе до содержания твердых веществ от около 59 до 65% с использованием испарителя с принудительной циркуляцией (Rosenlew). Кристаллы сульфата калия начинают образовываться при содержании твердых веществ около 40 мас.%.

Кристаллы сульфата калия удаляют как суспензию путем декантации. Кристаллы оседают на дно, а относительно прозрачную жидкость сливают через верх. Здесь применяют декантацию на основе силы тяжести. Для специалиста понятно, что можно использовать другие способы и средства, например центробежный аппарат для декантации или фильтрование. Общее количество отделенной суспензии кристаллов соли калия составляет 16% по объему.

Кристаллы соли калия извлекают из суспензии с помощью пресс-фильтра (Seitz Orion), содержащего бумажные фильтровальные пластины (Carlson). Кристаллы могут быть также извлечены с помощью других типов фильтров или, например, корзиночной (отжимной) центрифуги, имеющей перфорированный или сетчатый фильтр.

Декантированную жидкость также фильтруют с помощью пресс-фильтра (Seitz Orion), содержащего бумажные фильтровальные пластины (Carlson), чтобы удалить тонкие кристаллы и остаточные нерастворимые твердые вещества. Используют также вспомогательное фильтровальное вещество (Kenite 300). Фильтрование очень легко осуществимо, и пространство фильтра для сбора твердых

веществ заполняется почти полностью в процессе фильтрования.

Полученную осветленную барду затем направляют в опытный (полузаводского типа) хроматографический сепаратор и разделяют на две фракции: бетаиновую фракцию, содержащую бетаин, глицерин, инозит, моносахариды и некоторые аминокислоты, и освобожденную от бетаина фракцию барды, которая содержит большую часть ионизируемого материала, соединения с высокой молекулярной массой и т.п.

Фракцию барды с pH около 6,9 и содержанием калия около 14% в расчете на сухое вещество концентрируют до содержания сухих веществ от около 59 до 61% с использованием испарителя с принудительной циркуляцией (Rosenlew). Испарение осуществляют под вакуумом при абсолютном давлении от 120 до 200 мбар. Серную кислоту (96%) добавляют медленно к жидкости, чтобы обеспечить хорошую скорость роста кристаллов, но избежать образования новых зародышей кристаллов. Никакого нейтрализующего вещества не добавляют. Конечное значение pH жидкости – около 3,1. В этот момент суспензия содержит около 20 мас.% кристаллов. Кристаллы отделяют отжимной центрифугой, имеющей перфорированный металлический фильтр (Heine). Содержание сухих веществ в осадке кристаллов – 98%, из которых калий составляет 34%. Содержание калия в органической фракции – 4,9%, содержание органических кислот – 30% и содержание аминокислот – 4%.

**Пример 2.** Остаточную барду, которую получают, когда от барды хроматографически отделяют бетаин, перерабатывают следующим образом. 10 килограммов концентрированной серной кислоты добавляют к 600 литрам остаточной барды, которая имеет содержание сухих веществ 16,1%, из которых калий составляет 13,6%, pH жидкости при этом увеличивается до 3,9. 200 литров подкисленной жидкости направляют в испарительный кристаллизатор, т.е. в вакуумный выпарной чан емкостью 0,4 м<sup>3</sup> (изготовленный A. Gronroos Oy). Массу нагревают под давлением от 230 до 250 мбар и при температуре от 68 до 70°C. Когда рефрактометрическое содержание сухих веществ в массе увеличивается до 30%, начинают добавлять свежую жидкость и обеспечивают объем жидкости около 100 литров. Одновременно с подачей жидкости добавляют серную кислоту со скоростью,

достаточной для поддержания pH массы ниже 3,5. Когда подачу прекращают, выпаривание продолжают до тех пор, пока рефрактометрическое содержание сухих веществ в маточной жидкости не станет выше 68,5% и величина pH – 3,06. Затем массу помещают в охлаждающий кристаллизатор, где она охлаждается примерно до 26°C в течение 16 ч. Охлажденную массу центрифугируют в отжимной центрифуге (Heine). Выход после центрифуги – 30 кг осадка кристаллов и 99 кг жидкой органической фракции. Содержание сухих веществ в осадке кристаллов – 97,3%, из которых калий составляет 32,1%, следовательно содержание сульфата калия – 71,2% в расчете на сухое вещество. Содержание калия в органической фракции – 4,1% в расчете на сухое вещество.

**Пример 3.** Испарительную кристаллизацию проводят так, как описано в примере 1, используя те же параметры, но тепловую обработку заканчивают при достижении рефрактометрического содержания сухих веществ в маточной жидкости 60,0% и величины pH 3,1. Затем массу помещают в охлаждающий кристаллизатор, охлаждают до 26°C и центрифугируют так же, как описано в примере 1. Выход после центрифуги – 25 кг осадка кристаллов и 121,5 кг жидкой органической фракции. Содержание сухих веществ в осадке кристаллов – 98,2%, из которых калий составляет 40,1%, следовательно, содержание сульфата калия – 89,8% в расчете на сухое вещество. Содержание калия в органической фракции – 4,9% в расчете на сухое вещество.

**Пример 4.** Свежую барду, полученную после перегонки и имеющую среднее содержание сухих веществ 11,7%, из которых калий составляет в среднем 10,7%, нагревают до 85–95°C, после чего pH доводят до величины от около 6,5 до 7,0. Горячую барду освещают в центрифуге с коническими перегородками в роторе, откуда ее непрерывно подают в испаритель с принудительной циркуляцией типа испарителя с поднимающейся пленкой и концентрируют до содержания сухих веществ 60% (плюс-минус 1%). Концентрированную барду декантируют, пропуская ее через отстойник с временем пребывания в нем 10 ч. Суспензию, содержащую осажженный сульфат калия, удаляют со дна отстойника с объемной скоростью 10% от общего потока. Содержание сухих веществ в суспензии – 67%, из которых калий составляет 14,5%. Суспензию наг-



ревают до 60°C и пропускают через рамочную фильтровальную установку (Seitz Otion) с фильтровальной поверхностью 2,8 м². После фильтрования 270 л суспензии давление фильтрования резко возрастает, указывая на то, что фильтровальные камеры заполнены. Тогда фильтрование заканчивают и жидкость из фильтровальных камер вытесняют воздухом. Фильтровальную установку открывают и извлекают фильтровальную лепешку 90,5 кг. Лепешка имеет содержание сухих веществ 78,4%, из которых калий составляет 25,9%.

Декантированную жидкость, имеющую содержание сухих веществ 58,5%, из которых калий составляет 10,4%, нагревают до 90°C и фильтруют на той же фильтровальной установке. Диатомовую землю (Kenite 300) используют как вспомогательное фильтровальное вещество, дозировка варьируется от 0,2 до 0,4% (мас./об.). Фильтрат суспензии объемом 210 л с содержанием сухих веществ 60,1%, из которых калий составляет 9,2%, объединяют с 2430 литрами фильтрата слива, полученного при декантации. Объединенный прозрачный фильтрат разбавляют до содержания сухих веществ 50%, проводят контрольное фильтрование и извлекают из него бетаин хроматографически. После хроматографического отделения бетаина получают 9500 литров остаточной барды, содержание сухих веществ в барде 15,8%, из которых калий составляет 13,4%.

Осадок после описанного выше фильтрования суспензии растворяют в остаточной барде, содержание калия в которой повышается до 13,9%. Концентрированную серную кислоту в количестве 6,6 кг добавляют к 400 л этой жидкости, повышая тем самым pH жидкости до величины 3,8. 200 литров подкисленной жидкости направляют в испарительный кристаллизатор, например в вакуумный выпарной чан емкостью 0,4 м³ (изготовленный A. Grongoos Oy), и осуществляют кристаллизацию при испарении, как в примере 1, добавляя серную кислоту в количестве, достаточном для поддержания pH массы ниже 3,5. Тепловую обработку заканчивают, когда рефрактометрическое содержание сухих веществ в маточной жидкости повышается до около 61,1% при величине pH 3,1. Затем массу направляют в охлаждающий кристаллизатор, охлаждают до 26°C и центрифугируют. Выход после центрифугирования – 19 кг осадка кристаллов и 83 кг жидкой органической фракции. Содержание сухих веществ в осадке кристаллов – 98,0%, из которых калий

составляет 39,3%, следовательно, содержание сульфата калия – 87,8% в расчете на сухое вещество. Содержание калия в органической фракции – 4,8% в расчете на сухое вещество.

**Пример 5.** После стадии ферментации при производстве дрожжей дрожжи удаляют из ферментированной маточной жидкости путем центрифугирования. Образованная маточной жидкостью разбавленная барда все еще содержит около 0,01–0,8% по объему нерастворимых твердых веществ. Твердые вещества обычно образованы маленькими дрожжевыми клетками, другими микробными клетками, дебрисом разрушенных клеток и т. п. Содержание сухих веществ в жидкости варьируется между 3 и 7 мас.%, а содержание калия – между 11,2 и 13,1% в расчете на сухое вещество.

Содержащую твердые вещества жидкость нагревают до температуры около 65–95°C. Величину pH доводят до 6,5–7,0 и жидкость осветляют в высокоэффективной центрифуге для осветления жидкости (центрифуга с коническими перегородками в роторе, Westfalia NA7) при скорости вращения 8500 об./мин. Осветленная жидкость обычно содержит около 0–0,05% нерастворимых твердых веществ. Эффективность удаления нерастворимых твердых веществ обычно более 90%.

Осветленную барду концентрируют, как в примере 1, с теми же результатами. Кристаллы сульфата калия удаляют, как описано в примере 1.

Декантированную барду фильтруют так же, как описано в примере 1.

Освобожденную от бетаина фракцию барды с pH около 7,5 концентрируют до содержания сухих веществ от около 68 до 69% с использованием испарителя с принудительной циркуляцией (Rosenlew). Серную кислоту (96%) добавляют медленно к жидкости, чтобы обеспечить хорошую скорость роста кристаллов, но избежать образования новых зародышей кристаллов. Никакого нейтрализующего вещества не добавляют. Конечное значение pH жидкости – около 3,1. В этот момент суспензия содержит около 20 мас.% кристаллов. Кристаллы отделяют отжимной центрифугой, имеющей перфорированный металлический фильтр. Содержание сухих веществ в осадке кристаллов – 97%, из которых калий составляет 32%. Содержание калия в органической фракции – 4,1%, содержание органических кислот – 33% и содержание аминокислот – 2%.

П р и м е р 6. Свекольную барду, полученную при производстве спирта, имеющую содержание калия около 12% в расчете на сухое вещество и величину pH около 5,6 концентрируют до содержания сухих веществ от около 59 до 61 мас.% с использованием испарителя с принудительной циркуляцией (Rosenlew). Испарение осуществляют под вакуумом при абсолютном давлении примерно от 120 до 200 мбар. Серную кислоту (96%) добавляют медленно к жид-

кости. Конечное значение pH жидкости – около 3,1. В этот момент суспензия содержит около 18 мас.% кристаллов. Кристаллы отделяют отжимной центрифугой, имеющей перфорированный металлический фильтр (Heine). Содержание сухих веществ в осадке кристаллов – 97%, из которых калий составляет 32%. Содержание калия в органической фракции – 5,2%, содержание органических кислот – 22% и содержание аминокислот – около 3%.

Упорядник

Техред М. Келемеш

Коректор М.Самборська

Замовлення 520

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

