

## Розробка технологій переробки рідких відходів спиртового виробництва

Н. М. Корчик, Н. М. Буденкова, С. В. Кирилук

Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, Україна  
Corresponding author. E-mail: svitlana\_ksv@ukr.net

Paper received 23.08.19; Accepted for publication 12.09.19.

<https://doi.org/10.31174/SEND-NT2019-206VII25-09>

**Анотація.** У роботі представлені результати досліджень, на предмет розробки технології переробки рідких відходів післяспиртового виробництва – м'ясної барди, яка має наступні характеристики: ХСК (хімічне споживання кисню) – 62 000 мгО<sub>2</sub>/л, рН 5,5–7, Eh 50 мВ. Відповідно до результатів досліджень, розроблено та запропоновано технологічні схеми переробки м'ясної барди. Залежно від методів обробки, запропоновані технології передбачають використання утвореного осаду в якості: корму продукту для худоби, органічного добрива для кислих ґрунтів або використання як комплексних добавок в бетонну суміш. Для запропонованих технологій, на кожному етапі технологічних процесів, обґрунтовано оптимальні параметри (значення рН, Eh, співвідношення реагентів).

**Ключові слова:** коагуляція, окиснення, барда, пластифікатор, кормові та органічні добрива, утилізація, біологічне очищення.

**Вступ.** Основним відходом спиртового виробництва, який в багато разів перевищує вихід цільового продукту, є м'ясна барда, кормова цінність якої складає – 25–30% від кормової цінності того зерна, що застосовується для виробництва етанолу. Високий вміст білкових речовин, жиру, клітчатки, незамінних амінокислот і цілого комплексу вітамінів обумовлює цінність зернової барди для одержання кормових добавок. Натуральна барда не придатна для зберігання з причини її скорого закисання, а також значних витрат на транспортування її до місць споживання. Утилізація барди, особливо в літній період, є серйозною екологічною і економічною проблемою, тому актуальною є задача розробки технологій переробки та утилізації відходів спиртового виробництва, з можливим використанням утворених, в результаті переробки, осадів як цінних харчових добавок, агродобавок чи будівельних добавок.

**Огляд інформації за темою досліджень.** Свіжа зернова барда представляє собою водну суспензію з невеликою кількістю розчинених і зважених сухих речовин: в ній міститься 6–8% сухих речовин, з яких 3–4% складають розчинені речовини, а решта – нерозчинна зав'язь. В процесі одержання етанолу в барді залишаються майже всі, за виключенням крохмалю і цукрів, поживні речовини, тому барда представляє собою цінний кормовий продукт [1].

В світовій практиці застосовується, як правило, технологія упарювання барди на випарних станціях. Однак вартість випарних станцій і відповідно всього обладнання для утилізації, досить висока (більше 3 млн Євро). Процес випарування потребує значних енергетичних витрат, а також не повністю вирішує екологічні проблеми. Все це негативно відображається на собівартості готового продукту – сухої барди.

Зниження собівартості можна досягнути заміною випарювання, технологією аеробної мікробіологічної переробки барди з одержанням концентрованих кормових дріжджів. Кормові дріжджі – це високоефективна білкова добавка до кормів з вмістом білка 45 – 46%. Але діючі підприємства, що застосовують дану технологію, мають проблему неефективного обладнання, яке потребує значних енергетичних витрат.

Найбільш відома технологія переробки барди на біогаз заснована на анаеробному бродінні, при якій барда подається в спеціальні ємкості разом з анаеробними бактеріями, які переробляють поживні речовини барди на біогаз. Біогаз може утилізуватися в котельнях, а утворений осад – як добриво.

Перевагою даного методу переробки є відносно низькі експлуатаційні витрати. Однак, недоліком є необхідність використання метантенків великих об'ємів, що потребує значних земельних ділянок, тому що процес переробки барди анаеробними бактеріями дуже повільний. Другим недоліком методу є довгий період виходу на режим – до 6 місяців, тому схеми з одержанням біогазу в метантенках не знайшли широкого застосування.

Традиційна технологія переробки післяспиртової барди, а також більшості стічних вод (СВ) включає стадію коагуляції зважених речовин за допомогою поширених коагулянтів – розчинів солей  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  або їх сумішей [2]. Відомо, що хімічне коагулювання знижує ХСК на 70–80%, але це тільки одна із стадій комплексної переробки відходів спиртового виробництва.

Таким чином, основною проблемою для підприємств, плануючих будівництво ліній з переробки барди є вибір оптимального технологічного процесу.

**Мета досліджень** полягає у розробці технологій переробки рідких відходів післяспиртового виробництва, з можливістю використання утвореного, в результаті оброблення, осаду, як цінного добрива та комплексних добавок

**Матеріали і методи досліджень.** Для дослідження використовувалась післяспиртова барда, складу: ХСК – 62 000 мгО<sub>2</sub>/л, БСК (біохімічне споживання кисню) 35 796 мгО<sub>2</sub>/л, рН 5,5–7, Eh 50 мВ, Cl<sup>-</sup> – 744 мг/л, зачислі речовини – 3600 мг/л, Ca<sup>2+</sup> – 1400 мг/л,  $SO_4^{2-}$  – 1600 мг/л. Для дослідження окисно-відновних параметрів застосований потенціометричний метод аналізу. Для визначення значень ХСК та БСК, Хлоридів, Кальцію, Сульфатів досліджуваних розчинів, застосовувались титриметричні методи аналізу.

**Результати дослідження.** На першому етапі проведені серії дослідів з "пробного" коагулювання. Дослідження показали, що обробка досліджуваного розчину розчином коагулянту  $FeCl_3$  (100-500 мг/л) в інтервалі значень рН 5,5-10, а також розчином коагулянту  $Al_2(SO_4)_3$  в інтервалі значень рН 5,5-7 з подальшим додаванням флокулянту, не забезпечує очищення. Таким чином, стічні води меласної барди при даних концентраціях забруднень не рекомендується для очищення коагуляцією.

В подальших дослідженнях для зниження концентрації розчинених забруднень застосовували метод хімічного окиснення із застосуванням реагентів, з вмістом "активного Хлору". Так, обробка досліджуваного розчину реагентом-окисником (з витратою до 50 мг/л активного Хлору) з подальшою обробкою коагулянтном - розчином  $FeCl_3$  (з витратою до 300 мг/л) при значенні рН 10 (залишковий Хлор складає 8 мг/л), дозволяє знизити значення ХСК до 42 г/л. Однак, ефект очищення за даною методикою не забезпечує відповідних параметрів оброблюваного розчину для подальшого ефективного очищення біологічними методами.

Наступним кроком в дослідженнях було розведення після спиртової барди водопровідною водою у співвідношеннях: 1:0,5, 1:1, 1:5. Для регулювання значення рН застосовували 10%-ві розчини  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$ .

Результати проведених досліджень показали, що оптимальним співвідношенням для розведення є 1:1. При цьому, оптимальними умовами для оброблення коагулянтами, є: значення рН 10, доза залізовмісного коагулянту – 300 мг/л. Як показали результати досліджень вміст забруднень після очищення відповідало значенню ХСК – 17 мг $O_2$ /л, що задовольняє умови подальших етапів очищення.

Далі, у роботі проведено ряд досліджень комплексної переробки рідких відходів спиртового виробництва. Відповідно, до їх результатів запропоновано декілька технологій переробки.

В основу комплексної технології №1 комплексної переробки рідких відходів спиртового виробництва, покладено утворення завислі нерозчинних і розчинних речовин неорганічного та органічного походження шляхом їх коагуляції під дією глинистого мінералу, водорозчинного поліелектроліту та реагенту для інтенсифікації процесу коагуляції, наступного їх видалення осадженням, доочищення освітленої води, ущільнення осаду для добування кормо продукту. При цьому в якості глинистого мінералу застосовують бентоніт, а в якості реагенту для інтенсифікації процесу коагуляції використовують силікат натрію, для видалення завислі застосовують осадження в поєднанні з флотацією, а перед ущільненням осаду його промивають для видалення глинистого мінералу.

Коагуляцію під дією глини проводять в слабо кислому середовищі при значенні рН 4-6, а при флотації до рідких відходів додають пероксид водню.

Фізико-хімічна особливість процесу очищення запропонованої комплексної технології №1 полягає в наступному. Бентоніт в поєднанні з поліелектролітами забезпечує гарний результат коагуляції при будь

яких значеннях рН [2], тому додавання глинистого мінералу в барду без попереднього підлучення при рН 4-5 забезпечує утворення центрів народження нової фази – твердих часточок завислі речовин органічного та неорганічного походження. При цьому поліелектроліт забезпечує ефект флокуляції, що може бути пов'язане з зменшенням електростатичного та адсорбційно-гідративного факторів стійкості білків. А також формування містків полімеру між окремими частинками твердої фази внаслідок закріплення молекулярних ланцюжків на поверхні різних часточок.

Додавання для інтенсифікації силікату натрію різко посилює флокулюючий ефект. Силікат натрію відноситься до категорії харчових добавок, тому збільшує вміст корисної частини кормо продукту в осаді. Флокулюючий ефект пояснюють [3], тим що силікат впливає на компактність і міцність вторинних коагуляційних структур за рахунок виникнення розгалуження кремнекисневих зв'язків.

Бентоніт, який застосовують для коагуляції, забезпечує здатність частинок завислі до флотації. Видалення завислі флотацією обумовлює менший вміст вологи в осаді та додаткове вилучення нерозчинних та розчинних органічних речовин.

Оскільки коагулююча дія бентоніту непов'язана з утворенням стійких хімічних зв'язків промивання осаду дозволяє вилучити його, наприклад у формі водної суспензії, яку можна застосовувати знов для коагуляції. В результаті чого зменшується загальна витрата реагенту.

Додавання натрію силікату різко посилює флокулюючий ефект, що пояснюється зміцненням вторинних коагуляційних структур за рахунок виникнення розгалужених силіційоксигенових зв'язків [4]. Застосування натрію силікату майже не впливає на кислотність середовища – рН зберігається в діапазоні 4-6, при якому зменшується вміст барвних речовин при коагуляції. Для окиснення органічних речовин застосований гідроген пероксид, який забезпечує повне окиснення при значенні рН 3-5. Однак, цей окисник може частково розкладатися у воді за реакцією:  $H_2O_2 \leftrightarrow H_2O + O$ . Збільшення в системі концентрації кисню гальмує процес розкладання гідроген пероксиду, тому застосування повітря при флотації сприяє більш повному використанню  $H_2O_2$  для окиснення органічних речовин.

Структурно-аналітична схема описаної комплексної технології №1, представлена на рис.1, та функціонує наступним чином. Спиртова барда подається з усереднювача на центрифугу. Після центрифугування барду подають на обробку у флотатор-відстійник, куди додають реагенти, із розрахунку: бентоніт - 4 кг/м<sup>3</sup>, поліелектроліт – 0,2 кг/м<sup>3</sup>, 30% розчин гідроген пероксиду – 50 л/м<sup>3</sup>. Після 20-ти хвилинної обробки додають натрію силікат, який посилює флокулюючий ефект. Осад, що утворюється, після центрифугування йде на висушування. Одержаний осад після фізико-хімічного очищення промивають перед ущільненням для видалення бентоніту, таким чином витрата глинистого матеріалу зменшується на 30-50%



**Рисунок 1.** – Структурно-аналітична схема комплексної технології №1 переробки рідких відходів спиртового виробництва

Перевагами запропонованої технології є те, що в порівнянні з традиційною технологією збільшується вміст корисної частини кормопродукту в осаді, тому що всі реагенти відносяться до харчових добавок. А за рахунок промивання бентоніту витрата глинистого матеріалу зменшується на 30-50%. Крім того, після запропонованого фізико-хімічного очищення оброблюваний розчин підлягає доочищенню біологічними методами.

Поряд з цим, запропонована технологія має недоліки, а саме те, що використання бентоніту у технології вигідне за умови близького знаходження родовища глинистого матеріалу, крім того відмивання бентоніту (з метою зменшення його витрати) потребує значних енергетичних та водних витрат, а його захоронення великих земельних ділянок.

Тому далі, у роботі проведенні дослідження, з метою визначення ефективного коагулянту. Відповідно до проведених досліджень, запропоновано комплексну технологію №2.

**Таблиця 1.** – Склад осаду після обробки

№ з/п	Компонент осаду	кг на 1м <sup>3</sup> барди		Характеристика
		Спосіб, що пропонується	Традиційна технологія [5]	
1	Бентонітова глина	4	6	Харчова добавка
2	Натрію силікат	1	-	Харчова добавка
3	Поліелектроліт	0,02	0,006	Нехарчова добавка
4	Вапно	-	0,3	Нехарчова добавка
5	Протеїн, жири, клітчатка, вітаміни, мікроелементи, що вилучаються з барди	8	8	Цінна складова частина кормових добавок

В результаті переробки утворюється освітлена рідина, склад якої наведений в таблиці 2.

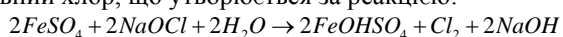
**Таблиця 2.** – Склад барди після обробки

№ з/п	Компоненти	Спосіб, що пропонується, мг/л	Традиційна технологія [5], мг/л
1	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	800	1000
2	Ca <sup>2+</sup>	700	1100
3	Cl <sup>-</sup>	518	647
4	ХСК	8500	12800
5	БСК	2700	3500

В основу комплексної технології №2 переробки рідких відходів спиртового виробництва покладено наступні етапи: попередня підготовка розчину методом центрифугування, для укрупнення і відділення основного колоїду від суміші та фільтрування; вилучення масел та інших органічних сполук шляхом утворення колоїду органічно-сульфатних комплексів заліза (III) та їх співосадження сульфатом кальцію при значенні рН 7,2; вилучення залишкових концентрацій органічних сполук заліза II та III додаванням гашеного вапна до значення рН 8,9-9,5; біологічне очищення.

Фізико-хімічна особливість процесу очищення запропонованої комплексної технології №2 полягає в використанні в якості коагулянту та окислювача спецрегенту, який попередньо готується у рохрахунку на 50 л води 5,5 кг FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O та 3,5 кг NaClO.

Активний хлор, що утворюється за реакцією:



окислює органічні речовини барди.

Структурно-аналітична схема описаної комплексної технології №2, представлена на рис.2, та функціонує наступним чином.

На першому етапі барду направляють на центрифугування для укрупнення і відділення основної зависі. Після фільтрування одержуємо вологий осад (28% від об'єму), який можна направляти на корм тваринам чи застосовувати, як органічне добриво. На другому етапі вилучаються органічні речовини. Для цього на 1м<sup>3</sup> барди додавався попередньо одержаний спецрегент. Після перемішування протягом 20-ти хвилин додається 6 кг вапняного молока до значення рН 7,2, при цьому співосаджуються сульфатно-органічні комплекси Fe<sup>3+</sup>. Після відстоювання і фільтрування осад (8% за об'ємом), що містить кальцію сульфат, можна утилізувати як органічне добриво, особливо на кислі ґрунти.

На третьому етапі до фільтрату додається вапно до значення рН 8,9-9,5 до повного осадження ферум (III) гідроксиду, далі розчин барботується повітрям до зниження рН до 8 за рахунок утворення гідроген карбонатів, після чого прозорий розчин йде на біологічне доочищення.



**Рисунок 2.** – Структурно-аналітична схема комплексної технології №2 переробки рідких відходів спиртового виробництва

Перевагою даного методу очищення є можливість використання осаду як кормопродукту так і як органічного добрива особливо на кислі ґрунти. У порівнянні з попередньою технологією, отримуємо меншу кількість осаду, а також зменшення технологічного обладнання, за рахунок відсутності процесів промивання бентоніту. Зменшення собівартості очищення спиртової барди порівняно з традиційною технологією на 40%. Можливість доочищення біологічними методами.

Крім запропонованих технологій, у роботі також проведено дослідження на предмет можливості вико-

ристання барди, після попередньої підготовки, як комплексних добавок в бетонну суміш. Відповідно до попередніх досліджень, запропоновано наступні рекомендації стосовно переробки барди, що містить лігносульфонати, з метою використання як комплексної добавки в бетонну суміш.

Добавку одержували перемішуванням 3,7 -10, 9 мас.ч. пластифікатора (упареної зернової барди) з 1 мас. ч. формальдегіду. Для зниження рН суміші до значення рН 1 пропонується застосовувати відпрацьовані травильні розчини, які утворюються при травленні сталевих поверхонь розчинами кислот ( $HCl, H_2SO_4$ ) і мають рН менше 1 [4]. Після перемішування протягом 20-40 хвилин і нейтралізації вапном відділяють осад і витримують одержану добавку 2-3 години при вентиляції для видалення запаху. Добавку змішують з розрахованою кількістю води і дозують у бетонну суміш, при цьому знижується газонепроникність і зростає водонепроникність бетону.

**Висновки.** Запропоновані технологічні схеми для переробки післяспиртової барди з утворенням кормової добавки та органічного добрива для кислих ґрунтів. Експериментально доведені технологічні регламенти кожної стадії наведених схем. Також запропонований спосіб переробки барди на пластифікатор для виробництва водо- та газонепроникного бетону. Така бетонна суміш може знайти застосування при будівництві газгольдерів, резервуарів і блоків електростанцій.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Породько П., Осипенко О., Таран В, Породько В. Ефективне використання відходу спиртового виробництва: Харчова і переробна промисловість, 2004. №1. С. 26-31.
2. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. Москва: Наука, 1977. 356 с.
3. Способ приготовления комплексной добавки для цементно-бетонной смеси. Авторское свидетельство № 1146972 от 22.11.84 г. Заявка № 3582722 от 20.04 1983 г.
4. Yatskov M, Korchyk N, Prorok O. Development of technology for recycling the liquid iron-containing wastes of steel surface etching. Восточно-европейский журнал передових технологій, 2017. №2/6 (86). Р. 70-78.
5. Спосіб очищення рідких відходів спиртового виробництва (барди). Патент № 87191 С123/10(2007/1), опубл. 2009 р.

#### REFERENCES

1. Porodko P., Osipenk A., Taran V., Porodko V. Effective use of the departure of the alcohol production: Food and processing industry-2004, № 1. P. 26-31.
2. Babenkov E. D. Cleaning water coagulates. Moscow: Science, 1977. 356 p.
3. Preparation method of complex supplements for mix of concrete. Patent № 1146972 here 22.11.84 g. Application No. 3582722 OT 20.04 1983 g.
4. Yatskov, Korchyk N, O Prorok. Development of technology for recycling the liquid iron-containing wastes of steel surface etching. East-European Journal of advanced technologies. 2017, №2/6 (86). P. 70-78.
5. Method of cleaning liquid waste alcohol production (bards). Patent No. 87191 S123/10 (2007/1), et al., 2009.

#### Development of technological schemes for the processing of liquid waste of alcohol production

**N. M. Korchyk, N. M. Bydenkova, S. V. Kyrylyuk**

**Abstract.** The proposed two schemes for the processing of recycling bards with the formation of the dietary supplements and organic fertilizers for acidic soils. Experimentally proven technological regulations for each stage of these schemes. The proposed method of processing of bards on plasticizer for the production of water and gas - impermeable of concrete. Such concrete mix can find application in the construction of gas-holders, tanks and units of power stations

**Keywords:** coagulation, oxidation, bards, plasticizer, feed and organic fertilizers, recycling, biological purification.