



УКРАЇНА

(19) UA (11) 26607 (13) C1
(51)6 C 12 F 3/06ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ПРОСВІТЛЕННЯ БАРДИ

1

2

(21) 96124948/М

(22) 07.06.95

(24) 11.10.99

(31) 943106

(32) 28.06.94

(33) FI

(86) /FI95/00328 (07.06.95)

(46) 11.10.99. Бюл. № 6

(56) 1. US № 2292769 A, 1942.

2. US № 2165950 A, 1939.

3. EP № 0411780 A2, кл. C 12 F 3/10, 1991.

(72) Паананен Ханну (FI), Ліндрус Мір'я (FI), Вільява Таіо (FI), Волліандер Пертті (FI)

(73) Калтор ой (FI)

(57) 1. Способ осветления барды, пригодной для колонного процесса, при котором барду осветляют осветлением, концентрированием и удалением калия, отличающийся тем, что разбавленную барду осветляют с помощью высокоэффективной центрифуги.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание сухих веществ в барде ниже 35 мас.%, предпочтительно 3-25 мас.%.
3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что pH барды доводят перед осветлением до величины от 5 до 11, предпочтительно от 6,5 до 7,5.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что барду подвергают тепловой обработке перед осветлением или одновременно с ним.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что при этом температура выше 70°C, предпочтительно выше 90°C.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что концентрирование осуществляют испарением барды до содержания сухих веществ от 50 до 80 мас.%.
7. Способ по п.6, отличающийся тем, что концентрирование осуществляют испарением барды до содержания сухих веществ от 55 до 65 мас.%.
8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что калий удаляют как сульфат калия путем регулируемой кристаллизации.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что барду разбавляют перед колонным процессом.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что барду разбавляют до содержания сухих веществ от 2 до 20 мас.%.
11. Барда, осветленная способом по любому из пп.1-8, для использования в колонном процессе.

Изобретение относится к новому способу осветления барды. Точнее, изобретение описывает способ, в котором разбавленную барду осветляют с помощью

высокоэффективной центрифуги. Барду затем концентрируют и удаляют калий путем регулируемой кристаллизации солей калия и отделения этих кристаллов от жидкости.

(19) UA (11) 26607 (13) C1

Свекольную мелассу, а также свекольный сок широко используют в качестве сырья в промышленных процессах ферментации при производстве спирта, дрожжей, лимонной кислоты, глутаминовой кислоты, лизина и многих других продуктов ферментации. Когда главный продукт извлекают из ферментативного бульона, как побочный продукт остается разбавленный бульон. Когда этот разбавленный побочный продукт концентрируют, его, в основном, называют "бардой". Традиционные способы утилизации барды – удаление ее как отходов в окружающую среду (часто без концентрирования), ее применение как калийного удобрения и ее применение как добавки к корму для скота. Первое ограничено требованиями по охране окружающей среды, следовательно, увеличивается применение для двух последних целей. Однако потребность для этих двух целей ограничена, и на рынке существует опасная ситуация избытка предложения. Поэтому возникает повышенный интерес к извлечению полезных компонентов из барды.

Например, бетанин может быть извлечен способом хроматографического разделения, как описано в патентах США № 4359430 и 5127957 (Heikkila et. al.). Бетанин может быть также извлечен с использованием ионообменников, которые могут быть либо катионными, либо анионными. Другими компонентами, которые могут быть извлечены, являются глицерин, моносахариды, аминокислоты и янтарная кислота. Извлечение глицерина и глюкозы и отделение аминокислот описано в Burris B.D. Recovery of Chemicals such as Glycerol, Dextrose, and Aminoacids from Dilute Broths, International Conference on Fuel Alcohols and Chemicals from Biomass, Miami Beach, Florida, 1986; European Patent Application 0411780 A2 (Kampen) раскрывает извлечение, например, глицерина, бетанина и янтарной кислоты.

Важнейшая трудность в связи с известными способами заключается в том, что колонные процессы, такие как хроматографическое разделение и ионообмен, нуждаются в использовании исходного материала, который не содержит значительных количеств нерастворимых твердых веществ. Извлечение барды является дорогостоящим и трудным. Барда, предварительно обработанная известными способами, нестабильна и является причиной образования осадков впоследствии, в результате чего смола, используемая в колонных процессах, быстро становится грязной. Из-за этих проблем на практике

очень неэкономично и даже невозможно осуществлять вышеописанные колонные способы как длительные непрерывные процессы.

Например, после получения спирта путем дрожжевой ферментации, дрожжи в некоторых случаях отделяют и часть их возвращают назад на стадию ферментации, в то время как часть их может быть сконцентрирована в сухие дрожжи. Однако отделение дрожжей недостаточно эффективно, только фракция, перенесенная на стадию перегонки, после отделения содержит, как правило, более 1% по объему дрожжей. После стадии перегонки и концентрирования разбавленной барды количество дрожжей увеличивается примерно до 6 об.%, одновременно также увеличивается количество твердых солей. Дрожжи легче концентрированной барды, а твердые соли тяжелее, вследствие этого они не могут быть отделены простым приемом в одну стадию.

Способ извлечения компонентов из побочного продукта ферментации, описанный в European Patent Application 0411780 A2 (Kampen), также содержит стадию осветления, на которой побочный продукт, полученный после ферментации и перегонки, подвергают микрофильтрации с использованием неорганических мембран, имеющих размеры пор в пределах от около 0,1 до 10 мкм. Пример 8 этой ссылки описывает способ осветления свекольной барды. Свекольная барда является побочным продуктом ферментации сахарной свеклы в этанол, и ее осветляют способом, при котором барду подвергают микрофильтрации с перекрестным потоком с использованием неорганических мембран из альфа-оксида алюминия, имеющих размер пор 0,2 мкм, пермиат ферментативно обрабатывают при 50°C, чтобы гидролизовать белковое вещество, выпаривают до содержания твердых веществ выше 66 мас.% и кристаллизуют путем охлаждения и формирования, в разминающем устройстве (типа глиномалки), кристаллов сульфата калия, которые удаляют центрифугированием. Осветленную таким способом свекольную барду подвергают затем нескольким стадиям хроматографического разделения для извлечения бетанина и глицерина. Способ является очень дорогостоящим по нескольким причинам. Во-первых, жидкий поток через мембраны является очень маленьким, требующим поэтому обширной поверхности мембраны для переработки приемлемых коли-

честв барды. Установка для микрофилтрации, имеющая достаточную поверхность, является большим капиталовложением, и ее эксплуатация и обслуживание были бы также очень дороги. Другая проблема заключается в том, что долгосрочная устойчивость коммерчески доступных мембран является недостаточной на практике.

Во-вторых, состав барды точно не установлен, поэтому ферментативная обработка затруднена. Доступные ферменты протеазы разработаны для другой цели, и поэтому их активность и устойчивость не оптимизированы для этого применения. Это приводит к очень дорогостоящей стадии ферментативной обработки.

В-третьих, осаждение сульфата калия осуществляют путем кристаллизации при охлаждении в разминающем устройстве после концентрирования барды посредством выпаривания при концентрации твердых веществ выше 66 мас.%. Это затрудняет контроль кристаллизации, поэтому распределение размеров кристаллов становится очень плохим. На стадии кристаллизации образуется концентрированная и вязкая масса барды, которая содержит очень тонкие кристаллы, которую трудно перерабатывать и от которой трудно отделить кристаллы. Как отмечает также и Камрен, отделение кристаллов требует системы из центрифугирования, промывания и сушки кристаллов, таким образом увеличивая стадию процесса и себестоимость.

Изобретение относится к новому способу осветления барды. В способе в соответствии с настоящим изобретением разбавленную барду осветляют посредством высокоэффективного центрифугирования. Осветленную жидкость концентрируют. Во время стадии концентрирования соли калия осаждают или кристаллизуют регулируемым способом, а осадок или кристаллы отделяют от концентрированной барды. В соответствии с изобретением, отделение дрожжей осуществляют более эффективно, так что количество дрожжей остается несомненно ниже 1%, даже ниже 0,1%. Это возможно, когда в соответствии с изобретением барду осветляют, когда она разбавлена, тогда когда дрожжи тяжелее барды.

Способ, согласно изобретению, осветления барды обеспечивает устойчивый и безопасный субстрат для колонных процессов, подобных хроматографическому разделению и/или ионообмену. Способ в соответствии с изобретением является простым, его можно легко осуществить с доступным оборудованием.

Изобретение также относится к барде, осветленной описанным выше способом. Барда, осветленная в соответствии с изобретением, является устойчивой, ее можно хранить и транспортировать как таковую. Барда, осветленная в соответствии с изобретением, также очень хорошо подходит в качестве субстрата для колонных процессов.

Изобретение также относится к кристаллам соли калия, полученным описанным выше способом. Кристаллы соли калия, полученные в соответствии с изобретением, значительно более высокого качества, чем кристаллы, полученные известными ранее способами, особенно, если их объединяют с фракциями сульфата калия, полученными после колонной обработки (обработок) осветленной барды.

Изобретение относится к новому способу осветления барды путем осветления, концентрирования и удаления калия. Способ согласно изобретению отличается тем, что разбавленную барду осветляют посредством высокоэффективного центрифугирования.

Осветление проводят преимущественно разбавленной барды с величиной pH между 5 и 11. Еще более предпочтительно, чтобы величина pH была доведена до величины около 6,5 до 7,5. Барда, которая должна быть переработана, может быть разбавленным побочным продуктом ферментации, взятым как таковой из процесса ферментации. Содержание сухого твердого вещества таковой барды составляет около 3-16% по массе. Содержание калия в барде - около 11-13%, а содержание бетаина - около 11-19% в расчете на сухое вещество. Способ в соответствии с изобретением является также применимым для обычной концентрированной барды, которую затем разбавляют перед осветлением.

Разбавленную барду осветляют с помощью высокоэффективной центрифуги, такой как высокоэффективная центрифуга для осветления жидкости (центробежный осветлитель). Подходящим устройством, например, является центрифуга с коническими перегородками в роторе (центробежный сепаратор). Осветление проводят при низком содержании твердых веществ. Содержание сухих веществ должно быть менее 35 мас.%, предпочтительно 3-25 мас.%. Наилучшего результата осветления достигают при проведении этой стадии, когда содержание сухих веществ так низко, как только возможно после того, как первичный продукт ферментации от-

деляют от разбавленной барды, а разбавленную барду подвергают тепловой обработке при температуре выше 70°C, предпочтительно выше 90°C.

Например, при производстве спирта дрожжи отделяют с помощью центрифуги для отделения дрожжей, а супернатант перегоняют для отделения спирта от разбавленной барды. Разбавленный остаточный раствор после перегонки образует разбавленную барду, которая может быть осветлена с помощью упомянутого выше высокоэффективного центробежного осветлителя. При производстве дрожжей их также отделяют от ферментативного бульона путем центрифугирования. Полученную в результате разбавленную барду подвергают тепловой обработке или концентрированию до концентрации 10 масса/масса-%. При тепловой обработке осаждаются белки, а сухое белковое вещество затем легче отделить. Тепловая обработка может быть осуществлена как отдельная стадия, или она может быть реализована одновременно с какой-либо другой стадией. Например, стадия перегонки спиртового производства является достаточно эффективной стадией тепловой обработки для обеспечения хорошего результата. Величину pH разбавленной барды, которая должна быть подвергнута тепловой обработке, доводят до величины, с которой возможно обеспечить хорошую устойчивость, чтобы избежать осаждения в последующих колонных процессах. Величина pH не является очень значимой для самого осветления. В основном, pH – около 5–11, предпочтительно – около 6,5–7,5. Любое вещество, такое как гидроксид натрия или карбонат натрия, какое обычно используют для доведения pH, может быть использовано и здесь. Разбавленную барду затем осветляют с помощью высокоэффективной центрифуги. Осветление проводят, необязательно, при повышенной температуре выше 70°C, предпочтительно выше 90°C, тогда не требуется отдельная стадия тепловой обработки.

Осветленную барду затем концентрируют в испарительной системе до содержания сухих веществ около 50–80 мас.%, предпочтительно около 55–65 мас.%. Соли калия осаждают или кристаллизуют во время концентрирования предпочтительно регулируемым способом. Концентрирование осуществляют таким путем, чтобы содержание сухих веществ не превышало величины, необходимой для отделения кристаллов. Очень высокое содержание сухих веществ приводит к образованию

вязкой смеси, которая затрудняет отделение кристаллов. Калий осаждают в форме соли и/или двойной соли. Образование соли зависит от того, как много присутствует ионов, доступных для реакции солеобразования. В основном, присутствует достаточно сульфат-ионов. Образование калийных кристаллов можно регулировать добавлением желательного количества подходящей кислоты, например серной кислоты, которая дает SO_4^{2-} для потребления. Целесообразно проводить концентрирование до более высокого содержания сухих веществ, чем то, которое применимо в последующем колонном процессе, так как жидкость затем может быть разбавлена перед колонным процессом. Такая стадия разбавления повышает уверенность в том, что все нерастворимые вещества, такие как пересыщенные калийные соли, будут удалены перед колонными процессами. Калийные соли начинают осаждаться/кристаллизоваться, когда содержание сухих веществ достигает более 35 мас.%. Испаритель, где затем проводят концентрирование, должен быть предпочтительно испарительным кристаллизатором (испарителем мгновенного действия с принудительной циркуляцией, испарителем с принудительной циркуляцией, DTV испарителем, чашей-кристаллизатором с непрерывным взбалтыванием и т.п.) с тем, чтобы кристаллизацию, т.е. образование зародышей кристаллов, рост и размеры кристаллов, можно было лучше контролировать.

Соль калия/кристаллы отделяют от концентрированной барды, например, декантацией, фильтрованием или сочетанием этих процессов.

Декантированную жидкость фильтруют с помощью напорных фильтров с использованием фильтровальных пластин, вспомогательного фильтровального вещества или их комбинации.

После фильтрования получают осветленную и устойчивую барду, высоко пригодную для колонных процессов. Осветленную барду можно хранить или использовать немедленно в колонном процессе для извлечения желаемых компонентов. Целесообразно подвергнуть барду непосредственно перед колонным процессом контрольному фильтрованию, после которого барду разбавляют, при желании, до концентрации 2–20 мас.%.

Осадок или суспензия кристаллов соли калия, получаемая как побочный продукт, может быть использована как таковая или объединена с побочным продук-

том, имеющим высокое содержание калия, т.е. побочным продуктом, который получают, когда из осветленной барды извлекают компоненты посредством колонного процесса. Последнее объединение считается предпочтительным.

Следующие детальные примеры представлены для иллюстрации изобретения. Очевидно для специалиста в этой области, что описанные стадии и параметры способа могут быть модифицированы без отклонения от основной идеи изобретения. Таким образом, примеры не следует понимать как ограничение объема изобретения.

Пример 1. После стадии ферментации при производстве спирта дрожжи удаляют из ферментированного затора путем центрифугирования. Затор затем направляют в перегонную 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.%.
5

Содержащую твердые вещества жидкость нагревают до около 85–95°C. Доводят pH до величины около 6,5–7,0 и осветляют жидкость в центрифуге с коническими перегородками в роторе (Westfallia SB7) при скорости вращения 8500 об./мин. Скорость вращения в 8500 об./мин дает максимальную величину g 9000 на внешнем кольце центрифуги. С таким типом устройства осветление имеет место, однако, главным образом в наборе перегородок, где величины g значительно ниже, например в пределах от 2000 до 5000 g . На основе описания изобретения специалисту понятно, что для цели изобретения более высокая величина g лучше. Так, величина g может изменяться в зависимости от типа устройства в широких пределах, от около 2000 до около 15000 g . Осветленная жидкость обычно содержит около 0–0,05% нерастворимых твердых веществ. Эффективность удаления нерастворимых твердых веществ составляет обычно более 90%.
10

Осветленную барду затем концентрируют в испарителе с принудительной циркуляцией (Rosenlew) до содержания твердых веществ около 59–65%. Испарительная часть предназначена для переработки кристаллизующегося материала. Кристал-

лы сульфата калия начинают образовываться при содержании сухих веществ около 40 мас.%. Когда содержание сухих веществ достигает примерно 60 мас.%, вязкость суспензии кристаллов быстро возрастает, и скорость теплопередачи испарителя быстро снижается. Поэтому конечное содержание сухих веществ ограничивают этим уровнем в этом испытании. При производстве в промышленных масштабах продукт может быть сконцентрирован до более высокого содержания сухих веществ (даже более 70 мас.%).
15

Кристаллы сульфата калия удаляют как суспензию путем декантации. Кристаллы опускаются на дно, а относительно прозрачную жидкость сливают через верх. Здесь используют декантацию на основе силы тяжести. Очевидно для специалиста, что возможно применение других способов и средств, например центробежного аппарата для декантации.
20

Кристаллы соли калия извлекают из суспензии с помощью фильтр-пресса (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.
25

Декантированную жидкость также фильтруют фильтр-прессом (Seitz Orion), с бумажными фильтровальными пластинами (Carlson) для удаления тонких кристаллов и остаточных нерастворимых твердых веществ. Применяют также вспомогательное фильтровальное вещество (Kenite 300). Фильтрация очень легко осуществима, и пространство фильтра для сбора твердых веществ заполняется почти полностью в процессе фильтрации.
30

В качестве сравнения, осуществляют соответствующее фильтрование барды без предварительного осветления, фильтрование при этом очень затруднено. Перепад давления на фильтре растет резко, и фильтр забивается через короткое время.
35

Проводят также пробное испытание на образование накипи, при котором испытываемую барду, предварительно обработанную в соответствии с изобретением, и барду, которая не была предварительно обработана, подвергают хроматографическому разделению. Эксперимент продолжают в течение трех недель для барды, предварительно обработанной в соответствии с настоящим изобретением, и только очень небольшие количества грязи собираются на смоле за это время. А в случае
40

50

55

барды, которая не была предварительно обработана, смолы, использованные в хроматографическом разделении, собирают массу грязи и полностью забиваются за значительно более короткий период времени: они остаются работоспособными только в течение периода порядка от одного дня до двух недель.

Пример 2. Разбавленную барду получают, как в примере 1, но после перегонки ее концентрируют в испарителе с падающей пленкой при температуре от 110 до 125°C. Содержание сухих веществ в жидкости изменяется после стадии концентрирования от 13 до 21 мас.%. Содержание нерастворимых твердых веществ составляет 0,25–1,3% по объему.

Содержащую твердые вещества жидкость затем охлаждают до 85–95°C. Величину pH доводят до около 6,5–7,5, и жидкость осветляют в высокоэффективной центрифуге для осветления жидкости (Westfallia SB7) при скорости вращения 8500 об./мин. Осветленная жидкость обычно содержит около 0–0,05% нерастворимых твердых веществ. Эффективность удаления нерастворимых твердых веществ составляет, таким образом, обычно более 90%.

Осветленную барду концентрируют способом, описанным в примере 1, с подобными результатами.

Кристаллы сульфата калия удаляют так же, как описано в примере 1.

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

Барду, предварительно обработанную таким же способом, подвергают в течение трех недель испытанию на образование накипи при хроматографическом разделении способом, описанным в примере 1, с подобными результатами. Предварительная обработка, таким образом, эффективно предотвращает возникновение проблем с загрязнением при колонном процессе.

Пример 3. После стадии ферментации при производстве дрожжей дрожжи удаляют из ферментированной маточной жидкости путем центрифугирования. Маточная жидкость образует разбавленную барду, которая 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 варьируется между 3 и 7 мас.%.
Содержащую твердые вещества жидкость нагревают до около 85–95°C. Дово-

дят pH до величины 6,5–7,0 и осветляют жидкость в центрифуге с коническими перегородками в роторе (Westfallia NA7) при скорости вращения 8500 об./мин. Осветленная жидкость обычно содержит около 0–0,05% нерастворимых твердых веществ. Эффективность удаления нерастворимых твердых веществ составляет, таким образом, обычно более 90%.

Осветленную барду концентрируют способом, описанным в примере 1, с подобными результатами.

Кристаллы сульфата калия удаляют так же, как описано в примере 1.

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

Барду, предварительно обработанную таким же способом, подвергают в течение трех недель испытанию на образование накипи при хроматографическом разделении способом, описанным в примере 1, с подобными результатами. Предварительная обработка, таким образом, эффективно предотвращает возникновение проблем с загрязнением при колонном процессе.

Пример 4. Свежую барду, полученную после перегонки и имеющую среднее содержание сухих веществ 11,7% нагревают до 85–95°C, после чего pH доводят до величины около 6,5–7,0. Горячую барду осветляют в центрифуге с коническими перегородками на 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 пропусканием 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 составляет 67%. Суспензию нагревают до 60°C и пропускают через фильтровальную установку типа рамного фильтр-пресса (Seits Orion) с фильтровальной поверхностью 2,8 м². После фильтрования 270 л суспензии давление фильтрования резко возрастает, показывая, что камеры фильтра заполнены. Тогда фильтрование прекращают и жидкость в камерах вытесняют воздухом. Фильтровальную установку открывают и извлекают фильтровальную лепешку 90,5 кг. Лепешка имеет содержание сухих веществ 78,4%, из которых содержание калия составляет 25,9%.

Декантированную жидкость, имеющую содержание сухих веществ 58,5%, из ко-

торых 10,4% калия, нагревают до 90°C и фильтруют на той же фильтровальной установке. Как вспомогательное вещество для фильтрования используют диатомовую землю (Kenite 300) в дозе, варьирующей от 0,2 до 0,4% (масса/объем). Фильтрат суспензии объемом 210 л с

содержанием сухих веществ 60,1% объединяют с 2430 литрами переточного фильтрата декантации. Объединенный прозрачный фильтрат разбавляют до содержания сухих веществ 50%, проводят контрольное фильтрование и подают в колонный процесс для извлечения бетаиновой фракции.

Упорядник

Техред М. Келемеш

Корректор О. Обручар

Замовлення 518

Тираж

Підписне

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

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

•

1

•

1

1

4

✱

•

2

✱

•

1

4

→

Verz.

—

4

2

2

—

3

2

1

•

1

1

1