

УДК 661.97:663.52

**РАЦІОНАЛЬНІ СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ СКРАПЛЕНОГО ДІОКСИДУ
ВУГЛЕЦЮ НА ПІДПРИЄМСТВАХ СПИРТОВОЇ ГАЛУЗІ**

*Данілова К. О., к.т.н., с.н.с.,
в.о. завідувача відділу технології продуктів бродіння,
Інститут продовольчих ресурсів НААН, м. Київ
ORCID ID: 0000-0001-6204-9975*

*Олійнічук С. Т., д.т.н., с.н.с.,
головний науковий співробітник відділу технології продуктів бродіння,
Інститут продовольчих ресурсів НААН, м. Київ
ORCID ID: 0000-0002-2885-6754*

<https://doi.org/10.31073/foodresources2019-12-08>

Вирішення проблеми підвищення рентабельності спиртового виробництва полягає в його диверсифікації на основі комплексних безвідходних технологій глибокої переробки сировини з отриманням продуктів харчового та кормового призначення, рідкого та газоподібного палива. Мета роботи – наукове обґрунтування способів використання відходів спиртового виробництва для одержання цінних побічних продуктів, розширення асортименту і підвищення ефективності галузі. Дано характеристику газів спиртового бродіння як сировини для виробництва скрапленого діоксиду вуглецю. Наведено документи, що визначають стандарти якості діоксиду вуглецю в Україні і в світі, а також фізико-хімічні показники діоксиду вуглецю харчового призначення. Наведено порівняльну характеристику схем одержання скрапленого діоксиду вуглецю за циклами середнього і високого тиску, способів його очистки від супутніх домішок. Виробництво діоксиду вуглецю на спиртових заводах є економічно вигідним, оскільки гази бродіння є відходом з вмістом основної речовини 98-99%. Собівартість скрапленого діоксиду вуглецю з газів спиртового бродіння буде в 1,5-2 рази нижчою у порівнянні з іншими джерелами сировини. Впровадження на спиртових підприємствах схеми комплексної переробки сировини з отриманням окрім основного продукту етилового спирту також продуктів харчового та кормового призначення, в тому числі скрапленого діоксиду вуглецю, сприяє вирішенню проблеми диверсифікації виробництва і підвищенню його рентабельності.

Ключові слова: рентабельність, диверсифікація, спиртове виробництво, діоксид вуглецю, показники якості, схема одержання, способи очистки

**RATIONAL METHODS OF LIQUID CARBON DIOXIDE PRODUCTION
AT THE ENTERPRISES OF ALCOHOL INDUSTRY**

*Danilova K., PhD Technics, Senior Researcher,
Head of Department of fermentation product technology
Institute of Food Resources of NAAS, Kyiv, Ukraine
ORCID ID: 0000-0001-6204-9975*

*Oliynichuk S., D-r of Science, Technics, Senior Researcher
Chief Researcher of Department of fermentation product technology
Institute of Food Resources of NAAS, Kyiv, Ukraine
ORCID ID: 0000-0002-2885-6754*

<https://doi.org/10.31073/foodresources2019-12-08>

Solution the problem of increasing the alcohol production profitability is diversification on the integrated wasteless technologies for the deep conversion raw materials with the obtaining of food and feed products, liquid and gaseous fuels. The purpose of the work a scientifically sound to use alcohol production wastes to obtain valuable by-products to expand the range and increase the efficiency of the industry. The characteristic of alcohol fermentation gases as raw materials for liquid carbon dioxide production. The quality standards of Ukraine and world and carbon dioxide physical-chemical parameters for food purpose are adduced. The comparative characteristic of schemes of liquid carbon dioxide production obtaining on medium and high pressures cycles and its purification of accompanying impurities are given. The carbon dioxide production on distillery it is cost-effective solution, because the fermentative gases are wastes with 98-99% of base substance. The cost of carbon dioxide production of fermentation gases is 1,5- 2 times lower than in the other raw materials. Implementation of the integrated conversion schemes at distilleries these schemes aiming, as obtaining ethanol, food and feed products, including liquid carbon dioxide, leads to a better diversification of products and helps strengthening cost-efficiency.

Key words: profitability, diversification, alcohol production, carbon dioxide, quality parameters, scheme for production, cleaning method

Постановка проблеми. Стан спиртової галузі, яка в усі часи була бюджетонаповнюючою для будь-якої держави, змушує вирішувати важливу задачу підвищення ефективності виробництва спиртів харчового і технічного призначення.

Ефективність роботи спиртових підприємств, в значній мірі, залежить від запровадження глибокої переробки сировини з випуском ряду супутніх продуктів. Спиртові заводи України завжди були націлені на комплексну переробку сировини на етиловий спирт і побічні продукти його виробництва, а саме хлібопекарні та кормові дріжджі, діоксид вуглецю, органо-мінеральні добрива.

З середини XIX сторіччя виробництво спирту було поставлено на промисловий рівень з використанням передових досягнень науки і техніки. Основною сировиною для виробництва спирту до 70-х років XIX сторіччя було жито, потім його місце зайняла пшениця, а в період скрутного економічного становища і війни – картопля. В Україні ще з середини XIX сторіччя, завдяки сприятливим кліматичним умовам почали вирощувати цукровий буряк, і з'явилися перші цукрові заводи. Відхід цукрового виробництва – мелясу, що містить до 50% цукрози, стали використовувати для виробництва етилового спирту. Саме тому в Україні з початку XX сторіччя почали активно будувати мелясні спиртові заводи, яких в 1930 році нараховувалось вже близько 20.

З того часу спиртова галузь України продовжувала нарощувати свої потужності і на початок створення незалежної держави включала 82 працюючих спиртових заводів із загальною потужністю 60 млн. дал спирту в рік. При цьому вироблялося 30 млн. дал спирту із цукровмісної сировини, а 30 млн. дал – з крохмалевмісної сировини.

З будівництвом власних спиртових заводів у країнах колишнього Радянського Союзу зменшувався попит на український етиловий спирт, і спостерігалось неухильне падіння його виробництва.

Вирішення проблеми підвищення рентабельності спиртового виробництва полягає в його диверсифікації на основі комплексних безвідходних технологій глибокої переробки сировини з отриманням продуктів харчового та кормового призначення, рідкого та газоподібного палива. На жаль, в даний час технічний стан переважної більшості підприємств орієнтований на випуск одного виду продукції, що суттєво впливає на цінову політику і стан справ на ринку етанолу.

Мета роботи – наукове обґрунтування способів використання відходів спиртового виробництва для одержання цінних побічних продуктів, розширення асортименту і підвищення ефективності галузі.

Результати досліджень. Одним з шляхів використання відходів спиртового виробництва є утилізація газів спиртового бродіння з метою одержання скрапленого діоксиду вуглецю.

В газах бродіння спиртових виробництв міститься 98-99,8% вуглекислого газу, з 1000 дал етилового спирту може бути одержано до 3,5-4,5 т скрапленого діоксиду вуглецю. На сьогодні використання середньорічної потужності по CO₂ на спиртових заводах України складає не більше 2%. Разом з тим, спостерігається збільшення попиту на діоксид вуглецю, який одержується з викидних газів виробництва аміаку і димових газів котелень. Це пояснюється відсутністю в такій продукції запаху, характерного для спиртового бродіння, при цьому не приймається до уваги наявність інших шкідливих для здоров'я людини домішок.

В той же час, за даними Державної служби статистики в 2017 році викиди діоксиду вуглецю в атмосферу склали 124 млн.т. [1] і частка спиртових заводів України у викидах газоподібного CO₂ складає близько 60 000 т.

Таким чином, відродження вуглекислотного виробництва на спиртових заводах сприятиме вирішенню одразу декількох питань – підвищення рентабельності виробництва, випуск додаткового цінного продукту – біодіоксиду вуглецю, скорочення викидів парникових газів.

Необхідною умовою утилізації діоксиду вуглецю з газів бродіння є його попередня очистка від супутніх домішок. При зброджуванні вуглеводів сировини в спирт разом з діоксидом вуглецю утворюється значна кількість супутніх летких органічних продуктів бродіння, а саме вищих спиртів, естерів, альдегідів, органічних кислот, кількісний склад яких коливається і залежить від багатьох факторів: виду вихідної сировини, раси дріжджів для зброджування, швидкості і умов бродіння.

Загальноприйнятими документами, що визначають стандарти якості діоксиду вуглецю в Україні є ДСТУ 4817:2017 «Діоксид вуглецю газоподібний і скраплений. Технічні умови», а міжнародні це:

- «Вимоги з якості CO₂» («CO₂ Quality Guidelines»), розроблені Міжнародним співтовариством технологів пивобезалкогольної промисловості (ISBT) [2];

- «Товарна специфікація G-6.2 на діоксид вуглецю» (G-6.2 Commodity Specification for Carbon Dioxide), розроблена Асоціацією стиснутих газів (CGA) [3];

- «Діоксид вуглецю – джерела, сертифікація, стандарти якості і методи валідації» (Carbon Dioxide Sources, Certification, Quality Standards and Verification) – документ Європейської асоціації з промислового використання газів (EIGA) [4].

В таблиці 1 наведено фізико-хімічні показники для біодіоксиду вуглецю згідно з ДСТУ 4817:2017 і вимоги, визначені ISBT для використання діоксиду вуглецю в харчовій промисловості [5, 2].

Згідно з таблицею 1 до діоксиду вуглецю, що виробляється з газів спиртового бродіння, застосовують жорсткі вимоги, що суворо регламентують вміст органічних і неорганічних домішок. Саме тому виробництво скрапленого діоксиду вуглецю включає такі основні технологічні стадії:

- промивка газів бродіння;
- стиснення газу до параметрів конденсації;
- очистка і осушка діоксиду вуглецю;
- глибока очистка від інертних газів;
- конденсація

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники діоксиду вуглецю

Домішки	ДСТУ 4817:2017 Біодіоксид вуглецю вищого сорту	Вимоги ISBT, гранично допустима об'ємна концентрація для CO ₂
Леткі вуглеводні	Масова концентрація етилового спирту – не більше 10 мг/м ³	50 ppm v/v max = 100 мг/м ³ етилового спирту
Ароматичні вуглеводні	Повинен витримувати випробування	0,02 ppm v/v max = 0,065 мг/м ³ C ₆ H ₆
Ацетальдегід	Не регламентується	0,2 ppm v/v max = 0,37 мг/м ³
Сполуки сірки, крім діоксиду сірки	Повинен витримувати випробування	0,1 ppm v/v max = 0,2 мг/м ³ H ₂ S
Діоксид сірки	2 мг/м ³	1 ppm v/v max = 2,6 мг/м ³
Водяні пари	37 мг/м ³	20 ppm v/v max = 15 мг/м ³
Оксид і діоксид азоту	Не більше 1 мг/м ³	2,5 ppm v/v max кожного = 0,3 мг/м ³ NO + 0,48 мг/м ³ NO ₂

Одержання скрапленого діоксиду вуглецю здійснюється за циклом середнього або високого тиску шляхом стиснення газів бродіння до параметрів конденсації. За умов отримання діоксиду вуглецю за циклом середнього тиску газоподібний CO₂ стискується в компресорі до тиску 1,5 МПа і охолоджується до температури -25°C. Ця схема виробництва одержала широке застосування за кордоном.

В Україні, а також у країнах колишнього СРСР, виробництво діоксиду вуглецю здійснюється за циклом високого тиску в 3-х або 4-х ступінчастом компресорі до тиску 7,0 МПа і охолодження до температури конденсації +28...+30°C [5].

Обидві схеми мають як переваги, так і певні недоліки. Одержання діоксиду вуглецю за циклом середнього тиску 1,5 МПа економічно привабливіше, оскільки спрощуються вимоги до обладнання і, відповідно, зменшується його вартість. Негативною рисою цієї схеми є обов'язкове застосування холодильної установки для конденсації діоксиду вуглецю, а через використання холодоагентів фреону або аміаку, виникає необхідність заходів щодо захисту навколишнього середовища.

У схемі за циклом високого тиску не застосовують спеціальні холодильні установки, оскільки охолодження діоксиду вуглецю здійснюється артезіанською водою, натомість збільшується вартість обладнання для компримування. До переваг такої схеми належить можливість безпосередньої заправки діоксиду вуглецю як в балони, так і ізотермічні резервуари.

Осушення діоксиду вуглецю проводять адсорбційним методом на цеолітах або силікагелі. Очищення діоксиду вуглецю передбачає такі етапи, як:

- промивка водою, за необхідності, перманганатом калію і знов – водою;
- очищення газу від остаточної кількості органічних домішок;
- глибоке доочищення від інертних газів, зокрема кисню і азоту, що дозволяє одержати готовий продукт з об'ємною часткою основної речовини не менше 99,99%.

Сьогодні існують такі способи очищення діоксиду вуглецю від супутніх домішок: сорбційний, мембранний, конденсаційний, каталітичний, ректифікаційний.

Порівняльну характеристику існуючих способів очищення діоксиду вуглецю наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Порівняльна характеристика способів очищення діоксиду вуглецю

Найменування параметра	Способи очистки			
	Адсорбційний	Мембранний	Конденсаційний	Каталітичний
Діючий компонент очищення	Активоване вугілля	Мембрана	Охолодження газової суміші	Каталізатор
Температура очищення	20 °C	20 °C	-50 °C	230 °C
Необхідність регенерації	Регенерація за 180-200°C	Немає	Немає	Немає
Питомі витрати електроенергії на 1 т скрапленого CO ₂	30 кВт.ч	15 кВт.ч	90 кВт.ч	14 кВт.ч
Наявність викидів в атмосферу	Так	Так	Так	Ні
Доступність устаткування і реагентів	Так	Високоселективні мембрани є дефіцитними і дорогими	Так	Так

За даними таблиці 2 найкращими, за порівняльними параметрами, є каталітичний та мембранний способи очищення, оскільки вони характеризуються найменшими питомими витратами електроенергії. До переваг каталітичного методу належить відсутність будь-яких викидів в атмосферу. Каталітичний спосіб очищення забезпечує загальне зниження собівартості 1 т скрапленого діоксиду вуглецю на 8-9% [6].

Через високу вартість високоселективних мембран та промислового обладнання мембранний метод не реалізовано на практиці. В світі на спиртових заводах використовують адсорбційний спосіб очистки діоксиду вуглецю у поєднанні з глибокою доочисткою ректифікаційним способом, який є різновидом конденсаційного.

Глибоке доочищення діоксиду вуглецю від інертних газів (кисню, азоту) необхідна для тих виробників, що постачають CO₂ на пивоварні і безалкогольні підприємства. Кисень і азот характеризуються окислювальними властивостями, вони є шкідливими домішками, що суттєво погіршують смак пива і безалкогольних напоїв. За вимогами ISBT, концентрація кисню в CO₂, що застосовується для карбонізації та розливу пива і безалкогольних напоїв, повинна бути не більше 2 ppm (раніш допускатися 30 ppm).

Висновки

Одержання діоксиду вуглецю на спиртових заводах є економічно вигідним, оскільки гази бродіння є відходом виробництва, і їх вартість розраховується в умовних величинах. Вміст в них CO₂ складає 98-99% об., тоді як в димових газах котелень вміст вуглекислого газу становить 8-11%, а в викидних газах виробництва аміаку – до 30%. Таким чином, собівартість скрапленого діоксиду вуглецю з газів спиртового бродіння буде в 1,5-2 рази нижча, ніж з димових газів котелень, оптова середня ціна 1 т діоксиду вуглецю на даний

час складає 7700-7800 грн. На спиртовому заводі потужністю 3000 дал спирту в добу можливо отримати до 10 т скрапленого діоксиду вуглецю, що значно збільшує рентабельність спиртового виробництва.

Таким чином, впровадження на спиртових підприємствах схеми комплексної переробки сировини з отриманням, окрім основного продукту етилового спирту, також продуктів харчового та кормового призначення, в тому числі скрапленого діоксиду вуглецю, сприяє вирішенню проблеми диверсифікації виробництва і підвищенню його рентабельності.

Бібліографія

1. Офіційний сайт Державної служби статистики. <http://www.ukrstat.gov.ua>.
2. CGA G-6.2 Commodity Specification for Carbon Dioxide. Compressed Gas Association. Inc., 14501 George Carter Way, Suite 103, Chantilly VA 20151. <http://www.cganet.com>.
3. EIGA Info 24/11, Carbon Dioxide Sources, Certification, Quality Standards and Verification. European Industrial Gases Association, Avenue des Arts 3-5 Brussels, Belgium, B-1210. <http://www.eiga.eu>.
4. Fountain Carbon Dioxide Quality Guideline. International Society of Beverage Technologists, 14070 Proton Road, Suite 100, LB 9, Dallas TX 75244-3601. <http://www.bevtech.org>.
5. ДСТУ 4817:2007 Діоксид вуглецю газоподібний і скраплений. Технічні умови. Введено 30.07.2007. К.: Держспоживстандарт України, 2008. 14 с.
6. Данилова Е.О. Новые технологии получения диоксида углерода из газов различного происхождения. Технические газы. 2007. 4. С.37–41.

References

1. Oficijnyj sajт Derzhavnoi sluzhby statystyky Ukraini. [Official site of the State Statistics Service of Ukraine]. <http://www.ukrstat.gov.ua> [in Ukrainian].
2. CGA G-6.2 Commodity Specification for Carbon Dioxide. Compressed Gas Association. Inc., 14501 George Carter Way, Suite 103, Chantilly VA 20151. <http://www.cganet.com>.
3. EIGA Info 24/11, Carbon Dioxide Sources, Certification, Quality Standards and Verification. European Industrial Gases Association, Avenue des Arts 3-5 Brussels, Belgium, B-1210. <http://www.eiga.eu>.
4. Fountain Carbon Dioxide Quality Guideline. International Society of Beverage Technologists, 14070 Proton Road, Suite 100, LB 9, Dallas TX 75244-3601. <http://www.bevtech.org>.
5. DSTU 4817 (2007) Dioksyd vugleciy gasopodibnyi i skraplenyi. Tehnichni umovy. [Gaseous and Liquid Carbon Dioxide. Specification]. Derzhspozhivstandart Ukrainy. Kyiv: 14 p. [in Ukraine].
6. Danilova K. (2007) Novye tehnologii polucheniya dioksida ugleroda iz gazov razlichnogo proishoghdeniya. [New technologies of reception of carbon dioxide gases of the various origin]. Tekhnicheskie gasy [Industrial gases]. 4, P. 37–41. [in Russian].