

СУЧАСНІ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ Й УТИЛІЗАЦІЇ ЗЕРНОВОЇ ПІСЛЯСПИРТОВОЇ БАРДИ

Н.Б. Голуб, М.В. Потапова*

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

*Corresponding author: maryana.potapova2@gmail.com

Received 11 March 2018; Accepted 12 May 2018

У всьому світі спиртова промисловість зіштовхнулася із проблемою накопичення відходу виробництва спирту – післяспиртової барди. За рахунок високих показників хімічного та біохімічного споживання кисню, завислих речовин, специфічного кольору та запаху, низького значення рН очищення таких відходів на полях фільтрації чи їх скид у водойми неможливі. Метою нашої роботи є: (1) проведення аналізу існуючих методів переробки зернової післяспиртової барди; (2) окреслення завдань, які необхідно вирішити для її ефективної утилізації; (3) визначення найбільш перспективних та ефективних методів переробки зернової післяспиртової барди. Встановлено, що існуючими методами її переробки є біологічні, фізико-хімічні, а також використання в сільському господарстві як нативної барди, так і продуктів її переробки. До найпростіших методів утилізації зернової післяспиртової барди належить її використання для годування великої рогатої худоби або фертигація, оскільки в барді міститься широкий спектр мінеральних і поживних речовин. Унаслідок утворення великих об'ємів цих відходів та їх швидкого закисання ці методи неефективні. На сьогодні використовуються методи отримання комбікормів з післяспиртової барди її випарюванням, висушуванням та гранулюванням твердої фракції барди. Оскільки барда має високу вологість, одержання з неї комбікормів є нерентабельним. Аеробне очищення післяспиртової барди виправдовує себе лише за використання розділення твердої та рідкої фракцій, при подальшій переробці рідкої фракції. Також способом підвищення ефективності аеробного очищення є використання комплексу мезофільних і термофільних аеробних бактерій, що ускладнює процес її утилізації. На теперішній час досліджуються методи анаеробної переробки післяспиртової барди з одержанням біогазу. Проблемою є низьке значення рН, що інгібує процес метаногенезу. Тому дослідження в напрямі стабілізації рН і технології проведення процесу ферментації є актуальною задачею для переробки барди. За рахунок утворення енергоносія та перетворення відходу на високоякісне добриво (продукти анаеробного зброджування) цей метод є ефективним та економічно вигідним.

Ключові слова: післяспиртова барда; утилізація; переробка; фертигація; сушка; аеробне зброджування; кормові дріжджі; анаеробне зброджування; біогаз.

Вступ

Найбільшими виробниками етанолу в світі є США та Бразилія (перше та друге місця відповідно), Європа, Китай і Канада [1]. З розвитком спиртової промисловості, що спричинений широким застосуванням спирту як біопалива, виникла проблема утилізації відходів [1].

Найгостріше проблема стоїть з утилізацією основного відходу виробництва – післяспиртової барди (ПСБ), яка в натуральному вигляді не має попиту на ринку, оскільки не підлягає довготривалому зберіганню (розвиток гнилісних процесів), а також потребує значних витрат на доставку споживачу.

В Україні спиртові заводи, що входять до структури державного підприємства “Укрспирт”, на відміну від світових лідерів, з 2012 по 2015 рр. зменшили виробництво етилового спирту зі 182

до 110 тис. м³. Навіть за умови такого виробництва утворюються великі об'єми післяспиртової барди – 1,3–1,7 млн м³ [2, 3].

Попит на барду має сезонний характер, оскільки в сирому вигляді її використовують переважно як корм для свійської худоби, а в літній період року природної їжі для копитних тварин вистачає, тому барда накопичується в спеціальних сховищах і на полях фільтрації, що спричиняє забруднення атмосферного повітря та ґрунтів. Ще одним мінусом використання зернової сирої барди як корму для тварин є високі витрати на транспортування у результаті високого вмісту води (90–95 %) і великих відстаней між фермами та спиртовими заводами [4].

За рахунок великого виходу барди – 12–15 дм³ на 1 дм³ спирту – та високих показників забруднень (біохімічне споживання кисню – БСК 35–60 г/дм³, хімічне споживання кисню – ХСК

60–120 г/дм³) без ефективного та коректного очищення скид ПСБ має значний негативний вплив на навколишнє середовище [5].

На початку ХХ ст. основним методом утилізації барди було очищення її на полях фільтрації, що суттєво погіршувало стан повітря внаслідок виділення неприємних запахів та утворення великої кількості СО₂, що на пряму пов'язано з проблемою парникового ефекту [6–8].

Технологія отримання етанолу типова, тому сировиною для виробництва харчового, технічного та паливного етанолу слугують різноманітні рослинні матеріали. Найбільш широко використовують крохмалевмісну сировину – зерно (жито, пшениця, кукурудза, ячмінь, овес, просо) та картоплю, також використовуються цукровмісні матеріали – меляса, дефектний цукровий буряк. Залежно від сировини характеристики та склад барди різняться [9].

Для зернової барди, крім високих концентрацій органічних забруднень, характерний специфічний запах, що свідчить про наявність сірковмісних сполук (індол, скатол). Також вона містить у своєму складі мінеральні речовини – фосфати, нітрати, сульфати, Са, К – і сполуки, що мають токсичну дію на різні мікроорганізми, деякі з них є ксенобіотиками [10, 11]. У барді було виявлено важкі метали, такі як Cr, Cu, Ni, Zn, що теж мають негативний вплив на навколишнє середовище [12, 13].

Зважаючи на сказане вище, на сьогодні актуальною проблемою є пошук раціональних технологій переробки барди.

Метою нашої роботи є:

- 1) проведення аналізу існуючих методів переробки зернової післяспиртової барди;
- 2) окреслення завдань, які необхідно вирішити для її ефективного утилізації;
- 3) визначення найбільш перспективних та ефективних методів переробки зернової післяспиртової барди.

Переробка й утилізація барди

Як зазначалося вище, вихід зернової барди становить 1200–1500 % від обсягу виробленого спирту. Її характеристики залежно від виду зернової культури наведено в табл. 1.

Такий склад післяспиртової барди дає змогу використовувати її в сільському господарстві для поливу (додаючи до чистої води), як корм для тварин, для отримання протеїну [14, 15].

На цей час відомі такі методи утилізації зернової барди, як добрива (фертигація) та корми для сільськогосподарських тварин і риб.

Переробку зернової ПСБ здійснюють такими способами:

- виробництво корисних у сільському господарстві продуктів: кормові дріжджі, біогумус, лаккази;
- фізико-хімічні: ультрафільтрація, зворотний осмос, отримання сухої барди за використання випарних станцій [16];
- біологічні методи: аеробне, анаеробне збродування.

Показано [15], що ПСБ за рахунок широкого спектра мінеральних і поживних речовин може бути використана як рідке добриво – фертигація. В дослідженні [17] було встановлено, що за концентрації сирової барди в розчині 33 % спостерігається найвищий приріст врожаю баштану. Для зернових сільськогосподарських культур концентрація барди для досягнення максимального виходу врожаю має бути нижчою – 20–30 % [17]. З ростом концентрації барди спостерігалась її токсична дія на рослини.

У низці досліджень використовувалась уже зброжена барда для поливу [18–20]. Показник БСК зброженої барди становить 500 мг/дм³, але під час її використання на полях спостерігається виділення неприємного запаху. Тому рекомендується розбавляти її в 5 разів [20]. Тут виникає проблема дозування ПСБ для поливу.

Сира барда має широкий спектр вітамінів: А, D, Е, вітаміни групи В, фолієва кислота (В₉), біотин (Н), каротиноїди; амінокислоти: лизин, метіонін, цистин, триптофан; макроелементи: кальцій, фосфор, азот; мікроелементи: залізо, цинк, манган, мідь; характеризується високою кормовою цінністю, тому її можна використовувати як корм для тварин у необробленому вигляді [14]. Але через її схильність до швидкого прокисання та утворення плісняви згодувати худобі її потрібно одразу після утворення [20]. Також унаслідок низького вмісту сухих речовин (5–10 %) ефективність використання ПСБ у сільському господарстві є невисокою. Тому для підвищення її кормової цінності використовують такі технологічні прийоми: підвищення концентрації сухих речовин у барді – приготування суслу з вмістом 19,0–20,0 % СР і повернення фільтрату барди на стадію приготування замісу. Але багаторазове використання фільтрату барди на стадії приготування замісів знижувало рН субстрату, в результаті чого відбувалась інактивація ферментів, що своєю чергою призводило до зниження виходу спирту та погіршення його якості [21, 22].

Барду можна використовувати як живильне середовище для вирощування кормових дріжджів.

Таблиця 1: Склад післяспиртової зернової барди (сирої) [9, 14]

Барда	pH	ХСК*, г O ₂ /дм ³	БСК**, г O ₂ /дм ³	Nзаг, г/дм ³	Pзаг, г/дм ³	Са, % від СР***	Лізин, % від СР	Цистин, % від СР	Метіонін, % від СР
Кукурудзяна	3,3–4	59	43	5,46	2,28	0,17	0,71	0,20	0,28
Ячмінна	3,7–4,1	97	83	6,00	8,00	0,24	0,49	0,15	0,26
Пшенична	4,6	50	26	1,50	1,70	0,18	0,83	0,33	0,43

*хімічне споживання кисню; **біохімічне споживання кисню; ***суха речовина.

Субстратом для дріжджів роду *Candida* та інших може бути як сира барда, так і її фільтрат [24]. Але оскільки такі виробництва не утилізують всієї барди, що утворюється в процесі одержання спирту [25], а під час культивування дріжджів утворюється культуральна рідина, яка теж потребує очищення, то проблема утилізації висококонцентрованих стічних вод не вирішується [20, 26].

Під час дослідження утилізації ПСБ з отриманням лаккази (ферменту, що застосовується в біотехнології, харчовій та пивоварній промисловості) встановлено, що за такої технології використовується малий об'єм цього відходу, і це також не вирішує екологічної проблеми спиртового виробництва. Більше того, оскільки для отримання лаккази ПСБ є лише харчовою добавкою до основного субстрату, то вона має бути попередньо анаеробно зброджена [27].

Для вермикомпостування зернової барди використовується лише її тверда фаза. Щоб підвищити якість компосту, до щільного осаду барди додають органічні добавки: гній, подрібнені залишки рослин [28].

Найпоширенішою технологією отримання сухої барди є схеми з випарними станціями та сушкою, в результаті утворюється високобілковий комбікорм, який отримують випарюванням, висушуванням та гранулюванням твердої фракції барди (DDGS – Dried Distillers Grains with Solubles) [24, 29]. Ці схеми характеризуються дороговиною та високими енерговитратами.

Перспективні результати отримані за переробки барди з допомогою ультрафільтрації та зворотного осмосу. Рідка фракція може використовуватися як замітник технологічної води в процесі виробництва етанолу, тверда – як корм у необробленій або сушеній формі. Головними недоліками цих методів є: високі інвестиційні та експлуатаційні витрати (наприклад, швидке забруднення мембран, що тягне за собою значні й постійні витрати на їх заміну), низька продуктивність, додаткові витрати енергії на підсушування твердої фракції – кеку [20, 30].

Біологічні методи переробки зернової ПСБ. Біологічні методи переробки зернової ПСБ наведено на рисунку.

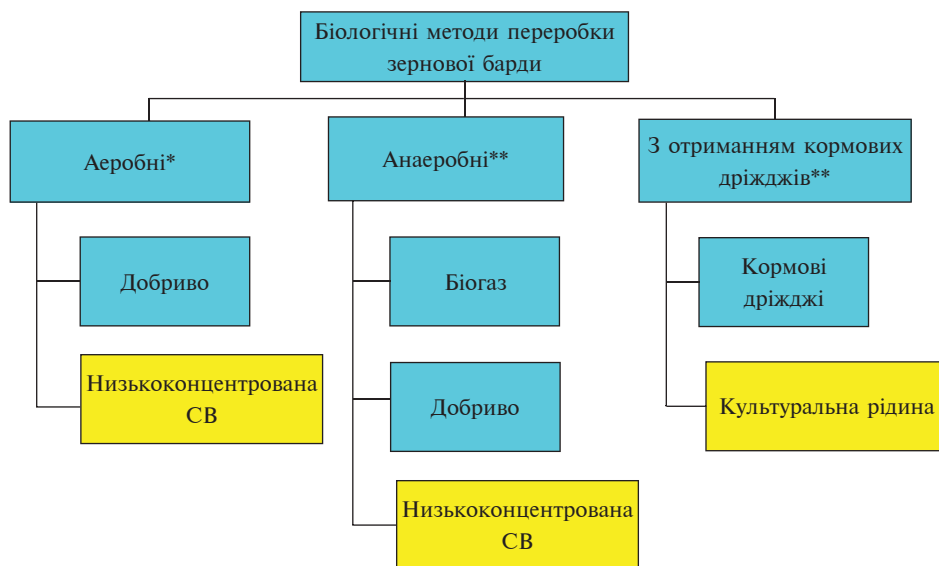


Рисунок: Біологічні методи переробки зернової ПСБ: ■ – відходи, що потребують переробки; ■ – продукти, що можуть бути використані в агропромисловому секторі, СВ – стічна вода, * – фугат барди, ** – як фугат, так і сира барда

Було досліджено низку анаеробних і аеробних процесів для очищення висококонцентрованих стоків, що являє собою зернова барда спиртових заводів. Оскільки типовим є співвідношення ХСК/БСК = 1,8–1,9, то це свідчить про придатність післяспиртової барди до біологічного очищення [16].

Аеробні технології. Аеробна технологія переробки барди вперше згадується в 1965 р. Р. Смітом [31]. Як субстрат використовували рідку фракцію кукурудзяної барди з рН 3,8–4,5. Як інокулянт використовували посівний матеріал з ґрунту після інкубування його з бардою протягом одного тижня на зворотному шейкері за кімнатної температури та значення рН 7,2. Досліджували вплив концентрації інокулянту та значення рН на зниження хімічного споживання кисню (ХСК) та завислих речовин (ЗР). Оптимальним виявилось співвідношення інокулянт:субстрат = 1:9, значення рН – 7,1–7,8, за яких відбувалося зниження ХСК на 60,7 %, ЗР – на 45,0 % (за вихідних концентрацій 57,6 г O_2 /дм³, 39 г/дм³ відповідно). У дослідженні процесу зниження ХСК і ЗР у проточному режимі аеробного очищення було виявлено, що на виході реактора ці показники залишаються досить високими. Також було досліджено можливість очищення барди на аеробному фільтрі, але такий метод є непридатним для розробки технології, оскільки вже на 5-ту добу відбувається обростання загрузки реактора через значний приріст біомаси. Зниження ХСК – 50 % [31].

У дослідженнях [31, 32] рекомендовано здійснювати аеробне зброджування рідкої фракції барди після відділення твердої фракції. Це спричинено високими значеннями забруднень (ХСК, ЗР) сирової барди.

У дослідженні [33] проводили аеробне зброджування пшеничної барди – як її фільтрату, так і сирової – з використанням мезо- і термофільних бактерій роду *Vacillus*. Зброджування здійснювали за постійного рН 6,5 і температури 45 °С. В обох випадках рН корегували додаванням розчинів H_2SO_4 і $NaOH$ у концентрації 2 моль/дм³. Результати показали, що за використання цих бактерій відділення твердої фракції барди є зайвим, оскільки це мало незначний вплив на зниження ХСК – ступінь видалення ХСК становив 88,25 % для сирової барди і 92,85 % для фільтрату.

Отже, в процесі досліджень було встановлено, що для таких висококонцентрованих відходів, як післяспиртова зернова барда, аеробне очищення без розділення фаз ефективніше у разі вико-

ристання комплексу мезофільних і термофільних аеробних бактерій. Але за таких умов виникає проблема контролю температури, що коливається в широких межах протягом усього процесу і потребує додаткових енергетичних витрат [34, 35].

Аеробне очищення відходів з високим вмістом органічної речовини, таких як післяспиртова барда, спричиняє такі процеси:

- спухання активного мулу;
- нездатність системи до зниження високого БСК або ХСК, що потребує високовартісних комплексних рішень;
- високий рівень приросту біомаси;
- висока експлуатаційна та енергетична вартість [36].

У разі аеробної біодеградації органічних речовин післяспиртової барди відсутнє утворення біогазу – джерела електричної та теплової енергії, що є важливим фактором підвищення енергоефективності процесу [37, 37].

Крім того, співвідношення БСК:N:P = 100:2,4:0,3 свідчить про те, що анаеробні методи очищення, особливо на перших стадіях, будуть більш ефективними, ніж аеробні [39].

Аналіз світового досвіду свідчить, що зернова післяспиртова барда має найбільші перспективи як сировина для отримання білоквмісної кормової добавки та біогазу. Обидва продукти користуються попитом на ринку і здатні забезпечити рентабельність мікробіологічної переробки післяспиртової барди [30].

Анаеробні технології. Єдиним варіантом очищення сирової післяспиртової барди до 1980-х рр. було очищення на полях фільтрації. На цей час у багатьох країнах світу майже всі виробники спиртової галузі здійснюють переробку зернової післяспиртової барди з використанням анаеробного зброджування (в основному її фільтрату) – метаногенезу з отриманням енергоносія – метану [9, 40–42].

Анаеробний метод переробки післяспиртової барди є загальноприйнятою практикою і здійснюється в різних за конструкцією реакторах: біореактор з іммобілізованою плівкою, UASB-реактор, реактор із псевдозрідженим шаром (AFB-реактор), анаеробний реактор періодичної дії; також використовуються різні анаеробні системи: одно- та двофазова анаеробна очистка, ставковий спосіб фільтрації, звичайні анаеробні системи (анаеробний реактор із безперервним перемішуванням – метантенк) [43–48].

У ході вивчення анаеробного зброджування нативної барди було встановлено, що до її складу входять речовини, які не піддаються розкладу

в процесі обробки анаеробним мулом (наприклад, феноли) і можуть бути причиною низького виходу метану та дестабілізації процесу, тому необхідно проводити попередню обробку барди. Для видалення стійких сполук із промислових стічних вод використовують фотоокиснення, хімічну коагуляцію, осадження, фільтрацію, знезараження, адсорбцію, попередню ферментацію тощо [49, 50].

У [49] методом попередньої обробки барди було озонування, в процесі якого сполуки, що важко піддаються розкладу, перетворюються на більш прості молекули з нижчою молекулярною масою, які легко використовуються як поживні речовини анаеробними популяціями [49, 51, 52]. Визначено, що вихід метану із сирої барди становить 0,25 дм³ СН₄/г ХСК, а з попередньо озонованої – 0,284 дм³ СН₄/г ХСК [49]. Основними недоліками цього методу є необхідність використання складного і дорогавартісного обладнання та потреба в додаткових витратах енергії.

У табл. 2 наведено вихід метану залежно від параметрів ферментації ПСБ.

У дослідженні складу післяспиртової барди показано, що суха речовина барди на 50–56 % представлена ЗР, що містять переважно протеїн і клітковину, які уповільнюють процес анаеробного розкладу [53]. Прискорити розклад можливо преацидифікуванням, що являє собою витримання барди протягом декількох діб для забезпечення спонтанного розвитку кислотогенних мікроорганізмів [30].

Подальше зброджування в дослідженні [56] проводили після розділення твердої та рідкої фаз барди: фугат зброджували в анаеробних умовах у проточному UASB-реакторі за температури 50 °С, значення рН становило 6,5–7,2 (вихід біогазу після 4,5 місяців експлуатації лабораторної установки 9 м³/м³ фугату, вміст СН₄ у біогазі – 59 %, після 6 місяців – 14,6 м³/м³ фугату, вміст СН₄ у біогазі – 65 %), кек висушували на роторно-дисковій сушарці з отриманням кормового продукту [56].

Суттєвими недоліками цього методу є: громіздкість технологічної схеми, складність експлуатації, необхідність доочистки зброженого фугату, великі додаткові енерго-, тепло- та ресурсовитрати на фракційне розділення барди й отримання сухого кормового продукту.

У дослідженні [40] зброджування зернової післяспиртової барди проводили в мезофільному режимі. Для нейтралізації рН нативної барди використовували частину зброженої. Оскільки зброжена барда характеризується дефіцитом фосфору, то для підвищення ефективності анаеробного процесу в середовище вводили необхідну кількість суперфосфату. Було отримано такі результати: видалення ХСК за початкового значення 94–112 г О₂/дм³ на анаеробному етапі переробки барди – 52,13–53,95 %, БСК – 69,36–71,37 %, летких жирних кислот – 3,5–5,0 %. Склад отриманого біогазу: 47,0–48,1 % СО₂, 1,9–2,0 Н₂С, 50,0–51,0 % СН₄. У зброженій барді виявили високу концентрацію сульфідів, тобто має місце конверсія сульфатів у сульфідів в процесі зброджування, що свідчить про високу активність сульфатредуючих бактерій, які знижують активність метаногенів, результатом чого є низький вміст метану в біогазі.

Ще одним способом утилізації зернової післяспиртової барди є її зброджування з відпрацьованим активним мулом (АМ) біологічної станції очистки стічної води спиртзаводу [57]. Було визначено, що оптимальне співвідношення барда:АМ – 15:85 % за об'ємом. У дослідженні [55] використовували барду з анаеробним АМ із очисних споруд міста. Процес проводили за температури 48 °С, рН 7 підтримували додаванням NaHCO₃. Вихід біогазу становив 10,84 м³/м³ барди.

Для обох випадків характерна проблема підтримання оптимальних значень рН і температури, що значно впливає на швидкість перебігу процесу та рівень виходу біогазу.

Останні публікації показують, що одним із перспективних методів анаеробного зброджування

Таблиця 2: Вихід біогазу залежності від умов анаеробного зброджування та виду барди [53–55]

Вид барди	Тип реактора	ХСК _{вих} , г О ₂ /дм ³	ЧГУ***, діб	Навантаження за ХСК, г ХСК/дм ³ за добу	t, °С	Ефективність видалення ХСК, %	Вихід біогазу, дм ³ /г ХСК	Посилання
Кукурудзяна*	CRST	50,8	30	9,05	33±2	83	0,26	[53]
Ячмінна**	UFB	21,4	0,18	115	54±1	78	0,27	[54]
Пшенична*	CRST	91	9,25	11,6	44±1	90	0,23	[55]

*сира барда; **фільтрат; ***час гідралічного утримання.

барди є її зброджування з відходами тваринницьких комплексів і птахоферм [58–61]. Так, у роботі [58] коров'ячий гній використовували як посівний матеріал. Процес проводили за температури 35 °С, рН субстрату підтримували на рівні 6,8–7,4 поступовим додаванням розчину CaCO₃ перед загрузкою до реактора, співвідношення БСК:N:P підтримували на рівні 100:2,5:0,5 додаванням діамонію фосфату та сечовини, що є ефективним для анаеробного зброджування. Максимальне спостережуване видалення БСК становило 93 %.

У дослідженні [62] проводили сумісне зброджування барди та коров'ячого гною. Температура процесу – 35 °С, рН підтримували на рівні 7,02–7,04, співвідношення гній:барда – 7:1. Максимальне видалення ХСК – 79,72 % – спостерігали на 30-й день, максимальний вихід біогазу спостерігали на 88-й день.

У процесах коферментації з коров'ячим гноем відбувається більш повна переробка ПСБ, ніж під час анаеробного зброджування сирі барди чи барди, інокульованої активним мулом очисних споруд у реакторі постійного перемішування. Але тут також існує проблема закисання субстрату на початкових стадіях процесу, низький вихід біогазу та низький вміст у ньому метану через невідповідність співвідношення C:N = 30:1. Також використовуються неорганічні сполуки для підтримання значення рН, що призводить до забруднення води неорганічними речовинами.

Нами пропонується [63] сумісне зброджування барди з пташиним послідом. За рахунок того, що птахи погано засвоюють енергію рослинних кормів і більша її частина переходить у послід, останній є перспективним субстратом для використання як відновлюваного джерела енергії у виробництві біогазу, тобто під час анаеробного зброджування [64, 65].

Послід має значення рН більше 6,5, тому може бути використаний як косубстрат, який не тільки нейтралізує кислоту в реакторі, а й дає необхідні елементи живлення для розвитку асоціації мікроорганізмів. При цьому досягається необхідне співвідношення C:N (30:1).

Процес поводи́ли в мезофільному режимі – $t = 40 \pm 2$ °С. За рахунок введення посліду рівень рН у середовищі реактора становив $7 \pm 0,5$. Розведення косубстратів до вологості 90 % проводили виробничою стічною водою. Встановлено, що найпродуктивнішим для одержання біогазу співвідношенням за сухою речовиною стічна вода:ПСБ:послід було 0,2:1:7, вихід біогазу становив 265 см³/г сухої органічної речовини (СОР) із вмістом метану 72 ± 2 % [63].

Виходячи з наведеного вище, можна стверджувати, що актуальними задачами подальших досліджень у цьому напрямі для створення ефективної технології переробки післяспиртової барди є розробка технологічних рішень стабілізації рН без додавання неорганічних речовин, проведення процесу метаногенезу для отримання біогазу з високим виходом метану та підвищення швидкості утилізації ПСБ.

Висновки

На фоні проблем забруднення навколишнього середовища та розвитку безвідходних технологій спиртова промисловість є об'єктом агропромислового комплексу, що утворює великий об'єм відходів. Сьогодні відомі багато методів переробки основного відходу спиртового виробництва – післяспиртової барди, але аналізуючи існуючі технології, можна зробити такі висновки.

За рахунок утворення великого об'єму ПСБ (12–15 дм³ на 1 дм³ спирту) прості методи її утилізації, такі як очищення на полях фільтрації, використання як корму для ВРХ у сирому вигляді, фертигація, не вирішують проблеми в повному обсязі.

Оскільки барда має досить високу вологість (90–95 %), то використання фізико-хімічних методів, а саме сушіння з отриманням сухого корму DDGS, потребує дороговартісного обладнання та великих енерговитрат. Вирощування кормової біомаси дріжджів, методи аеробного й анаеробного зброджування теж мають низку недоліків (утворення культуральної рідини, спухання активного мулу, нездатність системи до зниження високого БСК або ХСК, що потребує високовартісних комплексних рішень тощо).

Вирощування кормової біомаси дріжджів на ПСБ потребує встановлення додаткових споруд для очищення культуральної рідини. Для ефективної утилізації ПСБ методом анаеробного зброджування необхідно проводити її попередню обробку (розділення рідкої та твердої фаз, озонування тощо), забезпечувати введення додаткових речовин для стабілізації рН та елементів живлення, що підвищує вартість процесу.

Показано, що перспективним методом утилізації ПСБ є анаеробне зброджування. Використання коферментації сирі барди з пташиним послідом дає змогу: збалансувати елементи живлення, привести значення рН до необхідних для процесу метаногенезу, досягти потрібного співвідношення C:N. За умов коферментації досягається вихід біогазу 265 см³/г СОР із вмістом метану 72 ± 2 %.

Далі ми плануємо розробку математичної моделі для управління технологічним процесом одержання біогазу з післяспиртової зернової барди залежно від умов середовища та співвідношення ПСБ:послід.

References

- [1] Afdc.energy.gov. Alternative Fuels Data Center: Maps and Data - Global Ethanol Production [Internet]. Afdc.energy.gov; 2012 [updated 2016 March, cited 2018 February 3]. Available from: <https://www.afdc.energy.gov/data/10331>
- [2] "Ukrspirit" in 2014 reduced the production of alcohol by 20% [Internet]. Informational Agency Interfax-Ukraine [updated 2015 Jan 22; cited 2017 Oct 12]. Available from: <http://interfax.com.ua/news/economic/246107.html>
- [3] Ministry of Agrarian Policy and Food of Ukraine [Internet]. Ukrspirit – a tender offer Bleskun S.V.; 2015 Dec [cited 2017 Jun 6]. Available from: <http://minagro.gov.ua/system/files/%D0%91%D0%BB%D0%B5%D1%81%D0%BA%D1%83%D0%BD%20%D0%A1%D0%B5%D1%80%D0%B3%D1%96%D0%B9%20%D0%92%D0%B0%D0%BB%D0%B5%D1%80%D1%96%D0%B9%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87.pdf>
- [4] Kuznetsov IN, Ruchaj NS. Obtaining protein-containing fodder additive for complex processing of distillery spent wash. *Agriculture – Problems and Perspectives*. 2012;18:156-65.
- [5] Moraes B, Zaiat M, Bonomi A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. *Renew Sustain Energy Rev*. 2015;44:888-903. DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.023
- [6] Kumar V, Wati L, Fitz Gibbon F, Nigan P. Bioremediation and decolorization of anaerobically digested distillery spentwash. *Biotech Lett*. 1997;19:311-3.
- [7] Kumar S, Sahay SS, Sinha MK. Bioassay of distillery effluent on Common Guppy, *Lebistes reticulatus* (Peter). *Bull Environ Contam Toxicol*. 1995;54:309-16. DOI: 10.1007/BF00197446
- [8] Galdos M, Cavalett O, Seabra J, Nogueira L, Bonomi A. Trends in global warming and human health impacts related to Brazilian sugarcane ethanol production considering black carbon emissions. *Appl Energy*. 2013;104:576-82. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.11.002
- [9] Wilkie A, Riedesel K, Owens J. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*. 2000;19(2):63-102. DOI: 10.1016/S0961-9534(00)00017-9
- [10] Pandey R, Malhotra S, Tankhiwale A, Pande S, Pathe P, Kaul S. Treatment of biologically treated distillery effluent - A case study. *Int J Environ Studies*. 2003;60(3):263-75. DOI: 10.1080/00207230290024270
- [11] Sharma S, Sharma A, Singh P, Soni P, Sharma S, Sharma P, et al. Impact of distillery soil leachate on haematology of swiss albino mice (*Mus musculus*). *Bull Environ Contam Toxicol*. 2007;79(3):273-7. DOI: 10.1007/s00128-007-9225-4
- [12] Strickland RC, Griffith RL, Beck MJ, Watson JR. Conversion of hardwoods to ethanol: The Tennessee Valley Authority approach. In: *Energy from Biomass and Wastes XI*. Chicago, IL: Institute of Gas Technology; 1988. p. 981-96.
- [13] Eremektar G, Tunay O, Orhon D, Gonenc E. The pollution profile of alcohol distilleries treating beet sugar molasses. *Water Sci Technol*. 1995;32(12):181-8.
- [14] Khyzhnyak MI, Ts'on' NI. Distillery spent wash as a valuable feed additive and organic fertilizer in agriculture. *Fisheries Science of Ukraine*. 2010;2:122-30.
- [15] Hillel D, Hatfield JL, Powlson DS, Rosenzweig C, Scow KM, Singer MJ, et al. *Encyclopedia of soils in the environment* (4 volumes). Amsterdam: Harbound: Elsevier Academic Press; 2005. 2119 p.
- [16] Krzywonos M, Cibis E, Miśkiewicz T, Ryznar-Luty A. Utilization and biodegradation of starch stillage (distillery wastewater). *Electron J Biotechnol*. 2009;12(1):1-9. DOI: 10.2225/vol12-issue1-fulltext-5
- [17] Chidankumar CS, Chandraju S, Nagendraswamy R. Impact of distillery spentwash irrigation on the yields of top vegetables (creepers). *World Appl Sci J*. 2009;6(9):1270-73.
- [18] Ramanand NJ, Dhananjay BS, Sachin DN, Vasimshahi AK, Sanjay BA. Impact of distillery spent wash irrigation on agricultural soil. In: Stake K, Lin GF, Park N, editors. *Advances in Geosciences*. Vol. 23. Hydrological Sciences. Singapore: World Scientific Publishing Company; 2010. P. 341-54.
- [19] Rajesh K, Verma C. Utilization of distillery waste water in fertigation: A beneficial use. *Int J Res Chem Environ*. 2014 Oct;4:1-9.
- [20] Parivesh B, East AN. *Management of distillery wastewater*. Delhi: M/s. Vinayak Press; 2001. 20 p.
- [21] Marinchenko VO, Karputina MV, Icaienko VM. Influence of technological methods on the efficiency of waste application of alcohol production. *Food Industry*. 2003;2:11-2.
- [22] Polygalina GV. *Technochemical control of alcohol and alcoholic beverages production*. Mocsow: Kolos; 1999. 336 p.
- [23] Carioca JOB, Arora HL, Khan AS. Technological and socio-economic aspects of cassava based autonomous minidistilleries in Brazil. *Biomass*. 1981 Oct;1(2):99-114. DOI: 10.1016/0144-4565(81)90019-6
- [24] Androsov AL, Elizarov IA, Tretyakov AA. Industrial technologies of distillery spent wash processing. *Herald TSTU*. 2010;16(4):954-63.

- [25] Rimaryeva L, Lozanskaya T, Khudyakova N. Fodder yeasts on the basis of distillery spent wash. *Compound Feeds*. 2013;7:41-2.
- [26] Sheehan GJ, Greenfield PF. Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Res*. 1980;14:257-77.
- [27] Singh A, Bajar S, Bishnoi N, Singh N. Laccase production by *Aspergillus heteromorphus* using distillery spent wash and lignocellulosic biomass. *J Hazardous Mater*. 2010;176(1-3):1079-82. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.120
- [28] Kuznetsov EV, Shchekoldin YaA. Method for utilization of distillery spent wash for agricultural purposes and a system for its implementation [Internet]. *Freepatent.ru*. 2009 [cited 6 June 2017]. Available from: <http://www.freepatent.ru/patents/2371426>
- [29] Thakur IS. *Industrial biotechnology: Problems and remedies*. New Delhi: IK International Publishing House; 2006. 336 p.
- [30] Kuznetsov IN, Ruchaj NS. Analysis of world experience in the technology of processing distillery spent wash. *Proceedings of the BSTU. Ser. 4. Chemistry and Technology of Organic Substances and Biotechnology*. 2010;1(4):294-301.
- [31] Smith RE, Fargey TR. Studies on the biological stabilization of thin stillage. I. Aerobic fermentation. *Canadian J Microbiol*. 1965;11:561-71. DOI: 10.1139/m65-073
- [32] Bezuneh T. The role of microorganisms in distillery wastewater treatment: A review. *J Bioremed Biodegrad*. 2016;07(06). DOI: 10.4172/2155-6199.1000375.
- [33] Krzywonos M, Cibis E, Ryznar-Luty A, Miśkiewicz T, Borowiak D. Aerobic biodegradation of wheat stillage (distillery wastewater) at an elevated temperature – Effect of solids separation. *Biochem Eng J*. 2010;49(1):1-6. DOI: 10.1016/j.bej.2009.11.003
- [34] Krzywonos M, Cibis E, Miśkiewicz T, Kent C. Effect of temperature on the efficiency of the thermo- and mesophilic aerobic batch biodegradation of high-strength distillery wastewater (potato stillage). *Biores Technol*. 2008;99(16):7816-24. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.063
- [35] Lutosławski K., Ryznar-Luty A., Cibis E, Krzywonos M, Miskiewicz T. Biodegradation of beet molasses vinasse by a mixed culture of micro organisms: Effect of aeration conditions and pH control. *J Environ Sci*. 2011;23(11):1823-30. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60579-7
- [36] Jiménez A, Borja R, Martín A. Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. *Process Biochem*. 2003;38(9):1275-84. DOI: 10.1016/S0032-9592(02)00325-4
- [37] Brik MT, Golubev VN, Chagarovskii AP. *Membrane technology in the food industry*. Kyiv: Urozhaj; 1991. 224 p.
- [38] Gelfand ED. The production of biogas is a promising direction for the utilization of the distillery spent wash. *Manufacture of Alcohol Liqueur & Vodka Products*. 2012; 4:24-25.
- [39] Lata K, Kansal A, Balakrishnan M, Rajeshwari K, Kishore V. Assessment of biomethanation potential of selected industrial organic effluents in India. *Resour Conserv Recycl*. 2002;35(3):147-61. DOI: 10.1016/S0921-3449(01)00112-4
- [40] Pathe P, Rao N, Kharwade M, Lakhe S, Kaul S. Performance evaluation of a full scale effluent treatment plant for distillery spent wash. *Int J Environ Stud*. 2002;59(4):415-438. DOI: 10.1080/00207230212743
- [41] Sheehan G, Greenfield P. Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Res*. 1980;14(3):257-77. DOI: 10.1016/0043-1354(80)90097-4.
- [42] Koshel M, Dudnik A, Karanov Yu, Liptus V, Dobrylovsky B. Disposal of distillery spent wash and wastewater treatment with protein feed and biogas. *Propozutsiya* [Internet]. 2002 [cited 10 May 2018];11:19. Available from: <http://propozitsiya.com/ua/utilizaciya-pislyaspirtovoyi-bardi-i-ochishchennya-stokiv-z-oderzhannyam-bilkovogo-kormu-y-biogazu>
- [43] Rana R, Singh P, Kandari V, Singh R, Dobhal R, Gupta S. A review on characterization and bioremediation of pharmaceutical industries' wastewater: an Indian perspective. *Appl Water Sci*. 2014;7(1):1-12. DOI: 10.1007/s13201-014-0225-3
- [44] Gujer W, Zehnder AJB. Review paper-anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors. *Water Sci Technol*. 1983;15:1-120. DOI: 10.2166/wst.1983.0161
- [45] Mohana S, Acharya B, Madamwar D. Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. *J Hazard Mater*. 2009;163(1):12-25. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.079
- [46] Lalov IG, Krysteva MA, Phelouzat JL. Improvement of biogas production from vinasse via covalently immobilized methanogens. *Biores Technol*. 2001;79:83-5.
- [47] Pérez-García M, Romero-García LI, Rodríguez-Cano R, Sales-Márquez D. Effect of the pH influent conditions in fixed film reactors for anaerobic thermophilic treatment of wine-distillery wastewater. *Water Sci Technol*. 2005; 51: 183-9.
- [48] Van Lier JB, Tilche A, Ahring BK. New perspectives in anaerobic digestion. *Water Sci Technol*. 2001; 43: 1-18.
- [49] Siles J, García-García I, Martín A, Martín M. Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. *J Hazard Mater*. 2011;188(1-3):247-53. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.096
- [50] Lafi W, Al-Qodah Z. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J Hazard Mater*. 2006;137(1):489-97. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.027
- [51] Malato S, Blanco J, Fernández-Alba A, Agüera A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin. *Chemosphere*. 2000;40(4):403-9. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00267-2
- [52] Martín M, Raposo F, Borja R, Martín A. Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide. *Process Biochem*. 2002;37(7):699-706. DOI: 10.1016/S0032-9592(01)00260-6.

- [53] Eskicioglu C, Kennedy K, Marin J, Strehler B. Anaerobic digestion of whole stillage from dry-grind corn ethanol plant under mesophilic and thermophilic conditions. *Biores Technol.* 2011;102(2):1079-86. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.061
- [54] Kida K, Sonoda Y. Influence of mineral nutrients on high performance during anaerobic treatment of distillery wastewater from barley-shochu making. *J Ferment Bioeng.* 1993;75(3):235-7. DOI: 10.1016/0922-338X(93)90125-R
- [55] Hutnan M, Hornak M, Bodik I, Hlavacka V. Anaerobic treatment of wheat stillage. *Chem Biochem Eng Q.* 2003;17(3):233-41.
- [56] Kuznetsov IN, Ruchaj NS, Lembovich AI. Change in the composition of the distillery spent wash in anaerobic and enzymatic treatment. *Proc BSTU. Ser 4: Chemistry and Technology of Organic Substances and Biotechnology.* 2011;19:289-95.
- [57] Dyganova RYa, Belyaeva RYa. Experimental determination of the optimal composition of a complex substrate for anaerobic digestion in the alcohol industry. *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences.* 2014;16(6):1737-40.
- [58] Venkatasamy G, Aruna S. Treatment of distillery spent wash in upflow anaerobic contact filter. *Indian J Appl Res.* 2013;3(7):199-200.
- [59] Deshmukh HV. Economic feasibility and pollution abatement study of biogas production process utilizing admixture of ipomoea carnea and distillery waste. *J Environ Res Develop.* 2012;7(2):633-42.
- [60] Shukla Bhalerao VP, Tejomyee S. Comparative study of biogas production from different food wastes. *J Environ Res Develop.* 2010;4(4):958-63.
- [61] Babel S, Sae-Tang J, Pechoraply A. Anaerobic co-digestion of sewage and brewery sludge for biogas production and land applications. *Int J Environ Sci Tech.* 2009;6(1):131-40. DOI: 10.1007/BF03326067
- [62] Mise SR, Saranadgoudar R, Lamkhade R. Treatment of distillery spent wash by anaerobic digestion process. *Int J Res Eng Technol.* 2013;11:310-3.
- [63] Golub NB, Potapova MV. Ratio of cosubstrates influence on the output of biogas upon utilization of distillery spent wash. *Vidnovluvana Energetika.* 2017;2:90-7.
- [64] Stepanov DV, Tkachenko CJ, Ranskij AP. Assessment of the possibility of obtaining energy from organic waste taking into account the technogenic loading on the environment. *Scientific Works of VNTU.* 2012;1:1-7.
- [65] Kuris YuV, Tkachenko SI, Semenenko NV. Ways of biogas utilizing. *Energoberezhenie. Energetika. Energoaudit.* 2010;7:20-30.

Н.Б. Голуб, М.В. Потапова

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ЗЕРНОВОЙ ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ

Во всем мире спиртовая промышленность столкнулась с проблемой накопления отхода производства спирта – послеспиртовой барды. За счет высоких показателей химического и биохимического потребления кислорода, взвешенных веществ, специфического цвета и запаха, низкого значения pH очистка таких отходов на полях фильтрации или их сброс в водоемы невозможен. Целью нашей работы является: (1) проведение анализа существующих методов переработки зерновой послеспиртовой барды; (2) определение задач, которые необходимо решить для ее эффективной утилизации; (3) определение наиболее перспективных и эффективных методов переработки зерновой послеспиртовой барды. Установлено, что существующими методами ее переработки являются биологические, физико-химические, а также использование в сельском хозяйстве как нативной барды, так и продуктов ее переработки. К простейшим методам утилизации зерновой послеспиртовой барды относится ее использование для кормления крупного рогатого скота или фертигация, поскольку в барде присутствует широкий спектр минеральных и питательных веществ. За счет образования больших объемов этих отходов и их быстрого закисания данные методы неэффективны. На сегодня используются методы получения комбикормов из послеспиртовой барды путем ее выпаривания, высушивания и гранулирования твердой фракции барды. Поскольку барда имеет высокую влажность, то получение из нее комбикормов является нерентабельным. Аэробная очистка послеспиртовой барды оправдывает себя только при использовании разделения твердой и жидкой фракций, при последующей переработке жидкой фракции. Также способом повышения эффективности аэробной очистки является использование комплекса мезофильных и термофильных аэробных бактерий, что затрудняет процесс ее утилизации. В настоящее время исследуются методы анаэробной переработки послеспиртовой барды с получением биогаза. Проблемой является низкое значение pH, которое ингибирует процесс метаногенеза. Поэтому исследования в направлении стабилизации pH и технологии проведения процесса ферментации являются актуальной задачей переработки барды. За счет образования энергоносителя и переобразования отхода в высококачественное удобрение (продукты анаэробного сбраживания) данный метод является эффективным и экономически выгодным.

Ключевые слова: послеспиртовая барда; утилизация; переработка; фертигация; сушка; аэробное сбраживание; кормовые дрожжи; анаэробное сбраживание; биогаз.

N.B. Golub, M.V. Potapova

MODERN METHODS OF PROCESSING AND UTILIZATION OF GRAIN DISTILLERY SPENT WASH

Across the world, the alcohol industry has faced the problem of accumulation of waste alcohol production distillery spent wash. Due to high chemical and biochemical oxygen demand, suspended solids, specific color and odor, low pH, disposal of such waste in the filtration fields or discharge into the reservoir is impossible. The purpose of this article is: (1) analysis of existing methods for processing grain distillery spent wash; (2) definition of tasks that need to be solved for its effective utilization; (3) determination of the most promising and effective methods for processing the grain distillery spent wash. It is established that the existing methods of its processing are biological and physico-chemical and the use in agriculture of both raw distillery spent wash and products of its processing. The simplest methods of utilization of the grain distillery spent wash are its use for feeding cattle or fertigation, since a wide range of mineral and nutrient substances is present in the distillery spent wash. Due to the formation of large volumes of these wastes and their rapid souring, these

methods are ineffective. Today, methods are used for obtaining mixed fodders from distillery spent wash by evaporating, drying and granulating the solid fraction of the spent wash. Since the distillery spent wash has a high humidity, the production of mixed fodder from it is unprofitable. Aerobic treatment of the distillery spent wash justifies itself only when using the separation of solid and liquid fractions, during the subsequent processing of the liquid fraction. Another way to increase the effectiveness of aerobic treatment is to use a complex of mesophilic and thermophilic aerobic bacteria, which complicates the process of distillery spent wash utilization. At present time, the methods of anaerobic digestion of the distillery spent wash with the production of biogas are being investigated. The problem is a low pH, which inhibits the process of methanogenesis. Therefore, research in the direction of pH stabilization and the technology of conducting the fermentation process is an urgent task of processing distillery spent wash. Due to the formation of an energy carrier and the waste transformation into high-quality fertilizer (anaerobic digestion products), this method is effective and economically viable.

Keywords: distillery spent wash; utilization; processing; fertigation; drying; aerobic digestion; fodder yeast; anaerobic digestion; biogas.