

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ННІ холоду, кріотехнології та екоенергетики ім. В.С. Мартиновського

Кафедра екології, води та природоохоронних технологій.

Ступінь вищої освіти Магістр

Спеціальність 183 «Технології захисту навколишнього середовища»

Освітня програма Технології захисту навколишнього середовища



КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему **Дослідження технологій утилізації відходів бродильних
виробництв**

Здобувача Гобачьова Д.С.

2 курсу ТЗС-467 групи

Керівник доцент Гаркович О.Л.

Кваліфікаційна робота допускається до захисту

Рішення кафедри від _____ 2024 р., протокол № _____

Завідувач кафедри ЕВтаПТ _____ **Олексій ГАРКОВИЧ**

Одеса - 2024 рік

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ННІ холоду, кріотехнології та екоенергетики ім. В.С. Мартиновського
Кафедра екології, води та природоохоронних технологій.

Ступінь вищої освіти Магістр

Спеціальність 183 «Технології захисту навколишнього середовища»

Освітня програма Технології захисту навколишнього середовища

ЗАТВЕРДЖУЮ
завідувач кафедри
к-т біол. наук, доц.

_____ **О.Л. Гаркович**

“ _____ ” _____ 2024 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Гобачьова Дениса Сергійовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Дослідження технологій утилізації відходів бродильних виробництв»

Затверджена наказом ОНТУ від “28” 03 2024 року, наказ № 139-03

2. Термін здачі здобувачем закінченої роботи 29.11.24.

3. Вихідні дані до роботи вихідна сировина та технології утилізації відходів бродильних виробництв, технології переробки післяспиртової барди; матеріали переддипломної практики; принципи анаеробної технології зброджування

4. Перелік питань, які потрібно розробити схарактеризувати вихідну сировину та технології утилізації відходів бродильних виробництв; здійснити порівняльний аналіз переробки післяспиртової барди; обґрунтувати можливість застосування анаеробної технології зброджування для переробки післяспиртової барди; експериментально перевірити зміну складу післяспиртової зернової барди за застосування анаеробної технології зброджування

5. Перелік графічного матеріалу (з зазначенням обов'язкових креслень) таблиці та схеми, що відображають хід виконання випускної кваліфікаційної роботи

6. Консультанти по роботі, із зазначенням розділів роботи, що стосуються їх

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1. Аналітичний огляд вихідної сировини та технологій утилізації відходів бродильних виробництв	Гаркович О.Л., к.б.н, доц.	02.09	30.09
2. Матеріали та методи дослідження	Гаркович О.Л., к.б.н, доц.	30.09	16.10
3. Теоретичне обґрунтування та експериментальна перевірка процесу утилізації післяспиртової зернової барди за застосування анаеробної технології зброджування	Гаркович О.Л., к.б.н, доц.	16.10	18.11
4. Охорона праці та ЦЗ	Гаркович О.Л., к.б.н, доц.	18.11	26.11

7. Дата видачі завдання 02.09.2024 р.

Керівник _____ Олексій ГАРКОВИЧ

Завдання прийняв до виконання _____ Денис ГОБАЧЬОВ

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів випускного проекту (роботи)	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналітичний огляд вихідної сировини та технологій утилізації відходів бродильних виробництв	30.09.24	
2	Матеріали та методи дослідження	16.10.24	
3	Теоретичне обґрунтування та експериментальна перевірка процесу утилізації післяспиртової зернової барди за застосування анаеробної технології зброджування унтів	18.11.24	
4	Охорона праці та ЦЗ	26.11.24	
5	Оформлення результатів виконаної роботи	29.11.24	

Здобувач вищої освіти _____ Денис ГОБАЧЬОВ

Керівник роботи _____ Олексій ГАРКОВИЧ

Несу відповідальність за ідентичність електронного та друкованого варіантів кваліфікаційної роботи, даю згоду на обробку персональних даних та не заперечую проти розміщення кваліфікаційної роботи на офіційних web-ресурсах ОНТУ.

Підтверджую, що в кваліфікаційній роботі відсутні порушення норм академічної доброчесності.

Здобувач вищої освіти Денис ГОБАЧЬОВ _____

АНОТАЦІЯ

Випускна кваліфікаційна робота магістра: сторінок – 79, рис. – 7 табл. – 13, формули – 18, література – 46.

Перелік ключових слів: бродильні виробництва, барда, технології переробки барди, метаногенез, методи очищення рідких відходів.

Мета роботи – обґрунтувати та експериментально перевірити технологію переробки рідких відходів бродильних виробництв.

Для досягнення мети поставлено **такі завдання:** проаналізувати етапи отримання післяспиртової барди, її склад та існуючі технології переробки; розробити технологію переробки післяспиртової барди на основі анаеробного зброджування; експериментально перевірити ключові параметри переробки барди та продуктів бродіння; оцінити склад отриманих продуктів та рівень очищення стічних вод.

Об’єкт дослідження – післяспиртова зернова барда.

Предмет дослідження – процес її переробки за допомогою анаеробного зброджування.

Кваліфікаційна робота магістра складається з таких розділів:

Розділ 1. Здійснено огляд вихідної сировини та технологій утилізації відходів бродильних виробництв, наведена загальна характеристика бродильних виробництв, існуючі технології переробки післяспиртової барди.

Розділ 2. Визначені об’єкти, охарактеризовані методи дослідження та розроблена програма проведення дослідження. Обґрунтовані параметри роботи метантенка в мезофільному і термофільному періодичному режимах зброджування та визначені методи визначення фізико-хімічних показників.

Розділ 3. Теоретично обґрунтований та експериментально перевірений процес утилізації післяспиртової зернової барди за застосування анаеробної технології зброджування, наведена методологічна база досліджень, характеристика активного мулу для одержання біогазу та зміна складу післяспиртової зернової барди за застосування анаеробної технології.

Розділ 4. Наведено правила безпеки та обов’язкові вимоги для роботи в лабораторії. Здійснено аналіз потенційно небезпечних та шкідливих факторів.

Розділ 5. Розкрито поняття захисту населення і територій у разі загрози або виникнення надзвичайних ситуацій (НС).

ЗМІСТ

	Сторінки
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ВИХІДНОЇ СИРОВИНИ ТА ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ БРОДИЛЬНИХ ВИРОБНИЦТВ.....	8
1.1. Загальна характеристика бродильних виробництв.....	8
1.2. Технологія виробництва спирту та характеристика основних технологічних процесів.....	13
1.3. Промислові технології переробки післяспиртової барди.....	21
Висновки до першого розділу.....	30
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	32
2.1. Загальна методика експериментальних досліджень.....	32
2.2. Програма експериментальних досліджень.....	32
2.3. Параметри роботи метантенка в мезофільному і термофільному періодичному режимах зброджування.....	33
2.4. Методи визначення фізико-хімічних показників.....	38
Висновки до другого розділу.....	41
РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПЕРЕВІРКА ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ ПІСЛЯСПИРТОВОЇ ЗЕРНОВОЇ БАРДИ ЗА ЗАСТОСУВАННЯ АНАЕРОБНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ЗБРОДЖУВАННЯ.....	42
3.1. Методологічна база досліджень.....	42
3.2. Характеристика активного мулу для одержання біогазу за анаероброю переробки післяспиртової барди.....	51
3.3. Зміна складу післяспиртової зернової барди за застосування анаеробної технології зброджування.....	55
Висновки до третього розділу.....	65
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	67
РОЗДІЛ 5. ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ.....	71
ВИСНОВКИ.....	73
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	75

ВСТУП

Сучасні темпи розвитку харчової промисловості та збільшення обсягів супутніх відходів становлять серйозну загрозу довкіллю, особливо за умови недостатнього впровадження технологій їх утилізації. Це зумовлено активним перебігом процесів гниття та бродіння, які виділяють речовини, що забруднюють атмосферу, ґрунти й водойми. Масове потрапляння таких відходів у природу порушує баланс мікроорганізмів, включно з патогенними.

Утилізація технологічних відходів харчової галузі має певні особливості. Значні обсяги таких відходів накопичуються на підприємствах і, попри їхній потенціал як цінної сировини для виробництва кормових і харчових добавок, вони швидко псуються через активізацію мікрофлори та ферментів.

Під час виробництва спирту із зерна утворюється великий обсяг відходів – післяспиртова барда. Її скидання у водойми спричиняє забруднення довкілля, хоча цей продукт має високі кормові властивості завдяки збереженню білка зерна, який не переробляється під час виробництва етанолу.

Одним із перспективних методів утилізації відходів бродильних виробництв є анаеробне зброджування, яке дозволяє отримувати біогаз. Цей підхід є актуальним у контексті вирішення енергетичної та екологічної кризи. Основою технології є метанове бродіння, що має унікальні особливості й потребує подальших досліджень для його впровадження у великих масштабах. Тому розробка енергоефективних технологій переробки рідких відходів є пріоритетним завданням для розвитку харчової промисловості України.

Мета роботи – обґрунтувати та експериментально перевірити технологію переробки рідких відходів бродильних виробництв.

Для досягнення мети поставлено такі **завдання**:

- проаналізувати етапи отримання післяспиртової барди, її склад та існуючі технології переробки;
- розробити технологію переробки післяспиртової барди на основі анаеробного зброджування;
- експериментально перевірити ключові параметри переробки барди та продуктів бродіння;
- оцінити склад отриманих продуктів та рівень очищення стічних вод.

Об'єкт дослідження – післяспиртова зернова барда.

Предмет дослідження – процес її переробки за допомогою анаеробного зброджування.

Методи дослідження – аналітичні, хімічні та фізико-хімічні.

Обробку результатів проводили статистичними методами (t-критерій Стьюдента) з використанням Excel.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ВИХІДНОЇ СИРОВИНИ ТА ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ БРОДИЛЬНИХ ВИРОБНИЦТВ

1.1. Загальна характеристика бродильних виробництв

Бродіння – це біохімічний процес розщеплення вуглеводів, що відбувається за участю мікроорганізмів або їхніх ферментів. У цьому процесі, також відомому як ферментація, молекули, такі як глюкоза, розкладаються мікроорганізмами. У промисловості застосовуються різні види бродіння, зокрема [1, 2]:

- спиртове бродіння: ферментативний процес часткового окиснення гексоз із утворенням спирту;

- молочнокисле бродіння: анаеробне окиснення вуглеводів із утворенням молочної кислоти як кінцевого продукту;

- метанове бродіння: біотехнологічний метод перетворення органічних матеріалів на метан і вуглекислий газ у анаеробних умовах;

- пропіоновокисле бродіння: анаеробне окиснення вуглеводів бактеріями родини *Propionibacteriaceae* з утворенням пропіонової та оцтової кислот, а також вуглекислого газу;

- маслянокисле бродіння: окиснення вуглеводів бактеріями родів *Clostridium*, *Butyrivibrio*, *Eubacterium* та *Fusobacterium* з утворенням масляної та оцтової кислот, етанолу, ацетону, ізопропанолу, бутанолу, вуглекислого газу та водню;

- лимоннокисле бродіння: окиснення вуглеводів, спиртів і органічних кислот до лимонної кислоти за участю пліснявих грибів родів *Aspergillus* і *Penicillium*;

Такий підхід забезпечує широкий спектр застосувань у харчовій, хімічній та енергетичній промисловостях.

Бродильна промисловість включає наступні види: виробництво

етилового спирту, виробництво пива, виробництво вина, виробництво хлібопекарських дріжджів, виробництво ацетону, виробництво бутилового спирту, виробництво харчових органічних кислот (оцтової, лимонної, молочної), антибіотиків, виробництво біогазу та інше [1, 2].

Основним видом сировини в бродильних виробництвах є рослинна [3, 4].

Існують різні класифікації сировини: за консистенцією, переважанню будь-якої хімічної речовини, цільовим призначенням та ін. У бродильній галузі сировину класифікують у залежності від переважного вмісту в ній будь-якого вуглеводу. Виходячи з цього, сировина поділяється на [3, 4]:

- крохмалевмісну – зернові злаки, картопля;
- цукровмісну – меляса, виноград, цукровий буряк, плоди, ягоди;
- містить клітковину – деревина, сульфідний луг;
- специфічну – хміль та інша пряно-ароматична сировина.

Таблиця 1.1 – Класифікація сировини бродильних виробництв [4].

Група	Сировина	Середній вміст зброджуваних речовин, %
Сировина в складі якої є цукор	Цукровий буряк	17-18
	Меляса	45-50
Сировина в складі якої є крохмаль	Картопля	17-18
	Зернові культури	47-50
Сировина в складі якої є целюлоза	Відходи деревообробної промисловості	–

Цукровий буряк – (%) вода – 75%, сухі речовини – 25 (сахароза – 17,5, інвертний цукор – 0,1, рафіноза – 0,01-0,03, целюлоза – 1,2, геміцелюлоза – 1,1, пектинові речовини – 2,4, азотисті речовини – 1).

Меляса (кормова або цукробурякова патока) – відхід цукробурякового виробництва. Вихід меляси при виробництві цукру становить 3-5% від маси буряка. Склад, %: вода – 18-25, сухі речовини – 75-82 (сахароза – 45-50,

інвертний цукор – 1, рафіноза – 1-2, знецукри – 35-40). Через високий вміст сахарози добре зберігається і при зберіганні не здатна до бродіння. Мікрофлора містить – дикі дріжджі, дріжджеподібні грибки і бактерії [4, 5].

Картопля – середній хімічний склад картоплі, %: вода – 75, сухі речовини – 25 (безазотисті екстрактивні речовини (основна частина крохмаль) – 20,8, азотисті речовини – 2, клітковина – 1, мінеральні речовини – 1). Вміст крохмалю коливається 12-18%, цукру в картоплі менше 1%.

Зернові культури – в пивоварній промисловості – ячмінь, у спиртовій промисловості – кукурудза, ячмінь, овес, просо, жито, пшениця.

Таблиця 1.2 – Хімічний склад зернових [5].

Культура	Крохмаль, %
Ячмінь	46,0
Кукурудза	51,3
Овес	36,9
Просо	45,9
Жито	47,9
Пшениця	54,6

Сировина, яка використовується повинна володіти високим вмістом крохмалю або цукру, мати хороші терміни зберігання та бути економічно вигідною для процесу переробки. До таких видів сировини належать картопля, зернові культури, цукрові буряки, тростина та меляса різного походження.

З технологічної точки зору найбільш придатною є картопля, оскільки вона містить у 3-4 рази більше крохмалю, ніж зернові культури. Проте в Україні, через невеликі обсяги вирощування картоплі, її давно не використовують.

Підходить практично будь-яке зерно, однак найкращою культурою для цієї мети є кукурудза. Окрім кукурудзи, для спиртового виробництва застосовуються також жито, пшениця, ячмінь, овес, тритікале та інші культури. Зерно в середньому складається з 14% води та 86% сухих речовин. Зі сухих компонентів приблизно 84% складають органічні речовини, а 2% – мінеральні. Серед органічних компонентів основною є крохмаль, що складає

52%, цукри – 3%, клітковина – 6%, пентозани та пектинові речовини – 9%, азотні сполуки – 11%, жир – 3%. Крохмаль є основною складовою зерна, яка переробляється на спирт.

Окрім цього, використовують також мелясу, яка є побічним продуктом цукрової промисловості. Меляса має високий вміст цукрів, що сприяє ефективному процесу бродіння, і є цінною сировиною для виробництва спирту. Меляса, яка надходить на спиртові заводи, повинна відповідати певним вимогам, які визначаються в спеціальних документах, що регулюють її використання в промисловості, що наведені в табл. 5.3 [5].

Таблиця 1.3 – Фізико-хімічні показники бурякової меляси [5]

Показник	Норма
Вміст сухих речовин, %, не менше	75,0
Вміст цукрози, % , не менше	43,0
Вміст суми зброджуваних цукрів, %, не менше	44,0
Вміст інвертного цукру в %, не більше	0,5
pH середовища	6,7-8,5
Вміст азоту в %, не менше	1,3

Вода, яка використовується в технологічних процесах спиртового виробництва, є важливим компонентом, оскільки вона входить до складу напівпродуктів і суттєво впливає на хід процесів і якість кінцевої продукції. Згідно з нормативами, технологічна вода повинна відповідати вимогам, встановленим для питної води, що регулюються стандартами ДСТУ 7525:2014 та ДСанПіН 2.2.4-171-10. Зазвичай для технологічних потреб застосовують артезіанську воду або воду з міського водопроводу, в той час як для технічних потреб використовуються води з відкритих джерел, таких як річки або ставки [6, 7].

У виробництві спирту з крохмалевмісної сировини необхідним є використання оцукрюючих матеріалів, що містять комплекс ферментів для гідролізу полімерів, таких як крохмаль, білки, пектинові речовини, пентозани

та целюлоза. Раніше основним оцукрюючим матеріалом був солод, однак з часом його почали поступово замінювати концентрованими ферментними препаратами мікробного походження, а також їх сумішами. Незважаючи на ці зміни, солод досі застосовується на деяких спиртових підприємствах, де частину оцукрюючого матеріалу додають у вигляді солодового молока, а решту – у вигляді розчинів ферментних препаратів [8, 9].

Ферментні препарати мають значні переваги у порівнянні з солодом, що робить їх більш поширеними в спиртовій промисловості. Однією з основних переваг є висока концентрація та активність ферментів, що забезпечує ефективність процесу. Крім того, рідкий стан препаратів і відсутність завислих часток спрощують їх використання та дозування. Також ферментні препарати відзначаються високим ступенем мікробіологічної чистоти, що гарантує якість кінцевого продукту, і вони мають тривалий термін зберігання без втрати активності навіть за значних коливань температур. Ще однією перевагою є термостабільність препаратів, що дозволяє використовувати їх в різних варіантах технологічних процесів, а також універсальність застосування, яка включає можливість комбінування різних стадій процесу – від розварювання сировини і розрідження до оцукрення крохмалю і зброджування сусла – в єдиному процесі. Завдяки цим характеристикам ферментні препарати значно підвищують ефективність і економічність виробничих процесів [4, 5, 10].

Цукор, що міститься в суслі, зброджується в спирт дріжджами *Saccharomyces cerevisiae*, одноклітинними мікроорганізмами класу аскоміцетів. Для виробництва спирту з меляси дріжджі повинні мати високу бродильну активність, щоб забезпечити швидке і повне зброджування цукрів. Вони повинні мати анаеробний тип дихання і бути стійкими до своїх обмінних продуктів, а також до змін складу середовища. Дріжджі також повинні витримувати високу концентрацію солей і сухих речовин у суслі, ефективно зброджуючи рафінозу і декстрини. [10, 11].

1.2. Технологія виробництва спирту та характеристика основних технологічних процесів

Основна технологічна схема виробництва спирту з сировини, що містить крохмаль, починається з етапу приймання сировини на спиртові заводи. Зерно, яке надходить від заготівельних організацій, фермерських господарств та інших постачальників, оцінюється органолептично, оскільки його якість не регламентується стандартами. Основні показники, на які звертають увагу, включають натуру зерна, яка повинна відповідати певним мемам для різних культур: кукурудза – 680-820 г/дм³, жито – 680-750 г/дм³, пшениця – 730-840 г/дм³, ячмінь – 580-700 г/дм³, овес – 400-450 г/дм³, просо – 680-780 г/дм³ [3, 5, 8].

Після приймання зерно піддається очищенню від пилу, землі, камінців, металевих часток та інших домішок. Якщо зерно використовується для виготовлення солоду, з нього також видаляються щупле зерно, половинки і насіння бур'янів. Для очищення використовуються повітряно-ситові та магнітні сепаратори. Після очищення зерно, яке буде перероблятися на спирт, не потребує додаткового сортування.

Етап подрібнення сировини є важливим для забезпечення її легшого подавання в варильний апарат, оскільки цілісне зерно важко переробити. Подрібнення також сприяє механічному руйнуванню зернівки, що полегшує доступ ферментів до крохмалю. Для подрібнення зерна використовують молоткові дробарки і валкові станки, а для більш тонкого подрібнення – ударно-відцентрові машини, зокрема дезінтегратори. Якщо процес розварювання зерна здійснюється при високих температурах (120-160 °С), помел повинен бути таким, щоб він проходив через сито з отворами діаметром 1 мм на 100%. Якщо температура розварювання нижча (85-95 °С), помел має бути ще дрібнішим, із проходом через сито діаметром 0,25 мм. Досягнення такого ефекту може вимагати використання дезінтеграторів або повторного циклу подрібнення зерна, що ускладнює технологічний процес.

Наступним етапом є приготування замісу, що є сумішшю подрібненого

зерна та води у співвідношенні 1:3 до 1:4. Для приготування замісу використовуються змішувачі з мішалками для постійного перемішування. Вода попередньо підігрівається або використовуються дефлегматорні води, щоб температура замісу становила 65-70 °С. Для зменшення витрат води та поліпшення фізико-хімічних властивостей замісу часто до 50% води заміняють фільтратом барди. Також до замісу додається до 30% розрахункової кількості ферментного препарату для розрідження [3, 5, 8].

Гідро-ферментативна обробка сировини є ключовим етапом для підготовки до оцукрювання крохмалю за допомогою амілолітичних ферментів, що містяться в солоді або ферментних препаратах. Оцукрення проходить найефективніше, коли крохмаль стає доступним для дії ферментів. Це відбувається, коли крохмаль клейстеризований та розчинений. Для цього використовуються різні методи, включаючи розварювання – теплове оброблення сировини при підвищеному тиску та температурах 120-170 °С, а також надтонке подрібнення сировини або механічне подрібнення до потрібних розмірів часток з подальшим розварюванням під тиском або без нього, що утворює комбінований метод [3, 5, 8].

Під час обробки зерна на спиртових заводах відбуваються важливі структурно-механічні зміни сировини, а також хімічні перетворення її компонентів. Останнім часом на підприємствах активно застосовуються безперервні низькотемпературні методи розварювання подрібненої крохмалевмісної сировини при температурах 85-95°С. Цей метод став альтернативою старішим способам розварювання при високих температурах (120-160°С) і під підвищеним тиском, які використовувались у апаратах колонного та трубчатого типу. В новому методі до варильних апаратів додається залишок термостабільного ферментного препарату у кількості 70%, що дозволяє знизити витрати енергії і підвищити ефективність процесу.

Раніше, для розварювання подрібненої сировини, на спиртових заводах України використовували безперервні методи під високим тиском, що призводило до значних витрат пари на кожну тонну сировини і збільшення

втрат крохмалю через утворення незброджувальних речовин, таких як меланоїдини та карамель. У зв'язку з цим, заводи поступово переходять до механіко-ферментативної обробки сировини. Цей метод поєднує водно-теплову та ферментативну обробку подрібнених зерен і картоплі в безперервному процесі при температурі не вище 100°C у горизонтальних та вертикальних апаратах з мішалками. Змішаний заміс з подрібненого зерна і ферментного препарату піддається тепловій обробці при температурі 60-96°C з постійним перемішуванням. Така технологія дозволяє значно знизити витрати пари на розварювання на 40% і збільшити вихід спирту на тону крохмалю, що є результатом зменшення втрат зброджуваних речовин [3, 5, 8].

Оцукрення розвареної маси є важливим етапом, який включає обробку солодовим молоком або ферментними препаратами для гідролізу поліцукрів, білків і інших складних сполук. Основним процесом оцукрення є ферментативний гідроліз крохмалю до цукрів. Завдяки цьому утворюється сусло, яке є напівпродуктом для подальшого виробництва спирту. Важливою особливістю оцукрення в спиртовому виробництві є те, що ферменти впливають на складові сировини на кількох стадіях. На першому етапі здійснюється підварювання сировини термостабільними ферментами при температурі 90-95°C, на другому етапі – спеціальне оцукрення крохмалю при температурі 55-58°C, що оптимальна для дії амілолітичних ферментів, а на третьому етапі створюються умови для бродіння при температурі 28-34°C, які сприяють активності дріжджів. Під час оцукрення розвареної маси за допомогою протеолітичних ферментів утворюються амінокислоти, пептони та поліпептиди [3, 5, 8].

Оцукрення включає кілька операцій: охолодження маси до потрібної температури (57-60°C), змішування її з ферментними препаратами або солодовим молоком, сам процес оцукрення крохмалю, охолодження до температури для бродіння та перекачування його в бродильні відділення. Останнім часом також набуває популярності метод оцукрення охолодженої

до 37-39°C розвареної маси безпосередньо в бродильних апаратах, що дозволяє час і енергозатрати на цей етап [3, 5, 8].

Зброджування сусла полягає в перетворенні цукрів в спирт за допомогою дріжджів. Уся маса сусла, за винятком тієї, що використовується для приготування дріжджів, подається в бродильні апарати для зброджування. Під час цього процесу також відбувається дооцукрювання декстринів, що залишаються після попередніх етапів виробництва. Після завершення зброджування отримують бражку, або культуральну рідину, яка містить спирт. Міцність бражки визначається як об'ємний вміст спирту в процентах.

На спиртових заводах України використовуються різні способи зброджування сусла, зокрема безперервно-проточний, проточно-циркуляційний і циклічний методи. Безперервно-проточний метод передбачає введення дріжджів в потік оцукреного сусла в головному апараті бродильної батареї, яка складається з кількох апаратів, з'єднаних послідовно. З кінцевого апарата отримують зрілу бражку. Циклічний метод є варіантом напівбезперервного бродіння, де головне бродіння проходить безперервно, а доброджування відбувається періодично [3, 5, 8].

Температура бродіння зазвичай становить 28-30°C. Тривалість процесу зброджування сусла з крохмалевмісної сировини складає 60-72 години, а з меляси – 18-20 годин. Технологічні показники зрілої бражки є важливими не лише для оцінки роботи бродильного цеху, а й для всіх попередніх стадій виробництва, таких як розварювання сировини, пророщування солоду або використання ферментних препаратів, оцукрення, вакуум-охолодження, розмноження дріжджів тощо. Помилки на будь-якому з цих етапів можуть вплинути на показники зрілої бражки, серед яких важливими є вміст сухих речовин (г/100 см³), видима густина (%), кислотність (градуси) та міцність бражки (% об.) [3, 5, 8].

У зрілій бражці, що є результатом бродіння сировини для виробництва спирту, кількість незброженого цукру не повинна перевищувати 0,2%.

Концентрація спирту в бражці зазвичай варіюється в межах 6-11% об'ємних. Термін бродіння бражки, зазвичай, становить 50-60 годин, а вміст води може коливатися від 82% до 90%, тоді як вміст сухих речовин знаходиться в межах від 4% до 10%. Для зменшення втрат спирту під час бродіння бродильні апарати часто з'єднують зі спиртовловлювачем. У спиртовловлювачі, під час процесу бродіння, спирт, що випаровується, розчиняється у воді. Отримана водно-спиртова суміш (міцністю від 0,5 до 5,0% об'ємних) зливається і змішується зі зрілою бражкою для подальшого використання [3, 5, 8].

Після завершення бродіння, спирт виділяється з бражки шляхом перегонки та ректифікації. Зріла бражка, яка надходить на ці етапи, містить такі компоненти: вода (82-90% мас.); сухі речовини (4-10% мас.); етиловий спирт разом з супутніми леткими домішками (6-11% об'ємних або 5-9% мас.).

До того ж у складі бражки присутні: 1-1,5 г/дм³ діоксиду вуглецю; кислотність 0,5°; рН 4,5-5,2 [3, 5, 8].

Сухі речовини в бражці включають: дріжджі; шротину; органічні і неорганічні компоненти, що розчиняються у водно-спиртовій суміші, такі як декстрини, незброжені цукри, білки, кислоти, мінеральні речовини тощо.

Вміст сухих речовин в бражці залежить від виду сировини. Наприклад: у мелясній бражці вміст сухих речовин складає 8-10%; у зерновій бражці – 5-7%; у картопляній бражці – 3-4% [3, 5, 8].

Леткі домішки, що містяться в спирті, є різноманітними і включають понад 70 видів. Вони становлять приблизно 0,6% від загальної кількості етилового спирту і поділяються на кілька основних груп. Серед них спирти, зокрема пропіловий, ізобутиловий і ізоаміловий, які становлять 0,35-0,45% від загальної кількості етилового спирту і є основними компонентами сивушного масла, що надає спирту характерний запах. Також серед летких домішок є альдегіди, кислоти, зокрема оцтова та інші органічні кислоти, а також естери, які утворюються при реакції спиртів з кислотами [3, 5, 8].

Особливо варто відзначити азотисті сполуки, такі як аміак, аміни та амінокислоти, а також сірковмісні сполуки, серед яких сірководень і

сульфокислоти, що надають спирту специфічний запах. Крім того, в летких домішках може бути метиловий спирт (0,2%), що зустрічається в зернокартопляній та буряковій бражці. Ці домішки впливають на органолептичні характеристики спирту, зокрема його запах і смак, а також можуть визначати його безпеку та якість. Для виділення спирту та очищення його від летких домішок у спиртовій промисловості використовуються безперервнодіючі триколонні брагоректифікаційні установки (БРУ). Ці установки дозволяють ефективно витягувати спирт з бражки та одночасно звільняти його від супутніх летких домішок, що сприяє отриманню високоякісного ректифікованого спирту (рис. 1) [3, 5, 8].

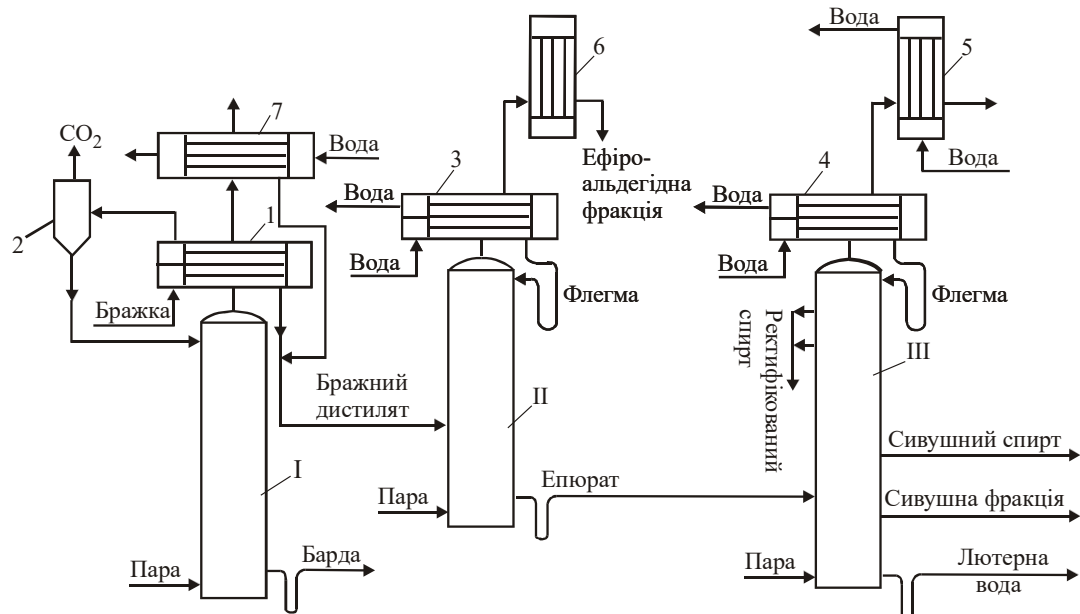


Рис. 1.1 – Схема типової брагоректифікаційної установки (БРУ) непрямої дії [14] : I, II і III – бражна, епюраційна і спиртова (ректифікаційна) колони (СК); 1 – підігрівник бражки; 2 – сепаратор CO₂; 3 – дефлегматор епюраційної колони; 4 – дефлегматор спиртової колони; 5 – конденсатор СК; 6 – конденсатор ЕК; 7 – основний конденсатор бражної колони.

Барда, що утворюється після перегонки спирту, містить всі сухі речовини та залишкову частину води. Вміст сухих речовин у барді зазвичай становить в середньому 8 %. Це означає, що барда є важливим продуктом, який містить велику кількість органічних і неорганічних компонентів, що не були перероблені під час процесу перегонки [12 – 16].

Вихід барди. Вихід зернової барди (B) залежить від міцності бражки (a), ступеню її розведення при промиванні бродильних чанів (e), міцності спирту, що відганяється (A) і кількості конденсату пари при нагріванні, що витрачається на перегонку (p), і розраховується за формулою:

$$B = e \times (100 + p) \div (a - 100) \div A, \text{ дал}$$

Міцність бражки (a) коливається від 6,5 до 8,5% об. Чим вище міцність бражки, тем нижче вихід барди. При зниженні міцності бражки з 8,5 до 6,5% кількість барди на 1 дал спирту збільшується на 4,4 дал.

Витрата промивної води для бродильних чанів становить 1-2% ($e=1,01$). При збільшенні кількості промивних вод збільшується розведення бражки й відповідно вихід барди, а вміст у ній сухих речовин знижується.

Міцність спирту, що відганяється ($A=88\%$) не впливає на вихід барди.

Кількість конденсату пари при нагріванні (p) за нормальної міцності бражки (8% об.) приблизно складає 19 л на 100 л бражки.

Отже, вихід барди при міцності спирту 6% об., складе 18,8 дал барди/дал спирту, а при міцності 10% об. – 10,88 дал барди/дал спирту. Це також говорить про те, що при збільшенні міцності бражки з 6 до 8 % об. витрата пари на дистиляцію спирту зменшується в 2 рази. Для орієнтовного розрахунків виходу барди в середньому встановлюють 13 дал на 1 дал спирту добової продуктивності.

Для більш точного визначення виходу барди розрахунки ведуть окремо для кожного виду сировини, що переробляється, залежно від її крохмальності (K) і виходу спирту з 1 тони крохмалю (C) [17].

Кількість барди, одержуваної з 1 тони сировини, що переробляється (B), розраховують за формулою:

$$B = 1,06 \times K \times C \div 100 \times [e \times (100 + p) \div a - 100 \div A], \text{ дал}$$

Для порівняння в таблиці 1.4 наведемо дані про вихід барди з різних видів сировини при міцності бражки 7% об [18 – 20].

Склад барди. При виробництві спирту із зерно-картопляної сировини лише третина сухих речовин, що містяться в сировині, перетворюється на

спирт. Інша третина незброджених речовин переходить у барду. Ці незброжені компоненти складаються переважно з білків, зольних речовин і жирів. Кількість білків у барді збільшується за рахунок азотистих речовин, що містяться в дріжджах. Загальний вміст білків у сухій речовині барди вдвічі вищий, ніж у вихідній зерновій сировині.

Таблиця 1.4 – Вихід барди з різних видів сировини при міцності бражки 7% об [18].

Сировина	Картопля			Овес		Ячмінь		Пшениця, Жито		Кукурудза		
	Крохмальність сировини, %	14	16	18	36	38	43	46	50	52	56	58
Вихід барди, дал	152	174	195	372	393	452	484	531	552	606	628	650

Загалом, лише 15-25% азоту зернової барди знаходиться в розчинній формі. Кількість сухих речовин у рідкій барді зазвичай коливається в межах від 4% до 8%. Склад зернової барди у відсотках можна побачити в таблиці 1.5. [19].

Таблиця 1.5 – Склад зернової барди [19].

Склад барди, %	Вихідна зернова сировина, з якої отримана барда					
	жито	кукурудза	овес	ячмінь	пшениця	картопля
Вода	92,65	93,15	91,86	93,10	91,25	95,64
Сухі речовини	7,35	6,85	8,14	6,90	8,75	4,36
розчинні сухі речовини	2,89	2,49	1,97	2,70	2,94	2,10
Редукуючі речовини, в перерахунку на мальтозу	0,42	0,53	0,26	0,44	0,56	0,31
Редукуючі речовини, після гідролізу із HCl, в перерахунку на глюкозу	0,74	0,55	0,61	0,40	0,67	0,22
Крохмаль	0,28	0,47	-	-	0,26	0,37

Пентозани (у фільтраті)	0,46	0,41	0,23	0,41	0,49	0,45
Геміцелюлози	1,73	1,78	1,35	1,18	1,65	2,28
Клітковина	0,48	0,32	0,85	0,65	0,51	0,31
Азот	0,267	0,40	0,190	0,240	0,279	0,171
у тому числі у фільтраті	0,089	0,04	0,129	0,067	0,082	0,056
Зола	0,45	0,40	0,57	0,57	0,4	0,51
у тому числі у фільтраті	0,20	0,29	0,30	0,32	0,22	0,42
Жир	-	0,67	0,94	0,46	1,3	-

1.3. Промислові технології переробки післяспиртової барди

У процесі виробництва спирту із зернової сировини утворюється велика кількість відходів у вигляді післяспиртової рідкої барди, яка при неправильному скиданні у стоки може спричинити забруднення навколишнього середовища. Проте барда має значну поживну та кормову цінність, оскільки містить білок зерна, що залишається після переробки крохмалистих компонентів на етанол. Продукти на основі барди, багаті на протеїн, вуглеводи, вітаміни, а також мікро- та макроелементи, широко використовуються в сільському господарстві в багатьох країнах для годівлі тварин і як добавки до кормів [18 – 20].

Зростання обсягів виробництва етилового спирту, зокрема завдяки розширенню використання його як біопалива, посилює екологічну значимість питання переробки післяспиртової барди. Дослідження показують, що злив барди до певної межі не спричиняє значної шкоди ґрунту в полях фільтрації, оскільки протягом кількох місяців відновлюється мікрофлора ґрунту. Проте, на великих спиртових заводах, де утворюється значна кількість барди, використовуються великі території для її зливу, що також призводить до втрат цінного корму для тварин [21].

Тому необхідність розробки методів переробки барди зростає з огляду

на охорону навколишнього середовища, а також на потребу створення маловідходних енерго- та ресурсозберігаючих технологій. Основною проблемою утилізації післяспиртової барди є переробка розчинних у ній речовин, що мають високу хімічну потребу в кисні (ХСК). Наприклад, на спиртовому заводі потужністю 3000 дал утворюється до 350 м³/добу барди, що містить речовини з ХСК понад 60 000 мг О₂/л.

Зараз існує кілька напрямків для переробки барди, і вибір конкретної схеми залежить від технічних та економічних аспектів кожного виробництва. Часто застосовуються комбіновані схеми, що дозволяють ефективно вирішувати проблему утилізації цього відходу.

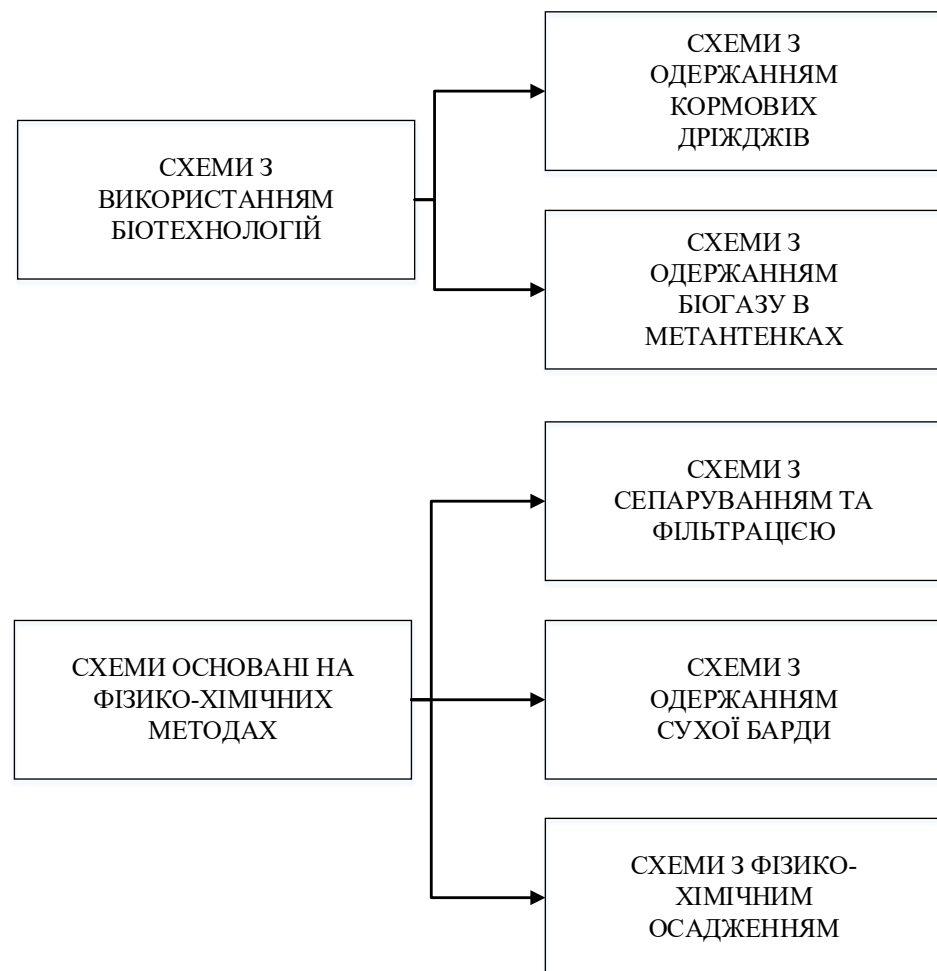


Рис. 1.2 – Схеми утилізації післяспиртової барди [20 - 25].

Технологія переробки післяспиртової барди в кормові дріжджі є ефективним способом утилізації органічних відходів спиртового виробництва, а також дозволяє отримувати високоякісний кормовий білок. Цей процес дозволяє значною мірою усунути проблему забруднення

навколишнього середовища відходами спиртового виробництва, одночасно отримуючи цінний продукт для сільського господарства.

Основні етапи цього процесу включають [20 - 25]:

Перетворення органічних сполук барди: Завдяки використанню спеціально підібраних мікроорганізмів (зокрема дріжджів), що розкладають органічні речовини барди, вдається отримати кормовий білок. Такий процес дозволяє конвертувати органічні сполуки в доступний для тварин білок, що містить понад 45–46% білка.

Процес вирощування мікроорганізмів: Використовуються аеробні процеси безперервного вирощування мікроорганізмів в ферментерах інтенсивного масообміну. У якості джерела вуглецю використовуються органічні речовини з післяспиртової барди, лютерних і промивних вод.

Реалізація безвідходного виробництва: Завдяки такому процесу більшість органічних сполук барди конвертується в біомасу, що може бути використана як кормовий компонент. Технологія дозволяє створити практично безвідходне виробництво, де очищені стоки повертаються в виробничий процес або відправляються на очисні споруди.

Екологічні переваги: Впровадження цього процесу значно знижує забруднення стоків і дозволяє отримати кормовий продукт з високим вмістом білка, що є важливим для годівлі свиней, птиці та інших тварин.

Така схема виробництва кормових дріжджів на основі післяспиртової барди ефективно поєднує хіміко-технологічний процес спиртового виробництва та біохімічне очищення стоків. Вона може стати важливою складовою стійких та екологічно чистих виробництв, що здатні одночасно вирішувати проблеми забруднення навколишнього середовища та відходів виробництва.

Технологія випарювання та сушіння барди для отримання продукту DDGS (Dried Distillers Grains with Solubles) є поширеною практикою у спиртовій промисловості, особливо для утилізації твердих залишків після перегонки спирту. Цей процес має як переваги, так і суттєві недоліки, що слід

враховувати при виборі технології для спиртових заводів. Переваги технології DDGS [20 - 25]:

Простота технічного оформлення: встановлення випарних станцій дозволяє ефективно видаляти воду з рідкої барди, отримуючи тверду фазу, що містить білки, жири та інші поживні речовини. Цей продукт можна використовувати як корм для тварин або додаток до кормів.

Переробка твердих залишків: після сушіння тверда фаза барди перетворюється на продукт, який має високу кормову цінність, зокрема для свинарства та птахівництва.

Недоліки:

Високе енергоспоживання: процес випарювання води з барди вимагає значних енергетичних затрат. За оцінками, для випарювання одного кубометра фільтрату/фугату потрібно близько 1500 кВт·год. Це збільшує операційні витрати на виробництво.

Вартість обладнання: випарні станції та допоміжне обладнання є досить дорогими, що підвищує капітальні витрати на будівництво та обслуговування спиртового заводу.

Утилізація рідкої частини барди: у технології DDGS зазвичай не передбачена утилізація рідкої частини барди, яка має високу хімічну потребу в кисні (ХСК) – 1500–3000 мгО₂/л. Злив цього конденсату в стоки може призвести до забруднення водних ресурсів та створити додаткові проблеми з очищенням.

Екологічні проблеми з рідкими відходами: оскільки рідкий розчин барди містить значну кількість органічних речовин, його утилізація або очистка стає важливою частиною технологічного циклу. Проблема утилізації цього конденсату не завжди вирішена в рамках стандартної технології DDGS.

На більшості спиртових заводів реалізується варіант, в якому переробляється тільки тверда фаза барди, а рідка частина зливається без подальшої утилізації. Це обмежує екологічну ефективність процесу, оскільки не вирішує проблему забруднення водних ресурсів та не забезпечує повну

переробку відходів.

З огляду на ці обставини, необхідно враховувати екологічні та економічні аспекти при виборі технології для утилізації барди, щоб забезпечити сталий розвиток спиртових заводів та мінімізувати негативний вплив на навколишнє середовище.

Технології з виробництвом біогазу. Схеми з виробництвом біогазу є ефективним способом переробки барди з подальшим отриманням енергії у вигляді метану, основного компонента біогазу. Процес виробництва біогазу відбувається в анаеробних умовах (за відсутності кисню), де мікроорганізми розкладають органічні речовини, подібно до процесів, що відбуваються в природі, наприклад, у рубцях жуйних тварин або на дні водойм (рис. 13) [20 - 25].

Недоліки:

- нестабільність процесу: процес бродіння може бути дуже чутливим до зміни температури, рівня рН та складу корму для бактерій, що може призводити до нестабільності виробництва біогазу;

- якість біогазу: Вміст метану в біогазі варіюється від використаної біомаси та умов процесу. Зазвичай вміст метану становить 50-75%, що впливає на енергетичну ефективність.

Сучасні методи підвищення ефективності:

- оптимізація температурного режиму – для покращення процесу бродіння часто застосовуються оптимальні температури, при яких мікроби працюють максимально ефективно (наприклад, термофільні бактерії, які розвиваються при температурі 50-60°C);

- використання додаткових технологій – для поліпшення результату може застосовуватися комбінування з іншими технологіями, наприклад, передзброджування або додавання спеціальних ферментів для підвищення швидкості бродіння.

Загалом, хоча виробництво біогазу є перспективною та екологічно чистою альтернативою для отримання енергії, питання стабільності процесу

та оптимізації технології залишаються важливими напрямками для подальших досліджень і вдосконалення.

Виділено три температурні режими для оптимізації цього процесу [25]:

- 1) Психрофільний – до 20 °С – 25 °С;
- 2) Мезофільний – 25 °С – 40 °С;
- 3) Термофільний – понад 40 °С.

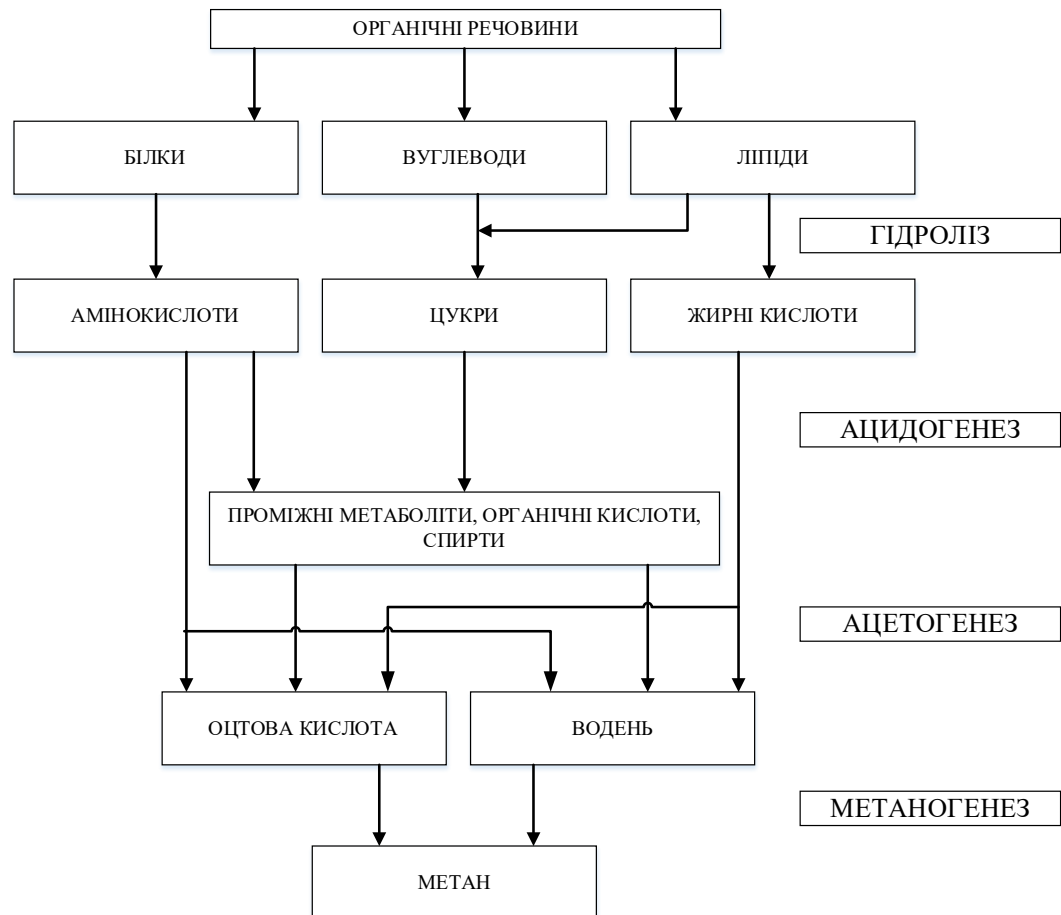


Рис. 1.3 – Схема процесів, що протікають при анаеробному зброджуванні [25].

Слід зазначити, що вимоги до припустимих меж коливання температури для оптимального газоутворення тім жорсткіші, чим вище температура процесу зброджування:

- при психрофільному температурному режимі – ± 2 °С на год.;
- мезофільному – ± 1 °С на год.;
- термофільному – $\pm 0,5$ °С на год. [25].

У залежності від типу і якості сировини, яку планується

використовувати для одержання біогазу, а також від різних потреб, варіанти виконання біоенергетичних установок можуть бути досить різними. Для стабільної роботи біоенергетичної установки (БЕУ) потрібна, в першу чергу, своєчасна подача сировини [25 – 30].

Так, проблема утилізації відходів виробництва, зокрема післяспиртової барди, залишається важливою навіть з урахуванням новітніх наукових досягнень. Сучасні методи дозволяють зменшити загальний обсяг відходів, знижуючи їх вологість і енергоспоживання, але все одно важливо знайти стійкі й економічно ефективні способи утилізації цих відходів.

На спиртових заводах, як правило, реалізуються два основні варіанти переробки барди:

Переробка в кормові продукти:

Кормові дріжджі: Цей процес дозволяє зберегти більшість поживних речовин барди, зокрема білки та вуглеводи, які є цінними компонентами кормів для тварин. Вміст білка в кормових дріжджах може досягати 45-46%, що робить їх важливим доповненням до кормів для свинарства та птахівництва.

Суша барда: Сушу барду також можна використовувати як корм, але її переваги й обмеження залежать від конкретної технології сушіння та обробки.

Випарювання та сушіння:

Застосування випарних станцій для зниження вологості барди є поширеним методом. Це дозволяє отримати сухі відходи, які можна використовувати для подальшої переробки або утилізації. Проте, цей процес вимагає великих енергетичних витрат і спеціального обладнання, що збільшує вартість переробки.

Сушіння барди дозволяє отримати сухий продукт, який є менш об'ємним і може використовуватися як корм або у вигляді добрив.

Обидва ці варіанти дозволяють не тільки зменшити обсяги відходів, але й отримати продукти, які мають високий рівень поживних речовин. Однак,

вони не позбавлені своїх недоліків, таких як високі енергетичні витрати або складність процесу утилізації рідкої частини барди, що містить значні концентрації органічних речовин з високим вмістом хімічної потреби в кисні (ХСК). З огляду на це, постійно з'являються нові підходи та технології для пВ остаточному підсумку, вибір тієї або іншої технології переробки барди залежить від специфіки виробництва з урахуванням табл. 1.6. [25 – 30].

Таблиця 1.6 – Порівняльний аналіз існуючих технологій переробки барди за 5-ти бальною шкалою [25 – 30].

Технології переробки барди	Енерго-ефективність	Вартість впровадження	Вартість експлуатації, собівартість продукту	Простота експлуатації	Необхідна виробнича площа
Одержання кормових дріжджів
Випарні станції й сушінням
Виробництво біогазу
Із сепаруванням і фільтрацією
Фізико-хімічне осадження

При будівництві нових виробництв перевагу повинні мати схеми з утилізацією відходів, інтегрованих в основний технологічний процес, такі як шумування в умовах вакууму або комбінована схема. На підприємствах з застарілим устаткуванням (або тим, що мають дешеві джерела енергії) варто розглянути спосіб переробки з одержанням DDGS або кормових дріжджів. Схему з одержанням біогазу потрібно використовувати підприємствам, що відчувають дефіцит енергоносіїв, перебувають удалині від магістральних трубопроводів, а невеликим підприємствам цілком достатньо й скотарського господарства або декількох фільтраційних полів. Однозначно відомо тільки одне – згідно із прийнятими нормами, підприємств без тих або інших засобів

утилізації барди залишитися не повинно.

Барда є складною полідисперсною системою, у якій сухі речовини знаходяться як у вигляді суспензій, так і в розчиненому вигляді. Під час переробки крохмалистої сировини на спирт з бражки в барду переходять сухі речовини, за винятком вуглеводів, які перетворюються на спирт, діоксид вуглецю та інші леткі продукти. Барда містить до 92% води і до 8% сухих речовин, має кислу реакцію з рН від 4,2 до 4,6.

Сухі речовини барди дійсно складаються з широкого спектра органічних і неорганічних компонентів, що робить їх важливими як для кормових, так і для інших технологічних процесів. Ось детальніше розподіл складових сухих речовин барди [25 – 30]:

- зважені речовини (35-45%) – це частини, які можуть включати залишкові дріжджі, шротину, та інші мікроорганізми, що залишаються після зброджування, а також нерастворимі компоненти, такі як частинки мінеральних речовин або клітковина;

- розчинні речовини (55-65%) – це компоненти, що залишаються у рідкому вигляді і містять багато корисних органічних сполук, таких як:

- білки (протеїни), які залишаються після процесу спиртового бродіння і є важливими для тваринного харчування;

- геміцелюлози та целюлоза, що є основними компонентами клітинних стінок рослин і можуть бути використані для виробництва кормів або в інших переробних процесах;

- цукри та декстрини, які можуть бути використані для подальших біохімічних процесів, таких як виробництво біогазу або кормових добавок;

- жири, які присутні в барді в меншій кількості, але також можуть бути використані для переробки в різних галузях;

- мінеральні речовини (наприклад, макро- та мікроелементи), які можуть бути корисними для підвищення якості кормів або як добавки до добрив.

Відносна густина барди коливається від 1,02 до 1,08 і в середньому

становить 1,04.

Вихід барди залежить від вмісту спирту в бражці, наприклад при вмісті його 8-9% об., вихід барди становить 120 – 125 л на 1 дал спирту.

Висновки до першого розділу

Згідно з літературними даними, у спиртовій промисловості використовуються різні види бродіння, зокрема спиртове, метанове, пропіоновокисле та маслянокисле бродіння. Основними сировинними матеріалами для цих процесів є рослинні культури, такі як картопля, зернові, цукрові буряки, тростина та різні види меляси.

Основним рідким відходом є післяспиртова барда, що утворюється в результаті процесу бродіння. Вихід барди при спирті з міцністю 6% об. складає 18,8 дал барди на 1 дал спирту. Оскільки на спиртовому заводі потужністю 3000 дал може утворюватися до 350 м³/добу барди, то проблема її утилізації є актуальною, оскільки розчинні речовини в барді можуть мати хімічну потребу в кисні (ХСК) більше 60 000 мг/л.

Барда є полідисперсною системою, в якій сухі речовини перебувають у вигляді суспензій або в розчиненому стані. Вона містить до 92% води та до 8% сухих речовин, серед яких є білки, геміцелюлози, целюлоза, цукри, декстрини, жири, мінеральні та інші органічні речовини. Сухі речовини барди складаються на 35-45% зі зважених часток і на 55-65% з розчинних компонентів.

Основною проблемою утилізації барди є обробка розчинних речовин. На сьогодні існують кілька напрямків її переробки, зокрема:

Одержання кормових дріжджів – використання барди для виробництва кормових продуктів.

Випарні станції та сушіння (DDGS) – випарення води з барди і подальше сушіння для отримання сухих кормових добавок.

Виробництво біогазу – переробка органічних компонентів барди для отримання біогазу.

Усі ці технології допомагають зменшити кількість відходів та знижують енергетичні витрати на їх переробку. На практиці на більшості спиртових заводів реалізуються два основних варіанти переробки барди: виробництво сухих кормових продуктів, зокрема кормових дріжджів, та сухої барди.

Отже, незважаючи на науковий прогрес у галузі, проблема утилізації відходів спиртових виробництв, зокрема післяспиртової барди, залишається актуальною через великий обсяг утворюваних відходів та необхідність знаходження ефективних методів їх переробки.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Загальна методика експериментальних досліджень

Метою експериментальних досліджень є підтвердження і уточнення розроблених теоретичних положень, а також відповідність параметрів і режимів функціонування технічних засобів повної утилізації післяспиртової зернової барди за застосування анаеробної технології зброджування.

У межах програми експериментальних досліджень був зібраний необхідний статистичний матеріал для вирішення задачі оптимізації та визначення найкращих параметрів роботи технічних засобів БЕУ. Основними цілями цих досліджень було підтвердження теоретичних принципів і положень, які визначають особливості процесів проектування, а також оцінка точності розроблених моделей при оптимізації параметрів запропонованих технічних рішень та експериментальне підтвердження їх ефективності.

Незалежно від способу подання об'єкта чи характеру його змін, основним завданням оптимізації систем є вибір найефективнішого рішення. Для цього була застосована методологія системного підходу, що дозволяє комплексно вивчати об'єкти та процеси. Її ключовою особливістю стало використання експериментального моделювання, що передбачає заміну реального об'єкта його аналогічною моделлю під час проведення аналізу.

Дослідження виконувалися в науково-дослідній лабораторії кафедри екології, води та природоохоронних технологій Одеського національного технологічного університету.

2.2. Програма експериментальних досліджень

Експериментальні дослідження проводилися на лабораторному устаткуванні, конструкції якого забезпечували отримання оціночних показників робочих процесів біогазових установок при різних режимах анаеробного зброджування післяспиртової зернової барди.

Процес анаеробної переробки барди й фугату моделювали в біореакторі періодичної дії обсягом ≤ 1 м³, що функціонує у мезофільному ($(30 \pm 0,5)^\circ\text{C}$) і термофільному ($(50 \pm 0,5)^\circ\text{C}$) режимах і обладнаних приладами для виміру обсягу утвореного біогазу. У даному випадку БЕУ була представлена варіантом – пристроєм для підігріву зброджуваного субстрату.

Прийнята наступна програма експериментальних досліджень:

1. Інокулювати концентрованим анаеробним активним мулом 1 л післяспиртової зернової барди для попереднього його накопичення.

2. Провести експерименти в мезофільному і термофільному періодичних режимах, з використанням метантенку малого обсягу ($V_M \leq 1$ м³), циліндричної форми з конусним днищем, боковим завантажувальним патрубком, механічною мішалкою. Період досліджень встановити в 60 днів.

3. Вивчити хімічний склад післяспиртової зернової барди до та після проведення анаеробного зброджування.

4. Здійснити глибоке доочищення очищеної у біореакторі РФБ з органічними забрудненнями залишкової концентрації ХСК

5. Вивчити хімічний склад РФБ відповідно до ДСТУ 7525:2014 та ДСанПіН 2.2.4-171-10.

2.3. Параметри роботи метантенка в мезофільному і термофільному періодичному режимах зброджування

Конструктивні параметри біоенергетичної установки відносяться до постійних факторів і їх неможливо змінювати в ході процесу.

Вихідну (нативну) зернову барду збираємо (усереднюємо) і даємо можливість протягом 12 годин відстоятися. При цьому кислотогенні мікроорганізми, що містяться у барді, продовжують процес кислого зброджування вуглеводів і амінокислот, здійснюючи початковий гідроліз розчиненого субстрату до низькомолекулярних органічних кислот і інших молекул малого розміру. При відстоюванні барди щільна її частина осаджується на дно усереднювача, і потім відфільтровується.

Далі здійснюємо нейтралізацію барди 10 % розчином натрій гідроксидом до рН середовища $\approx 6,0$ та охолодження її до $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Після цього здійснюємо зневоднення барди, одержуємо кек та очищений від зважених речовин фільтрат рідкої фази барди. Кек направляється на сушіння.

На наступному етапі відбувається підготовка фільтрату барди, шляхом додавання натрій гідроксиду до рН = 6,5 та попередньо інокульовану активним мулом барду.

Проводимо експерименти в мезофільному і термофільному періодичних режимах, з використанням метантенку малого обсягу ($V_M \leq 1\text{ м}^3$), циліндричної форми з конусним днищем, боковим завантажувальним патрубком, механічною мішалкою. Період для кожного з термінів досліджень встановлюємо у 60 діб.

Метантенк завантажується свіжим підготовленим субстратом на $2/3$ від загального обсягу, простір, що залишився, рівний $1/3$ обсягу, відводиться на накопичення біогазу.

Процес анаеробного зброджування післяспиртової барди досліджувався за допомогою лабораторної біогазової установки БУ-1. (рис. 2.1) [31].

Біогазова установка БУ-1 складається з метантенка, де здійснюється процес метанового бродіння, і газгольдера, який використовується для накопичення отриманого біогазу. Ключовим компонентом системи є пристрій, що забезпечує підігрів і перемішування субстрату, що сприяє оптимізації процесу бродіння. Принципову схему роботи біогазової установки наведено на рисунку 2.2. [31]

На кришці метантенка розташований патрубок для відведення біогазу (11) з краном. Герметичність з'єднання кришки забезпечується звареним швом. Завантажувальний патрубок (6) встановлено зверху. Для вивантаження відпрацьованого субстрату в конусному днищі метантенка передбачено отвір, в який встановлено випускний трубопровід (8) з краном. Для перемішування

зброджуваного субстрату є механічна мішалка з ручним приводом (19).



Рис. 2.1 – Біогазова лабораторна установка БУ-1 з вертикальним біореактором [31].

Газовідвідний шланг (11) приєднується до патрубку (14), обробляється герметиком. Компресором низького тиску через газовий шланг (7) з ємності метантенка видаляється повітря, встановлюється анаеробне середовище.

Створюємо мезофільний режим ($30 \pm 0,5^\circ\text{C}$) (термофільний – $50 \pm 0,5^\circ\text{C}$) шляхом включення в мережу в 220В електронагрівача (20). При досягненні 30°C терморегулятор вимикає нагрівач від мережі, а при зменшенні температури нижче 30°C – включає.

Кінець газовідвідного шлангу (8) опускається в водяний затвор (13). Процес утворення в метантенкові біогазу простежувався за виходом газових бульбашок у водяному затворі. Місця з'єднань газовідвідного шлангу також оброблені герметиком. Далі біогаз підводиться до газгольдеру (II), де і накопичується.

Якість анаеробного зброджування відстежується пальником – біогаз, що підтримує процес горіння свідчить про оптимальний процес перебігу утилізації післяспиртової барди.

Щодня, в один і той же час пристроєм (19), ручним способом переміщується зброджуваний субстрат в метантенкові. Докладається щадне навантаження, щоб не допускати розшарування зброджуваного субстрату і

попередити утворення кірки.

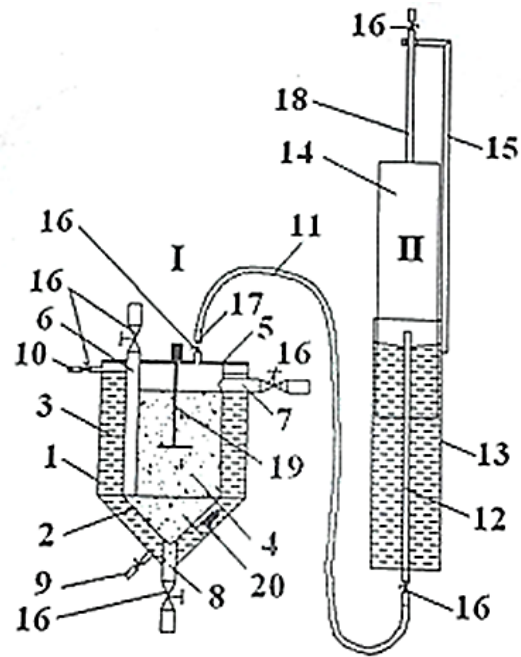


Рис. 2.2 – Схема біогазової установки [47] де I-метантенк; II-газгольдер; 1-зовнішній корпус метантенка; 2-внутрішній корпус метантенка; 3-водяна сорочка; 4-активна зона метантенка; 5-кришка; 6-труба для подачі біомаси; труба для видалення зброженої біомаси; 7-випускний трубопровід для відводу повітря, 8-випускний трубопровід, 9-труба для подачі води; 10-труба для встановлення рівня води у водяній сорочці; 11-газопровід; (ontu.edu.ua) 12-труба для подачі біогазу; 13-корпус газгольдера; 14-циліндр-рівнемір; 15-напрямна; 16-крани; 17-трубка для відведення біогазу з активної зони метантенка; 18-трубка для відбору газу з газгольдера; 19-мішалка; 20-нагрівач.

Одержаний біогаз може містити різноманітні домішки, які складом та кількістю неоднакові. Характеристики біогазу були досліджені маспектрометричними, хроматографічними та іншими методами. Якщо проаналізувати ці результати, то можна скласти таблицю можливих концентрацій домішок (МКД) в біогазі.

В останній колонці наведено гранично допустимі концентрації (ГДК) речовин у повітрі – безпечності для здоров'я людини. Міжнародні норми МАС (Maximum Accepted Concentration) відповідають аналогічним

характеристикам, які прийняті в Україні (табл. 2.1) [32 – 34].

Таблиця 2.1 – Можливі концентрації домішок (МКД) в біогазі

Сполука	Формула	МКД, млн ⁻¹	МАС, млн ⁻¹
Сірководень	H ₂ S	50000	10
Бензол	C ₆ H ₆	25	10
Гексан	C ₆ H ₁₄	30	100
Дихлорметан	CH ₂ Cl ₂	15	200
1,1-Дихлоретан	CH ₃ CH ₂ Cl ₂	10	10
1,2-Дихлоретан	ClCH ₂ CH ₂ Cl	8	50
1,1-Дихлоретен	Cl ₂ C=CH ₂	2	10
Ізооктан	C ₈ H ₁₈	5	300
Ізопропілбензол	C ₆ H ₅ C ₃ H ₇	30	50
Ксилол	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	120	100
Нафталін	C ₁₀ H ₈	0,2	10
Нонан	C ₉ H ₂₀	15	–
Пентан	C ₅ H ₁₂	7	600
Тетрахлоретен	Cl ₂ C=CCl ₂	35	35
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	210	100
Трихлоретан	Cl ₂ HC-CH ₂ Cl	10	10
Трихлоретен	Cl ₂ C=CHCl	0,2	35
Хлорбензол	C ₆ H ₅ Cl	12	75
Етилбензол	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	55	100
Індол	C ₈ H ₇ N	5	–

Як свідчать дані таблиці 2.1, більшість домішок у складі біогазу присутні в концентраціях, що значно нижчі за ГДК. Навіть у випадках, коли концентрації окремих речовин (наприклад, бензолу, толуолу чи ксилолу) перевищують ГДК, вони не становлять загрози, оскільки під час роботи ці домішки не контактують безпосередньо з персоналом і розкладаються під час його спалювання. Таким чином, екологічна небезпека використання біогазу є мінімальною. Єдиним винятком є сірководень (H₂S), підвищені концентрації якого можуть викликати корозію обладнання та створювати екологічні ризики.

Очищення біогазу від сірководню є важливим і складним завданням, особливо коли потрібно видалити H₂S без зміни вмісту CO₂ або провести

розділення компонентів біогазу з подальшим використанням CO_2 . Для цього часто застосовуються хімічні методи зв'язування сірководню. Одним із найбільш ефективних і економічно вигідних способів очищення газів є використання твердих хімічних поглиначів, які широко використовуються, зокрема, для очищення природного газу [32 – 34].

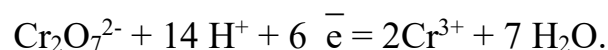
Один із найпоширеніших методів полягає в поглинанні H_2S за допомогою оксиду заліза (іржі). У цій реакції Fe_2O_3 реагує з H_2S , утворюючи FeS_2 , який при контакті з киснем повітря розкладається з утворенням елементарної сірки. Для підвищення ефективності процесу оксид заліза наносять на деревні стружки, тирсу або обрізки, що значно збільшує поверхню взаємодії хемосорбенту з біогазом, тим самим сприяючи більш інтенсивному очищенню.

Для підвищення ефективності процесу оксид заліза наносять на деревні стружки, тирсу чи обрізки, що збільшує поверхню взаємодії хемосорбенту з біогазом і сприяє більш інтенсивному очищенню.

2.4. Методи визначення фізико-хімічних показників

Визначення ХСК за ДСТУ ISO 6060: 2003 [35]

Метод визначення хімічного споживання кисню (ХСК) полягає в окисненні органічних речовин, присутніх у досліджуваній воді, за допомогою сильного окисника – дихромату калію ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) у присутності концентрованої сульфатної кислоти, що створює сильно кисле середовище. Окисно-відновний потенціал такої системи становить +1,33 В. У процесі реакції іони Хрому(VI) відновлюються до іонів Хрому(III) згідно з такою реакцією:



Процедура визначення хімічного споживання кисню (ХСК) методом дихроматного окислення з використанням каталізатора аргентуму(I) сульфату виглядає так:

Підготовка проби: У колбу місткістю 250 cm^3 додають 10 cm^3

досліджуваної проби води (об'єм проби повинен бути не менше 10 см³).

Додають 5 см³ розчину калію дихромату ($C = 0,04$ моль/дм³), який містить сіль меркурію. У пробу додають прискорювачі кипіння (наприклад, скляні кульки діаметром 2–3 мм) та ретельно перемішують.

Додавання каталізатора: До проби повільно додають 15 см³ розчину аргентуму(I) сульфату в концентрованій сульфатній кислоті.

Окиснення органічних речовин: Колбу негайно приєднують до зворотного холодильника для запобігання втрат органічних речовин у газовій фазі. Суміш доводять до кипіння протягом 10 хвилин і продовжують кип'ятіння ще 10 хвилин. Температура суміші підтримується на рівні (148 ± 3) °С. Кипіння повинно бути рівномірним без стрибків, щоб уникнути місцевого перегрівання.

Охолодження та підготовка до титрування: Після завершення кип'ятіння реакційну суміш негайно охолоджують у холодній воді до температури близько 60 °С. Зворотний холодильник промивають невеликою кількістю води, після чого знімають. Об'єм реакційної суміші доводять до 75 см³ і охолоджують до кімнатної температури.

Титрування надлишку окисника: Надлишок калію дихромату титрують розчином амонієво-залізних (II) галунів $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O})$, $C = 0,12$ моль/дм³).

Як індикатор використовують фероїн (1–2 краплі), який змінює колір з синьо-зеленого на червонувато-коричневий у точці еквівалентності. Повернення синьо-зеленого кольору через кілька хвилин ігнорується.

Ця методика дозволяє точно визначити ХСК, що відображає рівень органічного забруднення води.

Проводять два контрольних випробування паралельно до кожного визначення з 10 см³ дистильованої води.

Хімічне споживання кисню (ХСК), в мг/дм³, розраховують за формулою:

$$\text{ХСК} = E \cdot 1000 \cdot CM (V1 - V2)/V0,$$

де CM – концентрація амонієво-залізних(II) галунів, моль/дм³; V_0 – об'єм проби до розведення, см³; V_1 – об'єм амонієво-залізних(II) галунів, витрачений на холосте титрування, см³; V_2 – об'єм амонієво-залізних(II) галунів, витрачений на титрування проби, яку аналізували, см³; E – еквівалентна маса Оксигену, г/екв.

Визначення вмісту клітковини.

Кількісне визначення клітковини (целюлози) в рослинних речовинах засноване на її винятковій стійкості до гідролізу, навіть окиснюючими реагентами, які розкладають і переводять в розчин основну масу супроводжуючих целюлозу речовин, майже не змінюючи хімічного складу самої клітковини. У технічному аналізі зазвичай обмежуються визначенням так званої сирої (нечистої) клітковини, тобто клітковини з домішками пентозанов, лігніну, золи і азотистих речовин.

Для визначення сирої клітковини найбільш часто застосовують метод Кюршнеру і Ганака.

Цей метод відрізняється простотою і швидкістю виконання. 2 - 5 г тонко подрібненого продукту, що проходить через шовкове сито, поміщають в конічну колбу об'ємом 100 мл з пришліфованим зворотним повітряним холодильником, довжиною 60-70 см, доливають суміш 40 мл оцтової кислоти (80%-ної) і 4 мл азотної кислоти з густиною 1,4 г/см³ і при частому збовтуванні нагрівають і кип'ятять 25 хв. Після цього вміст колби фільтрують через подвійний беззольний фільтр, попередньо промитий зазначеною кислотною сумішшю і гарячою водою та висушений до постійної ваги.

Осад кількісно переносять на фільтр гарячою водою без втрат і, коли з фільтра повністю стече рідина, в колбу доливають 4-5 мл кислотної суміші і з останніми залишками осаду переносять на фільтр. Відфільтровують осад і спочатку промивають гарячою водою до зникнення запаху оцтової кислоти, а потім 4-5 мл етилового спирту, далі діетиловим ефіром. Фільтр з осадом висушують при 105 ° С до постійної маси, зважують, поміщають в прожарений і зважений тигель, озолюють, прожарюють і зважують. Вага

висушеного фільтру з осадом, за вирахуванням ваги порожнього фільтру і золи, дає кількість клітковини, яку висловлюють у відсотках до сирової наважки.

Висновки до другого розділу

Програма експериментальних досліджень передбачає збір необхідних статистичних даних для розв'язання оптимізаційної задачі та визначення оптимальних параметрів функціонування технічних засобів БЕУ. Основними завданнями цих досліджень є: перевірка теоретичних принципів і положень, що формують характер і структуру процесів проектування; оцінка відповідності розроблених моделей при оптимізації параметрів запропонованих технічних рішень; а також експериментальне підтвердження їхньої ефективності.

Методи дослідження якісного і кількісного складу утилізації післяспиртової зебрової барди дозволять якнайповніше оцінити перебіг основних змін, що відбуватимуться за використання технології її анаеробного зброджування з наступним доочищенням РФБ.

РОЗДІЛ 3.

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПЕРЕВІРКА ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ ПІСЛЯСПИРТОВОЇ ЗЕРНОВОЇ БАРДИ ЗА ЗАСТОСУВАННЯ АНАЕРОБНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ЗБРОДЖУВАННЯ

3.1. Методологічна база досліджень

Специфіка процесу анаеробного збродження рідких відходів бродильних виробництв дозволяє враховувати взаємозв'язки між особливостями властивостей післяспиртової зернової барди, конструктивними параметрами метантенків і процесами, що відбуваються у їх робочому просторі. Ці взаємозв'язки безпосередньо впливають на якісні характеристики кінцевого продукту – біогазу. Формування якісних показників продукту базується на специфічних особливостях процесу.

Розробка ефективної технології з орієнтацією на високі якісні показники, що відповідають вимогам державних стандартів, передбачає комплексний підхід. Вона включає створення технології анаеробної переробки післяспиртової зернової барди та впровадження методів глибокого доочищення її рідкої фази.

Використання такої методології дозволить одержувати:

- біогаз з можливістю його реального використання замість природного газу для технологічних потреб підприємства;
- очищену воду, від утилізації зернової барди в об'ємі рідкої фази, з поверненням її до 80% для виробничо-технічних потреб підприємства;
- сухий осад, придатний для використання його як кормової добавки для свійських тварин;
- теплову енергію, одержувану в результаті охолодження вихідної барди.

Методологічна база досліджень процесу анаеробної утилізації післяспиртової зернової барди в БЕУ (рис. 3.1) є фундаментом

багатоступінчастої і багатоланкової структури, яка включає:

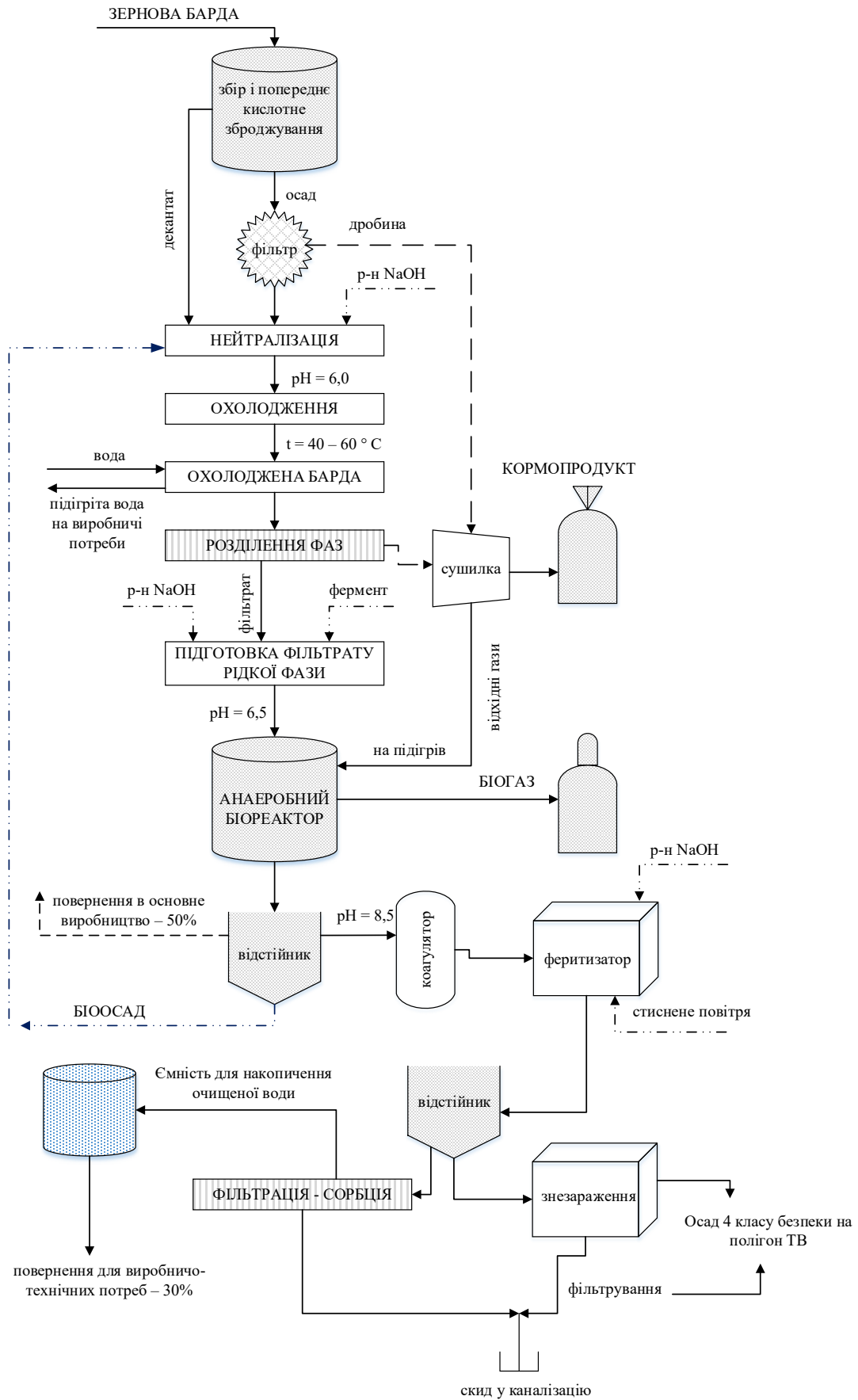


Рис. 3.1 – Блок-схема комплексної безвідхідної технології повної

утилізації зернової барди.

- дослідження технологічного процесу, що протікає в БЕУ для розробки динамічної моделі технології;

- дослідження якісних показників утилізації післяспиртової зернової барди;

- глибоке доочищення рідкої фази барди.

У методологічну базу досліджень входять параметричний комплекс і експериментальний ряд.

У параметричний комплекс входять такі дослідження:

- *технологічного процесу*: ступінь розкладання органічної речовини післяспиртової зернової барди в залежності від температури зброджування.

Експериментальний ряд включає:

1. Дослідження залежностей росту і продукування метаногенних мікроорганізмів і утворення продукту метаболізму;

2. Визначення очікуваного обсягу біогазу в залежності від температури зброджування.

3. Лабораторні дослідження:

- визначення хімічного складу барди (вміст редукуючих вуглеводів, білку, жирів, клітковини, сухого залишку, зважених речовин);

- визначення параметрів рідкої фази барди (забарвлення, рН, ХСК, БСК₅).

Пропонована комплексна технологія утилізації зернової барди (при вихідному ХСК 60-80 г/л) містить у собі наступні основні етапи технологічного процесу:

- збір вихідної барди й попереднє кисле зброджування барди протягом 12 – 16 годин за рахунок кислотогенних бактерій. Одночасне відстоювання щільної частини барди.

- фільтрація щільної частини барди на сітчастих барабанних фільтрах з пористістю сітки 1,5 мм із відділенням дробини від рідкої фази барди (РФБ).

- охолодження РФБ до 40 – 60 °С.

– збір і підлужування охолодженої РФБ до рН = 6,0 – ізопотенціальної точки основної маси розчинених амінокислот з метою максимального перетворення їх у нерозчинні колоїди.

– зневоднювання РФБ на прес-фільтрах з мембранними фільтруючими пластинами, що дозволяють одержати кек вологістю до 40 – 50%, і глибоко очищений від зважених речовин фільтрат РФБ із концентрацією органічних забруднень за ХСК до 15 – 20 г/л.

– сушіння збездженої частини барди й відфільтрованої дробини з одержанням кормопродукту на вакуумних керамічних низькотемпературних інфрачервоних сушарках або дискових сушарках.

– метанове зброджування фільтрату барди в анаеробному біореакторі з використанням спеціальних підібраних видів мікроорганізмів, що активізують процеси бродіння, що й зменшують тривалість зброджування розчинених органічних речовин.

– висвітлення очищених у біореакторах стоків на швидкісних полочних відстійниках з повторним використанням відстояного мулу в біореакторах.

– доочищення висвітлених на відстійниках стоків методом гальванокоагуляції й шпінельної феритизації з наступним відстоюванням і сорбційно-механічною фільтрацією до рівня забруднень за ХСК = 30 – 50 мг/л.

– використання 80% води після доочищення для технічних потреб заводу (підживлення системи охолодження устаткування, промивання технологічного устаткування й т.п.).

– скидання в міську каналізацію 20% очищеної води з показниками основних забруднень, що відповідають ГДК.

Попередня фільтрація, нейтралізація й охолодження. Вихідна (нативна) зернова барда характеризується кислою реакцією, високою температурою, а також містить близько 1% зважених речовин у вигляді дробини – залишків часточок зерна й солоду. Це створює корозійно-абразивне середовище, яке під час руху інтенсивно пошкоджує трубопроводи

та технологічне обладнання.

Для запобігання цього барду необхідно зібрати (усереднити) і дати можливість протягом 12 годин відстоятися. При цьому кислотогенні мікроорганізми, що містяться у барді, продовжують процес кислого зброджування вуглеводів і амінокислот, здійснюючи початковий гідроліз розчиненого субстрату до низькомолекулярних органічних кислот і інших молекул малого розміру. При відстоюванні барди щільна її частина осаджується на дно збірника – усереднювача, і потім відфільтровується від дробини сітчастими барабанними фільтрами.

У відстояній рідкій фазі барди містяться зважені речовини у вигляді мілкодисперсних і колоїдних суспензій, розміром до 1–2 мікронів. Крім того, там знаходяться розчинені продукти кислотного бродиння, амінокислоти, рослинний жир та безазотисті екстрактивні речовини (БЕР), які становлять до 50% від загальної маси органічних речовин барди або 3,0–4,0% від її складу.

Амінокислоти добре розчиняються у воді, при цьому в кислому середовищі NH_2 -група амінокислоти протонується, і амінокислота перетворюється на катіон. В лужному середовищі карбоксильна група кислоти депротонується, і амінокислота перетворюється на цвіттер-йон.

Для переведення істинно розчинених амінокислот у зважений колоїдний стан передбачено попереднє підлужування вихідної барди до $\text{pH} = 6,0$, що є ізопотенціальною точкою, де $\approx 50\%$ всіх розчинених амінокислот перебувають у колоїдній формі.

Після попереднього кислотного бродиння, відділення дробини та подальшої нейтралізації до $\text{pH} = 6,0$, рідка фаза барди охолоджується до температури, яка регламентована процесами зневоднення та подальшого очищення фільтрату метановим бродинням.

Розділення фаз і сушіння щільної фази барди. Для розділення зважених і абсолютно розчинених речовин рідкої фази барди технологіями утилізації передбачається, як правило, механічне відділення й зневоднення щільної фази й одержання при цьому фільтрату – рідкої фази барди (РФБ),

або енергоємне й високо витратне розпарювання барди, з одержанням при цьому кислого конденсату й залишку, що важко утилізувати.

Практично все устаткування, що застосовується в цей час для розділення щільної й рідкої фаз барди (сепаратори, центрифуги, фільтр – преси з використанням фільтрувальних тканин, стрічкові вакуум – фільтри, і т.п.) повністю вирішують це завдання. Однак при цьому у фільтрат переходить значна кількість мілкодисперсних і колоїдних часточок, що знижує ефективність наступних стадій очищення й у цілому всього процесу утилізації барди.

Данною технологією пропонується зневоднення барди на автоматизованих фільтр-пресах з мембранними фільтруючими пластинами, що дозволяють одержати не тільки кек вологістю до 40 – 50%, але й очищений від зважених речовин фільтрат рідкої фази барди. Фільтр-преси обладнані системою періодичної регенерації (промивання) мембранних пластин, що забезпечує високу стабільність і практичність роботи устаткування.

Кек, вологістю 40 – 50% далі направляється на сушіння. Враховуючи, що білки (амінокислоти) деструктують при температурі > 82 °С, технологією передбачене сушіння збездженої частини барди й відфільтрованої дробини на вакуумних керамічних низькотемпературних інфрачервоних сушарках.

Анаеробне очищення фільтрату рідкої фази барди. Очищення концентрованих органічних забруднень білкового й вуглеводного характеру (із ХСК від 20 до 80 г/л) економічно вигідне й технологічно доцільне тільки біологічним анаеробним способом.

Процеси трансформації органічних речовин тісно пов'язані між собою й повинні відбуватися в анаеробному реакторі в чітко визначеній послідовності. Порухення будь-якого з проміжних етапів може призвести до зупинки всього процесу, що вимагає ретельного проектування очисних споруд та їх налаштування відповідно до характеристик стічних вод.

У випадку рідкої фази барди в практиці не завжди реалізуються всі

можливі реакції розкладу. На адаптивному етапі процесу формується певний шлях розкладу органічних сполук під впливом діяльності відповідних мікроорганізмів.

Склад біогазу та вміст метану в ньому залежать від домінуючого класу органічних речовин у стічній воді (табл. 3.1). Вуглеводи розкладаються легко, але генерують відносно меншу частку метану в порівнянні з іншими речовинами. Жири, хоча й утворюють біогаз із високим вмістом метану, розщеплюються значно повільніше. Крім того, побічні продукти розкладу жирів, зокрема жирні кислоти, можуть негативно впливати на весь процес.

Дані таблиці 3.1 свідчать, що технологія анаеробного зброджування найбільш краща для зернової барди, у складі якої близько 40% білків, 37,3 % вуглеводів і всього 5,6% рослинного жиру. Разом із цим слід враховувати, що для кожного типу барди (з пшеничної, кукурудзяної, картопляної та м'ясової сировини) технології та технологічні регламенти повної утилізації мають бути розроблені на основі результатів експериментальних досліджень. У процесі таких робіт визначаються оптимальні умови розкладу органічних речовин, що містяться в рідкій фазі барди.

Таблиця 3.1 – Вихід біогазу й частка метану в ньому залежно від класу речовин [25 – 30]

Клас речовин	Вихід біогазу, [нл/г субстрат]	Частка метану [%]
Вуглеводи	0,83	50
Білки	0,72	71
Жири/Масла	1,43	70

У пропонованій технології 2 – 4 стадії біохімічних процесів зброджування здійснюються в мезофільному та термофільному режимах в анаеробних біореакторах з використанням анаеробного активного мулу.

Регламентований гідродинамічний режим та бактеріальний склад активного мулу забезпечують високу продуктивність анаеробного реактора. Питома потужність реактора зброджування складає більше 10 кг ХСК/м³ на добу, при цьому тривалість перетворення органічних речовин становить 18-36 годин. Цей технологічний процес дозволяє перетворити близько 90% маси

органічних речовин, з концентрацією ХСК на виході з біореактора в межах 1,5 – 3,0 г/л.

Для виділення з розчинів після метанового зброджування анаеробного мулу, технологією передбачено освітлення цих стоків на швидкісних полочних відстійниках. При цьому, 50% максимально очищеної води повертається в основний цех на стадію розварювання зерна, а частина відстояного мулу повертається на перший етап метанового зброджування.

У результаті анаеробного очищення органічні сполуки розкладають до метану й вуглекислого газу (біогаз). Усереднений вихід метану, згідно з біохімічними реакціями за реальних забруднень зернової барди становить 0,35 м³ метану на 1 кг ХСК [29].

Склад біогазу: CO₂ – 35 – 30%, і CH₄ – 65 – 70%, що дозволяє безпечно його спалювати у котельні заводу. Вуглекислий газ, за наявності відповідного устаткування може направлятися у вуглекислотний цех, де він після очищення й стискування розливається під високим тиском у балони (рідкий CO₂) або переробляється у твердий CO₂ (сухий лід).

Залишок біомаси, що складає приблизно 3,0 % від загальної зброджуваних органічних речовин, направляється на етап процесу утилізації для зневоднювання й сушіння.

Глибоке доочищення РФБ. Глибоке доочищення очищеної у біореакторі РФБ з органічними забрудненнями залишкової концентрації ХСК \approx 3,0 – 1,5 г/л повинно відповідати ДСанПіН 2.2.4-171-10 [7]. Це доочищення може проводитися аеробним способом із застосуванням 2 – 3 щаблів аеротенків, біофільтрів, іншого спеціального устаткування. Процеси проходять із великою кількістю активного мулу, з енергоємною системою аерації, з використанням значних площ.

У пропонованій технології глибоке доочищення стоків проводиться електрохімічним методом із застосуванням гальванокоагуляції й шпінельної феритизації. Ця технологія одержала широке поширення за рахунок високих результатів очищення токсичних органічних речовин [36, 37, 38].

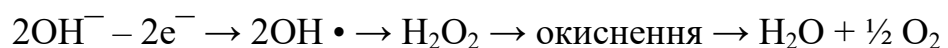
В основі технології лежить метод гальванокоагуляції, заснований на електрохімічній обробці стічних вод в електричному полі. Електричний струм виникає при змінному контакті гальванопари, що складається з електродів, які мають у водних розчинах різні стандартні потенціали (E_{0H}). Найбільш перспективними з них є Al ($E_{0H} = -1,662$ В), Fe ($E_{0H} = -0,44$ В), Cu ($E_{0H} = +0,337$ В) і вуглець С ($E_{0H} = +0,36$ В) [38].

Процес доочищення здійснюється в «гальванокоагуляторі» – проточному обертовому барабані, у який вмонтовані електроди гальванопари та завантажена суміш залізного скрапу із дробленим коксом без додавання хімічних реагентів. Слід зазначити, що в гальванокоагуляторах, поряд з перерахованими вище фізико-хімічними процесами, відбувається електрохімічна деструкція органічних сполук, а також частково мікробіологічне очищення стоків.

Реакції електрохімічного окиснення й відновлення органічних речовин містять у собі широке коло процесів – від найпростіших іонних змін зарядів до складних перетворень, що лежать в основі органічного синтезу [38].

Механізм катодного відновлення органічних сполук істотно залежить від потенціалу катода (у випадку гальванокоагуляції – заліза або алюмінію), щодо впливу якого на хід електродного процесу було запропоновано кілька теорій.

Анодне окиснення дуже подібне до дії сильного окисника. Однак наявний у практиці механізм окисного процесу в порівнянні з катодним процесом відновлення є більш складним, і поки ще остаточно не встановлений. Передбачається, що у водному розчині гідроксильні іони розряджаються при низькому потенціалі гальванопари, утворюючи гідроксильні радикали, які, з'єднуючись, утворюють перекис водню. Перекис водню реагує з органічною сполукою, викликаючи її розкладання. Сам пероксид при цьому також розкладається, утворюючи кисень і воду:



Подальше очищення деструктурованих органічних речовин

здійснюється у феритизаторі, за рахунок сорбційної активності пульпи гальванокоагуляції, з наступним відстоюванням і фільтрацією на комбінованому фільтраційно-сорбційному фільтрі.

Ступінь сорбції органічних речовин становить 96-99%, тобто ХСК на виході після глибокого доочищення складе менше 100 мг/л.

Очищена вода в обсязі 30% повертається для виробничо-технічних потреб заводу, а 20%, для підтримки стабільного сольового складу оборотної води – скидається в міську каналізацію.

Осад, що утворюється на цьому етапі очищення, є нетоксичним продуктом з класом небезпеки IV. Після зневоднення цей осад може бути утилізований або вивезений на полігон твердих відходів (ТВ) і використаний там як гідроізолюючий шар.

3.2. Характеристика активного мулу для одержання біогазу за анаеробної переробки післяспиртової барди

Процес біологічного перетворення органічних речовин відбувається за рахунок життєдіяльності активного мулу. Активний мул – це біоценоз, населений різними бактеріями, мікроорганізмами, які трансформують забруднюючі органічні речовини в метан. Саме від якісного складу активного мулу напряму залежить процес анаеробного перетворення органічних речовин [36, 37].

Як було зазначено раніше, процес метаногенезу включає три основні фази. Перша фаза, гідролітична, характеризується тим, що близько 76% органічних речовин трансформуються у вищі жирні кислоти, близько 20% – в ацетат, а 4% – у водень. У цьому етапі беруть участь мікроорганізми з різними типами активності: целюлозолітичною, протеолітичною, ліполітичною, сульфатвідновною, денітрифікуючою тощо. Цю фазу можна додатково розділити на гідроліз і ацидогенез (утворення кислот) [1].

У другій фазі основні процеси полягають у перетворенні вищих жирних кислот на ацетат (52%) і водень (24%).

Третя фаза, метаногенна, включає утворення метану: 72% метану синтезується з ацетату, а решта 28% – з водню та діоксиду вуглецю. Співвідношення проміжних і кінцевих продуктів у метановому бродінні визначається складом середовища, умовами ферментації та особливостями мікрофлори .

Серед бактерій, здатних розкласти геміцелюлозу, виділено штами *Bacterioides ruminicola*, *Butyrivibrio fibriosolvens* та інші. До групи протеолітичних бактерій належать представники роду *Clostridium* (28 із 43 виділених штамів), *Peptococcus anaerobis* (8 штамів), а також бактерії родів *Bacterioides*, *Eubacterium* і споріднених із *Bifidobacterium*. Концентрація протеолітично активних мікроорганізмів у метантенках може сягати 10^5 колонієутворюючих одиниць на мілілітр. Понад 50% виділених бактерій, що беруть участь у метановому бродінні, здатні утворювати спори.

Особливе значення в метановому бродінні мають ацетогенні та воденьпродукуючі бактерії. Наприклад, *Syntrophobacter wolinii* перетворює пропіонат на ацетат, вуглекислий газ і водень за умови присутності водневикористовуючих бактерій. У процесі окиснення NADH_2 до NAD також утворюється водень, що забезпечує енергетичний баланс системи.

Рівень водню в середовищі визначається не лише активністю ацетогенних бактерій, але й здатністю метаногенів ефективно його споживати. Оптимальне функціонування метаногенної системи забезпечується за умов низького парціального тиску водню. У такій ситуації вуглецеві сполуки перетворюються на ацетат, вуглекислий газ і водень, що запобігає накопиченню жирних кислот.

Однак, при надходженні до біореактора субстратів, які легко розкладаються, концентрація водню може зростати. Це спричиняє накопичення органічних кислот, таких як пропіонова і масляна, що може негативно вплинути на стабільність процесу.

У третій фазі, метаногенній, основну роль відіграють метаногенні бактерії, що належать до архей – одного з найдавніших царств живих

організмів. Ці анаеробні бактерії отримують енергію для свого росту шляхом відновлення найбільш окислених сполук, таких як діоксид вуглецю (CO_2), до метану (CH_4). До групи метаногенних бактерій належать такі види, як *Methanosarcina barkeri*, *Methanococcus mazei* і *Methanotherix soengenii*. Конверсія ацетату в метан за їх участі супроводжується незначною зміною вільної енергії ($\Delta G^0 = -32$ кДж), що пояснює повільний ріст цих бактерій. Час їх генерації становить щонайменше 10 діб. Крім того, деякі метаногени здатні конвертувати в метан інші сполуки, такі як метанол і метиламін, що розширює їхню екологічну та промислову роль.

Метан при метановому бродінні утворюється також з CO_2 і H_2 , які є результатом діяльності, в основному, ацетогенних бактерій.

Зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга органічних кислот зростає обсяг утворюваного газу. Наприклад, з 1 г мурашиної кислоти отримують 540 мл газу, з 1 г оцтової – 823 мл, з 1 г масляної – 1055 мл, а з 1 г капронової – 1224 мл. Метаногенні бактерії оптимально функціонують при рівні рН 6–8, ефективно метаболізуючи субстрати в метан [24 – 28].

Хімічний склад біомаси метаногенних бактерій включає 54% вуглецю, 20% кисню, 10% водню, 12% азоту, 2% фосфору та 1% сірки. Також у складі присутні калій, натрій, кальцій, магній і важливі мікроелементи, такі як кобальт, молібден і нікель. Для забезпечення їхнього росту середовище має містити необхідні поживні речовини, дотримуючись співвідношення ХСК:N:P як 700:5:1. При цьому надлишок азоту слід уникати, підтримуючи співвідношення C:N не менше 20:1.

Метаногенні бактерії чутливі до токсичних речовин. Допустима концентрація іонів аміаку становить 1500–2000 мг/л, ціаніду (CN^-) – 0,5–1,0 мг/л, а калію, натрію і кальцію – 3000–6000 мг/л.

Процес метаногенезу може бути пригальмований різними факторами. Одним із них є сульфіти, які сульфатвідновні бактерії перетворюють на H_2S . Концентрація сульфідів у межах 100–160 мг/л здатна інгібувати метаногенез. Також процес сповільнюється у присутності детергентів (при концентрації

близько 15 мг/л), антибіотиків та інших речовин [24 – 28].

Метаногенез має здатність зменшувати вміст розчинних солей важких металів на 50%. У сприятливих умовах, за температури 35 °С, вихід метану становить 0,34–0,36 м³ з 1 кг витраченого ХСК або 0,91–0,93 м³ з 1 кг органічного вуглецю. У середньому, з 1 кг ХСК утворюється 0,35 м³ метану. Зниження цього показника може свідчити про інгібування процесу, що часто проявляється підкисленням середовища чи накопиченням пропіонату. Допустима концентрація летких жирних кислот у середовищі не повинна перевищувати 250 мг/л.

Для відновлення інтенсивності метаногенезу рекомендується знижувати швидкість подачі субстрату або додавати луги для корекції рН. Інтенсифікувати процес можна, розділивши його на дві стадії: першу – гідроліз субстратів, що здійснюється в окремому апараті або секції, і другу – власне метаногенез. Такий підхід дозволяє створити оптимальні умови для різних груп мікроорганізмів: у першій стадії – гідролітичних і ацетогенних, у другій – метаногенів.

Метаногенні бактерії є чутливими до окисників. Навіть наявність нітратів чи сульфатів уповільнює синтез метану. Деякі бактерії, наприклад *Achromobacter*, *Alkaligenes*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* і *Acinetobacter*, здатні відновлювати азотні сполуки до N₂, а *Flavobacterium* і *Proteus* – до нітратів. Ці бактерії належать до хемоорганогетеротрофів: за аеробних умов кінцевим акцептором електронів для них є молекулярний кисень, а за анаеробних – кисень із нітратів чи нітритів [24 – 28].

Майже всі істинні метаногенні бактерії належать до мезофілів. Для більшості з них оптимальна температура становить 35 – 40 °С, хоча є види і з більш низьким температурним оптимумом росту (20 – 25 °С). До числа термофілів відноситься *Methanobacterium thermoautotropicum*. Однак вважають, що збудниками метанового бродіння як в мезофільних, так і в термофільних умовах виступають одні й ті ж мікроорганізми, що відрізняються температурним інтервалом життєдіяльності.

Виходячи з вищесказаного нами був підібраний якісний склад активного мулу для анаеробної переробки післяспиртової барди. Особливість полягає в тому, що вирощування активного мулу відбувається попередньо. При цьому барда піддається мікробіологічній обробці за допомогою спеціально відокремленого консорціуму анаеробних мікроорганізмів, що накопичують біомасу та речовини (органічні кислоти, ферменти), які володіють пробіотичною дією. Консорціум мікроорганізмів складається з декількох штамів целюлозолітиків, нітрогенредуючих, молочнокислих та пропіоновокислих бактерій: наприклад, *Bacterioides ruminicola*, *Achromobacter xylosoxidans*, *Lactobacillus acidophilus*, *Propionibacterium freudenruchii*, *Syntrophobacter wolinii*, *Methanococcus mazei* або *Bacterioides ruminicola*, *Achromobacter Xylosoxidans*, *Lactobacillus acidophilus* та *Propionibacterium acnes*, *Syntrophobacter wolinii*, *Methanococcus mazei*. Ці мікроорганізми є анаеробами, при їх вирощуванні не потрібна аерація поживного середовища, що робить процес високоекономічним [24 – 28].

Мікроорганізми непатогенні, нетоксичні, дозволені для використання при виробництві ветеринарних препаратів. Сумісне вирощування бактерій здійснюється при температурі 37 – 50 °C і рН 6,0 – 7,5 за періодичного перемішування. Тривалість ферментації 24 год. Готовий продукт, що містить живі клітини бактерій у активній фазі росту, використовується у метантенку для анаеробного зброджування післяспиртової барди, пропонованою технологією.

3.3. Зміна складу післяспиртової зернової барди за застосування анаеробної технології зброджування

За великотоннажного виробництва етанолу потребує розв'язку проблема переробки рідкого відходу – післяспиртової барди, що пов'язано як з негативним техногенним впливом відходу на навколишнє середовище, так і з необхідністю максимально повного використання продовольчої сировини. Попри існуюче різноманіття методів переробки післяспиртової барди,

проблема розробки економічно ефективної технології залишається актуальною, особливо для вітчизняних виробників етанолу, які не мають доступу до сучасних технологій переробки органічних відходів. Аналіз міжнародного досвіду показує, що післяспиртова барда має найбільші перспективи як сировина для виробництва білоквмісних кормових добавок і біогазу. Обидва ці продукти мають попит на внутрішньому ринку, що може забезпечити рентабельність процесу мікробіологічної переробки післяспиртової барди.

Об'єктом дослідження була пшенична післяспиртова барда, а також продукти механічного розділення барди – кек (дробина) і фільтрат.

Для підтвердження теоретичних положень, описаних у другому розділі, нами був експериментально змодельований процес анаеробного зброджування післяспиртової зернової барди.

Вихідну зернову барду центрифугували при 5000 хв^{-1} протягом 30 хв з наступною декантацією рідкої фази, одержували дробину і фільтрат.

До фільтрату додавали 10% розчин натрій гідроксиду ($\text{pH} = 6,0$) і охолоджували до температури $40 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Давали можливість протягом 12 годин відстоятися. При цьому кислотогенні мікроорганізми, що містяться у барді, продовжують процес кислого зброджування вуглеводів і амінокислот, здійснюючи початковий гідроліз розчиненого субстрату до низькомолекулярних органічних кислот і інших молекул малого розміру. При відстоюванні барди щільна її частина осаджується на дно усереднювача, і потім відфільтровується.

Зневоднена частина фільтрату і кек (дробина), вологістю $40 - 50\%$ далі направляється на сушіння. Враховуючи, що білки (амінокислоти) деструктують при температурі $> 82 \text{ }^\circ\text{C}$, сушіння зневодненої частини барди й відфільтрованої дробини здійснювали в термостаті при температурі не вище $65 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$, до постійної маси.

Процес анаеробної переробки фільтрату барди моделювали в біореакторі періодичної дії обсягом $V_M \leq 1 \text{ м}^3$, що функціонував у

мезофільному ($30 \pm 0,5$ °C) та термофільному ($(50 \pm 0,5)$ °C) режимах і оснащений обладнанням для виміру обсягу газу, що утворюється.

Фільтрат рідкої фази барди кількісно переносили у метантенк та вирівнювали значення рН до 6,5 10 % розчином натрій гідроксиду. Після цього біореактор інокулювали концентрованим анаеробним активним мулом (об'ємом 1 мл активного мулу на 100 мл РФБ), попередньо накопиченим на післяспиртовій бардові.

У першій серії випробувань були проведені лабораторні виміри виходу біогазу і швидкості його утворення в БЕУ при мезофільному (35°C), у другій при термофільному (55°C) режимах. Тривалість випробувань для обох режимів, була прийнята рівною 60 діб.

Загальну кількість газу, що виділявся вимірювали один раз на добу. Результати вимірів аналізувалися кожні 5 днів. Питома кількість біогазу визначалася в літрах на 1 кг органічної речовини.

Контроль процесу анаеробної переробки РФБ здійснювали за зміною вмісту сухих речовин, показника хімічного споживання кисню (ХСК), величини рН зброджуваної маси й кількості біогазу, що виділився. Вміст сухих речовин у РФБ, а також речовин, що редукують, визначали стандартними методами. Для кількісного визначення клітковини в сухій речовині барди використовували метод Кюршнера й Ганака, заснований на обробці зразка сумішшю оцтової й азотної кислот з наступним ваговим визначенням клітковини.

Проведені дослідження складу нативної післяспиртової барди свідчать (табл. 3.2), що сухі речовини барди на 50,90% представлені зваженими речовинами, які містять головним чином протеїн і клітковину. Наявність цих речовин, як було описано раніше, уповільнює процес анаеробного розкладання органічних компонентів барди.

На наступному етапі досліджень моделювали процес анаеробного зброджування фільтрату барди у біореакторі періодичної дії за присутності мікроорганізмів, що спонтанно розвиваються в мезофільних (30°C) та

термофільних (50°C) умовах.

На рис. 3.2 наведено подібний вихід біогазу в процесі анаеробного зброджування фільтрату післяспиртової зернової барди при мезофільному та термофільному режимах.

Таблиця 3.2 – Склад вихідної пшеничної післяспиртової барди та фільтрату

Показник	Значення	
	Вихідна барда	Фільтрат
pH	4,4	5,2
Сухі речовини, %	9,47	3,54
Зважені речовини, %	4,82	0,31
Розчинені речовини, %	4,18	3,23
Редукуючі речовини, після гідролізу із HCl, в перерахунку на глюкозу, %	0,45	0,39
Сирий протеїн, %	19,6	6,46
Сирий жир, %	7,35	4,78
Сира клітковина, %	11,2	5,45
ХСК, мг/л	67000	39000
Кількість вологої дробини, % від маси барди, що відділяється на ситі:		
- з розміром отворів 1 мм	23,1	–
- з розміром отворів 2 мм	15,2	–
Вміст сухої речовини в дробині %, що відділяється на ситі:		
- з розміром отворів 1 мм	12,6	–
- з розміром отворів 2 мм	15,8	–
Кількість вологого осаду, що утворюється за відстоювання фільтрату протягом 12 год, % від обсягу фільтрату	–	15,7

За термофільного режиму режимі загальний обсяг утвореного біогазу склав 0,149 м³ з 1 дал фільтрату барди, що більше у 1,2 разів, ніж за мезофільного (табл. 3.3).

Як свідчать одержані результати у перші 8 діб для термофільного режиму відбувається деструкція сировини без виробництва метану. Що стосується мезофільного режиму, то час появи метану у біогазі склав – 11 діб.

Для мезофільного режиму характерний затяжний процес гідролізу, тому даний зразок потребує більший період зброджування. У цей період виділяється тільки CO_2 .

Починаючи з 10-ї для термофільного, та з 16-ї доби мезофільного режимів вміст метану у біогазі становить 48% і досягає максимуму у 68% на 14 та 19 добу ферментації відповідно.

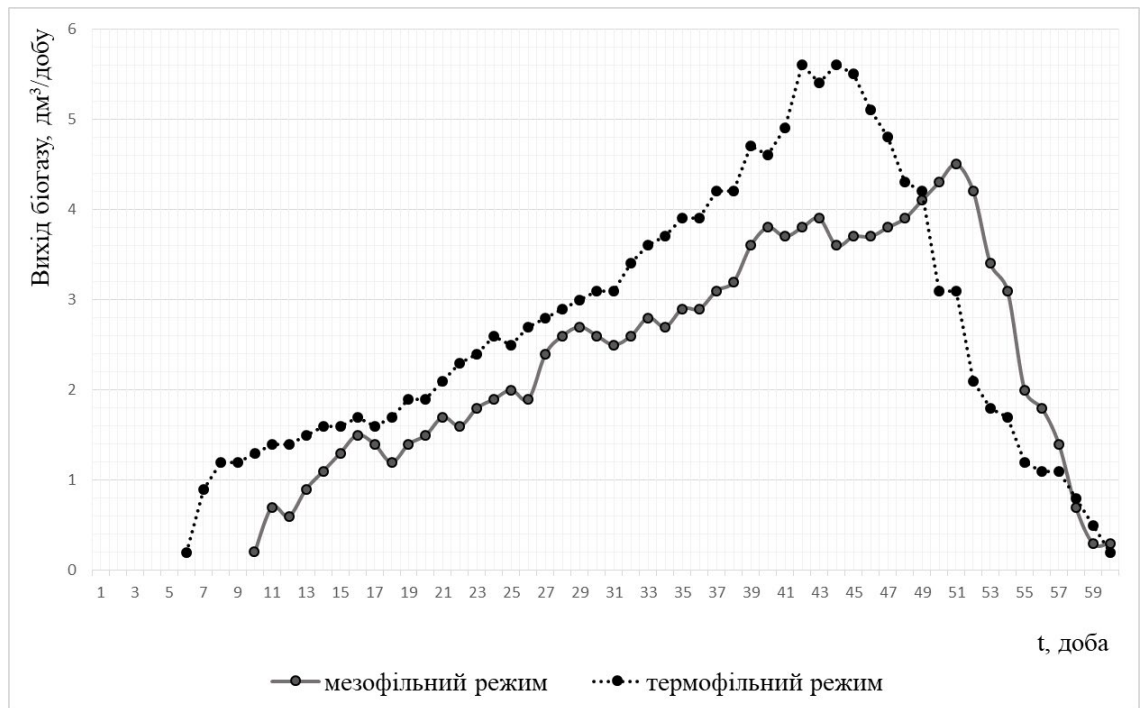


Рисунок 3.2 – Добовий вихід біогазу (V) в процесі анаеробного зброджування (t) в залежності від режиму.

У наших дослідженнях (рис. 3.1), при 60 днях витримки субстрату, в мезофільному режимі ($30\text{ }^\circ\text{C}$) процес розкладання сухої речовини (СР) майже досяг максимуму на 53 добу, а при термофільному ($50\text{ }^\circ\text{C}$) – на 46.

Отримані дані за ступенем конверсії сухих речовин фільтрату барди анаеробними мікроорганізмами (табл. 3.2) свідчать про перевагу термофільного режиму за швидкістю процесу перед мезофільним.

Отже, за термофільного зброджування фільтрату барди показник ХСК знижується на 84,35% (проти 68,2% для мезофільного), що значно спрощує завдання наступного доочищення збродженого розчину.

Одержані дані свідчать про те, що для раціонального використання компонентів барди доцільне анаеробне зброджування фільтрату зернової

барди.

Після проведення процесу зброджування рідина з метантенку зливалася у відстійник, де відбувалося висвітлення очищеного у біореакторі зливу на полочних відстійниках з можливістю повторного використання відстояного мулу в біореакторах при циклічному виробництві.

Таблиця 3.3 – Анаеробне зброджування фільтрату барди у біореакторі періодичної дії (тривалість 60 діб)

Показник	Фільтрат барди		
	Вихідні дані (n = 3)	Мезофільний режим при 30°C (n = 3)	Термофільний режим при 50°C (n = 3)
Сухі речовини, %	3,54	1,6 $p_1 < 0,5$	1,1 $p_1 < 0,5$ $p_2 < 0,5$
ХСК, мг/л	39000	12 400 $p_1 < 0,5$	6 100 $p_1 < 0,5$ $p_2 < 0,5$
Кількість біогазу, м ³	–	0,123	0,149
Вихід біогазу на одиницю обсягу рідкої фази, м ³ /м ³	–	12,3	14,9 $p_2 < 0,5$
Ступінь біотрансформації сухих речовин, %	–	54,81	68,92 $p_2 < 0,5$
Ступінь біотрансформації компонентів за показником ХСК, %	–	68,2	84,35 $p_2 < 0,5$

Примітка: $p_1 < 0,05$ – порівняння з вихідними даними; $p_2 < 0,05$ – порівняння режимів між собою.

Що стосується вибору відстійника, то тут слід наголосити, що ступінь очищення від суспензій і зважених речовин в ємнісних відстійниках складає, як правило, не більше 50%. Низька ефективність очищення стічних вод пояснюється недосконалістю конструкцій, в яких не вдається уникнути турбулентного перемішування внаслідок конвекційних і щільнісних потоків, що виникають через температурні перепади або нерівномірний розподіл концентрації домішок в обсязі очисних споруд.

Недосконалість горизонтальних ємнісних відстійників, що мають значну глибину, в яких частинки проходять вертикальний шлях, рівний глибині відстійника, можуть бути істотно знижені пристроях з тонкошаровим потоком рідини. Зменшення висоти шару відстоювання дозволяє скоротити час виділення зважених речовин із стічних вод, зменшити перемішування потоку рідини, викликане конвекційними потоками.

Даною технологією пропонується використовувати похилий тонкошаровий полочний відстійник.

Принцип тонкошарового відстоювання застосовується при проектуванні багатоярусних поличних відстійників, де робочий об'єм розділений похилими пластинами на кілька зон відстоювання. Оскільки відстоювання відбувається в тонких шарах потоку рідини, процес осадження забруднень проходить значно швидше: шлях руху частинок, що осаджуються, у 10–50 разів коротший порівняно з ємнісними відстійниками. Тонкошарові відстійники є більш компактними і займають менше площі, що робить їх ефективними очисними спорудами. Однією з переваг є те, що введення паралельних пластин на початку відстійної частини дозволяє рівномірно розподілити потік води і зберегти цей розподіл по всій довжині відстійника. Завдяки цьому коефіцієнт використання обсягу в багатоярусних відстійниках значно вищий, ніж у звичайних. Схема тонкошарового відстійника показана на рис. 3.3.

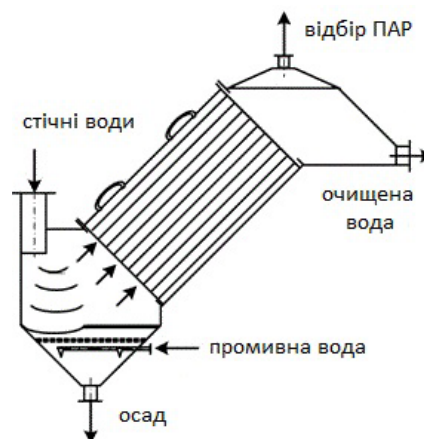


Рис. 3.3 – Схема похилого багатоярусного відстійника.

Нами був експериментально змодельований процес доочищення

збродженого розчину (термофільний режим) з використанням полочного відстійника. Як свідчать одержані дані ступінь доочищення зродженого розчину у відстійнику в середньому складає – 80% (табл. 3.4.).

Освітлений на відстійнику розчин (50% за об'ємом) з концентрацією залишкових органічних речовин за ХСК 1,73 гО₂/л повертається в основне технологічне виробництво спирту на стадію приготування замісу. Залишок біомаси (біоосад), що складає приблизно 3,0 % від загальної кількості зброджуваних органічних речовин, направляється на стадію нейтралізації пропонованої технології.

У пропонованій технології глибоке доочищення стоків проводиться електрохімічним методом із застосуванням гальванокоагуляції й шпінельної феритизації. Дана технологія одержала широке поширення за рахунок високих результатів очищення токсичних органічних речовин.

Традиційні методи та технічні рішення в обробці води часто виявляються неефективними для очищення та утилізації стічних вод, що містять отруйні, важкоокиснювані або такі, що не піддаються біодеградації органічні забруднювачі. Це зумовлено їх стійкістю до природних процесів розкладу та необхідністю застосування спеціалізованих технологій, здатних ефективно видаляти такі забруднення. Тому для вирішення цієї проблеми потрібні нові підходи та інноваційні технології, що забезпечують більш ефективну очистку та утилізацію складних стічних вод.

У зв'язку з цим перспективними є технології водоочищення, в основі яких лежить використання сильних окиснювачів. На сьогоднішній день вони є найбільш затребуваними.

Таблиця 3.4. – Характеристика параметрів доочищення зродженого розчину (термофільний режим) у відстійнику.

Показник	Значення	
	Вихідні (n = 3)	Кінцеві (n = 3)
pH	6,8	7,8
Сухі речовини, %	3,25	0,65 *
Зважені речовини, %	2,31	0,46 *

Розчинені речовини, %	1,13	0,23 *
Редукуючі речовини, після гідролізу із HCl, в перерахунку на глюкозу, %	0,05	– *
Білок, %	2,56	0,45 *
Жир, %	0,78	0,15 *
Клітковина, %	1,34	0,27 *
ХСК, мгО ₂ /л	6100	1730 *
БСК ₅ мгО ₂ /л	5300	800 *
Співвідношення БСК/ХСК	0,86	0,46 *
Забарвлення розчину, град	78	41 *
Загальна лужність, мг-екв/дм ³	13,4	9,7 *

Примітка: * – $p < 0,05$ – порівняння з вихідних даних з кінцевими. Залишок РФБ, що складає 50 %, направляється на глибоке доочищення.

Причиною є можливість більш ефективного здійснення процесу водоочищення, а також використання нетоксичних окиснювачів. Відомо, що пероксид водню в хімічних реакціях взаємодіє з субстратами у вигляді інтермедіатів (HO_2^- , HO_2^\bullet , HO^\bullet), активність яких відрізняється на декілька порядків. Найбільш активними в цьому ряду є HO^\bullet , найменш – HO_2^\bullet . Перевагою пероксиду водню, як редокс-агенту, щодо інших окиснювачів, є його хороша розчинність у водних розчинах з різним рН, а також високий окислювально-відновний потенціал.

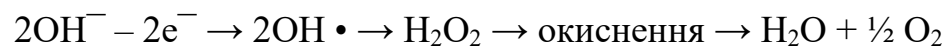
Гідроксидний радикал сильний неселективний окиснюючий агент, який швидко реагує з органічними сполуками через реакцію гідроксилування з гідроксильною групи до ненасиченого зв'язку або реакцію дегідрування з втратою атома гідрогену і подальшим радикальним механізмом, що призводить до їх повної мінералізації, тобто перетворенням первинних забруднювачів в діоксид вуглецю, воду і неорганічні іони, а також мікробіологічне очищення стоків.

У системі Фентона H_2O_2 є окислювачем, а Fe^{2+} виступає як каталізатор. Розкладання H_2O_2 дає реакційно-здатні HO^\bullet частинки, а Fe^{2+} сприяє збільшенню швидкості розкладання H_2O_2 . На підставі наявних в літературі відомостей проаналізовано та обговорено механізм даного процесу.

В області ефективного окислення органічних сполук при рН = 2,9-3,5

переважною формою каталізатора є частинки $\text{Fe}(\text{OH})^+$ і $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, а при $\text{pH} > 4$ концентрація активної форми каталізатора дещо знижується за рахунок осадження гідроксиду Fe^{3+} . Однак, при $\text{pH} = 4,0 - 8,5$ гідросокомплекси Fe^{3+} , що утворюються в системі $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}$ мають тенденцію до полімеризації. Тому в зазначеному інтервалі pH окиснення органічних речовин реагентом Фентона може супроводжуватися сорбцією вихідних субстратів, проміжних і кінцевих продуктів реакції на полімерних гідросокомплексах заліза і частинках $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що додатково на 15 – 30% знижує ХСК і вміст загального органічного вуглецю.

Передбачається, що у водному розчині гідроксильні іони розряджаються при низькому потенціалі гальванопари, утворюючи гідроксильні радикали, які, з'єднуючись, утворюють перекис водню. Перекис водню реагує з органічною сполукою, викликаючи її розкладання. Сам пероксид при цьому також розкладається, утворюючи кисень і воду:



Подальше очищення деструктурованих органічних речовин здійснювалося у феритизаторі, за рахунок сорбційної активності пульпи гальванокоагуляції, з наступним відстоюванням і фільтрацією на комбінованому фільтраційно-сорбційному фільтрі.

Одержані дані з доочищення зродженого розчину (термофільний режим) за застосування гальванокоагуляції й шпінельної феритизації, наведені у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. – Характеристика параметрів доочищення зродженого розчину (термофільний режим) за застосування гальванокоагуляції й шпінельної феритизації.

Показник	Значення	
	Вихідні (n = 3)	Кінцеві (n = 3)
pH	7,8	7,2
Сухі речовини, %	0,65	0,12 *
Зважені речовини, %	0,46	0,09 *
Розчинені речовини, %	0,23	0,06 *

ХСК, мгО ₂ /л	1730	423 *
БСК ₅ мгО ₂ /л	800	186 *
Забарвлення розчину, град	41	22 *
Загальна лужність, мг-екв/дм ³	9,7	4,67 *
Пінистість		Відсутня

Примітка: * – $p < 0,05$ – порівняння з вихідних даних з кінцевими.

За даною технологією 80% води після доочищення можна використовувати для технічних потреб заводу (підживлення системи охолодження устаткування, промивання технологічного устаткування й т.п.).

Висновки до третього розділу

Проведені дослідження складу нативної післяспиртової барди свідчать, що сухі речовини барди на 50,90% представлені зваженими речовинами, які містять головним чином протеїн і клітковину. Ці речовини, значно гальмують процес анаеробного перетворення рідкого субстрату. За доцільне вважаємо, що позбутися негативних наслідків гальмування можливо через введення до технології стадії попередньої преацидифікації барди.

Одержані результати показують, що в перші 8 діб термофільного режиму відбувається деструкція сировини без виробництва метану. Для мезофільного режиму метан з'являється у біогазі лише через 11 діб. Мезофільний процес характеризується затяжним гідролізом, що потребує більш тривалого періоду зброджування, і протягом цього часу виділяється тільки СО₂. Починаючи з 10-ї доби для термофільного та з 16-ї доби для мезофільного режимів вміст метану у біогазі становить 48%, досягаючи максимуму в 68% на 14-й та 19-й день ферментації відповідно.

При термофільному зброджуванні обсяг утвореного біогазу склав 0,149 м³ з 1 дал фільтрату барди, що на 1,2 рази більше, ніж при мезофільному режимі. Водночас за термофільного зброджування показник ХСК знижується на 84,35%, що значно перевищує 68,2% для мезофільного. З точки зору конверсії сухих речовин фільтрату барди анаеробними мікроорганізмами, термофільний режим демонструє значну перевагу за швидкістю та ефективністю процесу, що значно спрощує подальше доочищення

збродженого розчину. За доочищення збродженого розчину (термофільний режим) з використанням полочного відстійника одержаний освітлений розчин з концентрацією залишкових органічних речовин за ХСК 1,73 гО₂/л. Ступінь доочищення збродженого розчину у відстійнику в середньому складає – 80%.

Застосування гальванокоагуляції та шпінельної феритизації дозволило отримати очищену воду з показниками основних забруднень, зокрема залишкових органічних речовин за ХСК, що складають 0,42 гО₂/л. Ступінь останнього етапу доочищення досягає 75%. З огляду на фізико-хімічний склад стічних вод можна зробити висновок, що очищена вода відповідає вимогам і не становить загрози для поверхневих вод.

РОЗДІЛ 4

ОХОРОНА ПРАЦІ

Фізичні небезпечні та шкідливі виробничі фактори включають в себе різноманітні аспекти технологічного процесу, такі як рухомість машин та обладнання, гострі предмети, підвищена або знижена температура поверхонь, великі значення електричної напруги та статична електрика. Крім того, вони також охоплюють умови повітря в приміщеннях, де відбувається виробництво, такі як висока запиленість, наявність шкідливих газів, погодні умови, шум, ультразвукові коливання, вібрації та недостатня освітленість [39 – 43].

Хімічні небезпечні та шкідливі виробничі характеризуються наступним чином:

-по-перше, вони можуть бути токсичними, що спричиняють отруєння організму, дратівними, які подразнюють тканини, сенсibiliзуючими, що викликають алергічні реакції, канцерогенними, що можуть спричинити ракові утворення, мутагенними, які впливають на генетичний матеріал, а також репродуктивними.

-по-друге, вони можуть проникати в організм людини через різні шляхи, такі як дихальні шляхи, шлунково-кишковий тракт, шкіра та слизові оболонки.

Також до небезпечних та шкідливих виробничих факторів відносять психофізіологічні - фізичні та нервово-психічні перевантаження [30].

Керівник підприємства встановлює умови праці в різних структурних підрозділах відповідно до вимог законодавства та нормативно-правових актів. Він також забезпечує виконання прав працівників, що стосуються безпеки й охорони праці.

Для досягнення цієї мети, керівник забезпечує організацію системи управління охороною праці, що полягає у забезпеченні ефективної роботи системи управління охороною праці. З цією метою створюються спеціальні

служби та призначаються відповідальні особи, які забезпечують вирішення конкретних питань безпеки праці. Також розробляються і затверджуються правила та інструкції, контролюється їх виконання. Дії спрямовані на досягнення нормативів безпеки праці, використання передових технологій, механізації та автоматизації виробництва, а також на утримання обладнання у належному стані. Крім того, проводяться аудити та дослідження умов праці, оцінка технічного стану обладнання, а також контроль за дотриманням правил безпеки праці працівниками. Важливою частиною є пропаганда безпечних методів праці та надання допомоги потерпілим у разі аварій чи нещасних випадків. Роботодавець несе безпосередню відповідальність за порушення зазначених вимог [39 – 43].

Для забезпечення відповідних параметрів мікроклімату у приміщенні передбачено систему опалення, яка забезпечує комфортні температурні умови. Низька температура в приміщенні може негативно впливати на здоров'я працівників, тому важливо, щоб температура утримувалася в діапазоні 22-24°C, що є оптимальним для забезпечення комфорту та ефективності праці.

Забезпечення нормальних теплових умов у великих та полегшених промислових будівлях у холодний період року представляє значні виклики з точки зору як ефективності, так і економічної доцільності. У таких ситуаціях оптимальним рішенням є використання систем променевого нагрівання для забезпечення тепла на постійних робочих місцях та окремих ділянках. Захист від протягів може бути досягнутий шляхом герметизації вікон, дверей та інших відкритих просторів, а також встановленням повітряних та повітряно-теплових завіс на входах та воротах [39 – 43].

Для робітників, які працюють на відкритому повітрі взимку, зазвичай облаштовують спеціальні приміщення для зігрівання. У цих приміщеннях підтримують температуру навіть трохи вищою, ніж комфортна [43].

Теплоізоляція устаткування та захисних екранів є важливою складовою для забезпечення ефективності роботи систем. Для цього широко

використовуються різні матеріали, такі як азбест, азбоцемент, мінеральна вата, склотканина, керамзит та пінопласт.

Кожна вентиляційна установка повинна мати свій паспорт та журнали, які реєструють ремонт і експлуатацію. Порядок експлуатації, обслуговування, ремонту, налагодження та перевірки ефективності систем вентиляції визначається галузевими положеннями та інструкціями.

Площа санітарно-побутових приміщень визначається в залежності від кількості осіб, які працюють, і відповідно до стандартів, що встановлені у будівельних нормах ДБН А.3.2-2-2009 "Охорона праці і промислова безпека у будівництві". Ці встановлені стандарти враховуються для забезпечення комфортних умов праці та відпочинку працівників на майданчику будівництва.

Обслуговування діючих електроустановок, проведення в них оперативних переключень, організація й виконання ремонтних, монтажних, налагоджувальних робіт і випробувань здійснюється спеціально підготовленим електротехнічним персоналом. Відповідальність за виконання вимог ПУЕ і ДНАОП 0.00-1.21-98 електротехнічним персоналом на підприємстві визначається посадовими інструкціями й положеннями, затвердженими у встановленому порядку [39 – 43].

У разі надзвичайних ситуацій будуть вжиті заходи щодо пожежної безпеки. Для гасіння зовнішніх пожеж планується використання системи, яка буде базуватися на гідрантах, розташованих на зовнішніх водопровідних мережах. Обсяг використовуваної води буде відповідати вимогам стандарту ДБН В.2.5-74:2013 [44].

Відповідно до вимог ДБН 360-92, мінімальні відстані для пожежної безпеки між проєктованими будівлями та існуючими будівлями та спорудами повинні бути не менше 15 метрів між поздовжньою стороною проєктованої будівлі та торцем існуючої будівлі, а також не менше 20 метрів між поздовжніми сторонами проєктованих будівель.

У разі виникнення пожежі, працівники, які беруть участь у її припиненні, повинні в першу чергу забезпечити безпеку всім присутнім, їх евакуацію та допомогу у рятуванні. Якщо хтось помітив зміни, які можуть вказувати на пожежу, він має відразу повідомити про це пожежну службу за телефоном. Крім того, йому слід активувати систему сигналізації про пожежу і розпочати евакуацію людей, залучивши інших працівників для допомоги. Необхідно також повідомити про пожежу керівництво або його представника. Після цього необхідно організувати прибуття пожежної служби та розпочати загасання пожежі, використовуючи наявні засоби пожежогасіння в приміщенні.

РОЗДІЛ 5

ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ

Небезпеки для природного середовища можуть виникнути внаслідок природних катаклізмів, вибухів, відключення електроенергії або пожежі. Щоб уникнути таких ситуацій, потрібно регулярно обслуговувати автотранспорт та обладнання, дотримуватися правил безпеки під час роботи і враховувати вимоги законодавства про охорону праці [45, 46].

Можливими джерелами небезпечних і шкідливих факторів є:

- недодержання режимів роботи технологічного обладнання, транспортних засобів, вантажопідіймального устаткування, механізмів, обладнання, деталей та рухомих виробів;

- використання обладнання під тиском;

- наявність електромереж, електрифікованого устаткування та інструментів;

- присутність інженерних комунікацій;

- виконання робіт, що можуть призвести до перенапруження психофізіологічного характеру;

- взаємодія з малотоксичними речовинами;

- помилки та недбалість працівників;

- виникнення аварій та надзвичайних ситуацій, пов'язаних з технічними проблемами;

- ситуації, що виникають в результаті природних катастроф або стихійних лих.

У разі виникнення аварії або пожежі кожен працівник повинен:

1. Припинити виконання своїх обов'язків, якщо це передбачено технологічним процесом.

2. негайно сповістити про аварію (пожежу) свого безпосереднього керівника.

3. За необхідності зателефонувати до аварійно-рятувальної, аварійно-технічної, медичної служби та добровільної пожежної команди.

4. Почати ліквідацію (локалізацію) аварії (пожежі) власними засобами, якщо це можливо і безпечно.

Коли пожежа виникає, працівники, які беруть участь у її загашенні, повинні спрямовувати свої дії на рятування людей та евакуацію людей, створення безпечних умов [45, 46].

При виявленні витoku газу необхідно:

- повідомити аварійну газову службу за номером 104;
- погасити будь-який вогонь;
- закрити запірну апаратуру газового та водяного забезпечення;
- відключити живлення електромережі;
- евакуувати працівників;
- у разі постраждання надати першу допомогу, а також зателефонувати до швидкої допомоги за номером 103;
- про проведені заходи повідомити керівництво або його заступника.

Дотримуючись вимог пожежної безпеки та заходів з охорони праці, разом із використанням систем дистанційного контролю та керування, а також автоматичного регулювання, ризики виникнення надзвичайних ситуацій під час планованих дій зводяться до мінімуму.

Планована діяльність передбачає вжиття заходів запобігання та регулювання надзвичайних ситуацій, та не передбачає значного негативного впливу на довкілля, оскільки проект є малочутливим до ризиків надзвичайних ситуацій.

ВИСНОВКИ

1. Післяспиртова барда є головним рідким відходом спиртового виробництва, що утворюється при міцності спирту 6% об. її викид складає 18,8 дал барди на 1 дал спирту. Барда містить до 92% води та до 8% сухих речовин, які включають білки, геміцелюлози, целюлозу, цукри, декстрини, жири, мінеральні та інші компоненти. Основними труднощами є переробка розчинних речовин, що мають високий показник ХСК понад 60 000 мгО₂/л і кислу реакцію рН 4,2–4,6.

2. Існують кілька напрямків переробки післяспиртової барди, зокрема отримання кормових дріжджів, використання випарних станцій та сушіння (DDGS), а також виробництво біогазу. Усі ці методи дозволяють зменшити кількість відходів за рахунок зниження їх вологості та енерговитрат на переробку. На більшості заводів реалізовано два варіанти переробки: кормові дріжджі та суху барду.

3. Розроблена ефективна технологія, що відповідає вимогам державних стандартів і включає кілька технологічних підходів, дозволяє отримати біогаз для технологічних потреб підприємства, очищену воду для виробничо-технічних потреб (до 80% повернення), сухий осад як кормову добавку та теплову енергію з охолодження вихідної барди. Дослідження довели ефективність цієї технології.

4. Дослідження показали, що у перші 8 діб термофільного режиму відбувається деструкція сировини без утворення метану, тоді як при мезофільному режимі метан починає утворюватися на 11 добу. Після 10-ї доби термофільного і 16-ї доби мезофільного режимів вміст метану в біогазі досягає 48% і максимуми на 14 та 19 добу відповідно. У термофільному режимі загальний обсяг біогазу складає 0,149 м³/дал фільтрату барди, що на 1,2 рази більше за мезофільний.

5. У термофільному зброджуванні фільтрату барди ХСК знижується на 84,35%, порівняно з 68,2% для мезофільного режиму. Виявлено значну перевагу термофільного режиму за швидкістю та якістю процесу, що спрощує наступне доочищення зброженого розчину.

6. Під час доочищення зброженого розчину (термофільний режим) з використанням полочного відстійника концентрація залишкових органічних речовин за ХСК становить 1,73 гО₂/л. Ступінь доочищення у відстійнику складає 80%.

7. Застосування гальванокоагуляції та шпінельної феритизації дозволяє отримати очищену воду з залишковими органічними речовинами за ХСК 0,42 гО₂/л. Ступінь доочищення на останньому етапі становить 75%. Фізико-хімічний склад очищених стічних вод відповідає вимогам ДСанПіН 2.2.4-171-10 і не становить загрози для поверхневих вод.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Юлевич О. І., Ковтун С. І., Гиль М. І. Біотехнологія: навчальний посібник. Миколаїв : МДАУ, 2012. 476 с.
2. Домарецький В. А., Остапчук М. В., Українець А. І. Технологія харчових продуктів. Київ: НУХТ, 2003. 572 с.
3. Домарецький В. А., Прибильський В. Л., Михайлов М. Г. Технологія екстрактів, концентратів і напоїв із рослинної сировини. Вінниця: "Нова книга". 2005. 408 с.
4. Домарецький В. А. Технологія солоду і пива. Київ: ІНК ОС, 2004. 426 с.
5. Маринченко В. О., Домарецький В. А., Шиян П. Л., Швець В. М., Циганков П. С., Жолнер І. Д. Технологія спирту : підруч. для студ. вищ. навч. закл. Київ : Нац. ун-т харч. технологій. 2003. 495 с.
6. ДСТУ 7525:2014 Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості
7. ДСанПіН 2.2.4-171-10 Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. Вид. офіц. Київ. 2010. 25 с.
8. ТР У 00032744–812–2002 Технологічний регламент виробництва спиртових бражок при низькотемпературному розварюванні крохмалевмісної сировини з використанням концентрованих ферментних препаратів. Київ. 2002. 92 с.
9. Спосіб виробництва спиртової бражки з крохмалевмісної сировини: опис до патенту на корисну модель. <https://ua.patents.su/6-103577-sposib-virobnictva-spirtovo-brazhki-z-krokhmalevmisno-sirovini.html> (дата звернення 15.09.2024)
10. Пирог Т. П. Загальна мікробіологія. Київ: НУХТ, 2004. 471 с.
11. Parapouli M., Vasileiadis A., Afendra A., Hatziloukas E. *Saccharomyces cerevisiae* and its industrial applications. *AIMS Microbiology*. 2020. 6. 1-32.
12. Maiorella B., Wilke C.R., Blanch H.W.. Alcohol production and

recovery. In: *Bioenergy. Advances in Biochemical Engineering*. Springer, Berlin, Heidelberg. 1981. vol 20. pp 43–92.

13. Choteborska P., Palmarola-Abrados B., Galbe M., Zachci G., Melzoch K., Rychtera M. Processing of wheat bran to sugar solution. *Journal of Food Engineering*. 2004. 61. 561–565.

14. Benito S. Modern Technologies and Their Influence in Fermentation Quality. *Fermentation*. (2020. 6(1). 13.

15. Hinkova A., Choteborska P., Melzoch K., Rychtera M., Bubnik Z. Ethanol fermentation of grain mashes with regard to quality of distiller's slops. *Czech Journal of Food Sciences*. 1998. 16. 41–46.

16. Kentish S.E., Stevens G.W. Innovations in separation technology for recycling and re-use of liquid waste streams. *Chemical Engineering Journal*. 2001. 84. 149–159.

17. Kim J.S., Kim B.G., Lee Ch.H., Kim S.W., Jee H.S., Koh J.H., Fane A.G. Development of clean technology in alcohol fermentation industry. *Journal of Cleaner Production*. 1997. 5. 263–267.

18. Maiorella B.L., Blanch H.W., Wilkie C.R. Distillery effluent treatment and by-product recovery. *Process Biochemistry*. 1983. 18. 5–8.

19. Sheehan G.J., Greenfield P.F. Utilization, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Research*. 1980. 14. 257–277.

20. Bukhkalov S., Olkhovska O., Olkhovska V., Zipunnikov M. Research and analysis of innovative measures on complex recycling technology of distillers grains. *Bulletin of the National Technical University KhPI Series Innovation researches in students' scientific work*. 2019. № 15 . 66-74.

21. Mohana S., Acharya Bh.K., Madamwar D. Distillery Spent Wash: Treatment Technologies and Potential Applications. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 163. №1. P. 2–25.

22. Wilkie A.C., Riedesel K.J., Owens J.M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*. 2000. 19. 63–102.

23. Moraes B.S., Triolo J.M., Lecona V.P., Zaiat M., Sommer S.G. Biogas Production Within The Bioethanol Production Chain: Use of Co-substrates For Anaerobic Digestion of Sugar Beet Vinasse. *Bioresource Technology*. 2015. Vol. 190. P. 227–234.
24. Prakash N.B., Sockan V., Sitarama Raju V. Anaerobic Digestion of Distillery Spent Wash. *Journal of Science and Technology*. – 2014. – Vol. 4. – №3. – P. 134–140.
25. Silva C.E., Abud A.K. Anaerobic Biodigestion of Sugarcane Vinasse Under Mesophilic Conditions Using Manure As Inoculum.. *Rev. Ambient. Agua*. 2016. vol. 11. 764–777
26. Syaichurrozi I., Budiyo V., Sumardiono S. Predicting Kinetic Model of Biogas Production and Biodegradability Organic Materials: Biogas Production From Vinasse At Variation of COD/N Ratio. *Bioresource Technology*. 2013. №149. P. 390–397.
27. Westerholma M., Hansson M., Schnürer A. Improved Biogas Production From Whole Stillage By Co-digestion With Cattle Manure. *Bioresource Technology*. – 2012. – №114. – P. 314–319.
28. Wilkie A.C., Riedesel K.J., Owens J.M. Stillage Characterization and Anaerobic Treatment of Ethanol Stillage From Conventional and Cellulosic Feedstocks. *Biomass and Bioenergy*. – 2000. – №19. – P. 63–102.
29. Голуб Н.Б., Потапова М.В. Вплив співвідношення косубстратів на вихід біогазу при утилізації післяспиртової барди. *Відновлювана енергетика*. – 2017. – №2(49). – С. 90-97.
30. Спосіб одержання біогазу із післяспиртової барди (Патент на корисну модель № 34130) URL: <https://dspace.nuft.edu.ua/items/9228b774-2d7c-47b7-b85c-71e8cb8f0b6c/full> (дата звернення 13.09.2024)
31. Біогазова установка для переробки органічних відходів: пат. на корисну модель 58740 Україна, МПК CO2F 3/28 (2011.01); Заявл. 20.09.2010; Опубл. 26.04.2011. Бюл. №8, 4 с.
32. Максінко Л. М. Спосіб хемосорбційної очистки біогазу. *Науковий*

вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. Гжицького. 2013. Т. 15 № 3(3). С. 386-391.

33. Буртна І. А., Ружинська Л. І., Мурашко М. М. Аналіз перспектив застосування первапораційних полімерних мембран для очищення біогазу Східно-Європейський журнал передових технологій. 2013. № 2(8). С. 33–37.

34. Токарчук Д. М., Яремчук О. В. Виробництво і використання біогазу в Україні: економічні і соціальні перспективи. Збірник наукових праць Таврійського державного агротехнологічного університету (економічні науки). 2013. № 2(3). С. 338–346.

35. ДСТУ ISO 6060:2003 Якість води. Визначання хімічної потреби в кисні.

36. Ковальчук В. А. Очистка стічних вод : навч. Посібник. Рівне : ВАТ «Рівненська друкарня». 2003. 622 с.

37. Обробка технологічних рідин та стічних вод : навч. посібник / С. С. Рижков [та ін.] ; Нац. ун-т кораблебудування ім. адмірала Макарова, Херсон. філ. Херсон : Грінь Д. С. 2017. 315 с.

38. Запольський А. К., Мішкова-Клименко Н. А. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. Київ : Лібра 2000. 552 с.

39. ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007 Система стандартів безпеки праці. Настанова щодо визначення небезпечних і шкідливих факторів та захисту від їх впливу при виробництві будівельних матеріалів і виробів та їх використанні в процесі зведення та експлуатації об'єктів будівництва.

40. ДСН 3.3.6.037-99 Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку

41. НПАОП 0.00-1.15-07 Правила охорони праці під час виконання робіт на висоті

41. НПАОП 0.00-1.71-13 Правила охорони праці під час роботи з інструментом та пристроями

43. НАПБ А.01.001-2014 Правила пожежної безпеки в Україні

44. ДБН В.2.5-74:2013 Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди.

Основні положення проектування.

45. Полукаров О. І. Охорона праці та цивільний захист: конспект лекцій навч. посіб.. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 289 с.

46. Методичні рекомендації з питань організації та реалізації заходів цивільного захисту в органах виконавчої влади та на підприємствах, в установах і організаціях. Київ : ДСУ з НС. 2016. 185 с.