

О.А. БОНДАР**А.І. СОКОЛЕНКО**, доктор технічних наук**О.Ю. ШЕВЧЕНКО**, доктор технічних наук

Національний університет харчових технологій

ПЕРСПЕКТИВИ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ ВОД

Зростаючі темпи промисловості пов'язані зі збільшенням екологічного тиску на гідросферу Землі і особливо на частину її, що стосується питної води. Аналіз ситуації приводить до висновку про суперактуальну потребу створення повноцінних систем зворотнього водокористування. В статті викладено результати критичного аналізу проблем, що супроводжують очищення стічних вод з характеристиками, що відповідають технологіям харчових виробництв. Розглянуто особливості аеробного біохімічного і біологічного очищення стічних вод.

Ключові слова: аеробні процеси, аерація, біохімічні методи, мікроорганізми, кисень, розчинність, аеротенк, масообмін.

Растущие темпы промышленности связаны с увеличением экологического давления на гидросферу Земли и особенно на ту ее часть, которая касается питьевой воды. Анализ ситуации приводит к выводу о суперактуальной необходимости создания полноценных систем замкнутого водопользования. В статье изложены результаты критического анализа проблем, которые сопровождают очистку сточных вод с характеристиками, которые отвечают технологиям пищевых производств. Рассмотрены особенности аэробной биохимической и биологической очистки сточных вод.

Ключевые слова: аэробные процессы, аэрация, биохимические методы, микроорганизмы, кислород, растворимость, аеротенк, массообмен.

Існування гідросфери на Земній кулі пов'язано з її безперервним колообігом, головним рушієм якого є енергія Сонця і гравітаційне поле. Вивчення особливостей колообігу приводить до висновку про природне очищення і демінералізацію води завдяки існуючим фазовим переходам і фільтрам, створеним природою на основі гравітаційного поля.

Техногенна і побутова діяльність людини накладають відповідний відбиток на природні процеси. Розуміння масштабів цих впливів привело до створення водоощадних технологій і до створення технологій очищення використаної води.

До числа методів, що супроводжують очищення стічних вод харчових підприємств відносяться механічні, фізико-хімічні, хімічні та біологічні технології.

Механічне очищення ґрунтується на використанні гравітаційних і відцентрових сил та використанні флоатційних явищ.

У випадках, коли виділення забруднень із стічних вод можливе за допомогою хімічних реакцій, застосовують хімічне очищення, підґрунтям якого є використання окисно-відновлювальних процесів з одержанням нових нешкідливих сполук, які частково або повністю випадають в осад чи переходять у газову фазу.

Фізико-хімічне очищення стічних вод супроводжується такими процесами як сорбція, екстракція, коагуляція, електрокоагуляція, іонний обмін, електродіаліз, кристалізація, випарювання, перегонка, спалювання тощо. Кінцевим інтересом фізико-хіміч-

них методів є вилучення зі стоків цінних речовин, а тому ці технології відносять до рекуперативних.

Біохімічне або біологічне очищення стічних вод стосується малокоцентрованих середовищ, які містять переважно органічні речовини. Кінцевим результатом при цьому є доведення оброблюваних середовищ до нормативних показників і скидання їх у природні водойми або повернення у систему оборотного водопостачання підприємств. В цих технологіях органічні сполуки використовуються мікроорганізмами як поживні речовини і енергетичні компоненти. Деструктивний розклад останніх відбувається внаслідок їх окислення в аеробних процесах і відновлювальних процесах з утворенням метану при анаеробному очищенні.

Аеробному очищенню відповідають споруди у вигляді аеротенків, де стоки аеруються і перемішуються, або у вигляді біофільтрів, де вони фільтруються крізь шар щебеню, який аерується.

У першому випадку комплекси мікроорганізмів, що розвиваються, утворюють пластівці, які осідають у вигляді активного мулу, а у другому — наповнювач обростає мікроорганізмами, які утворюють біологічну плівку.

Анаеробне очищення у метатенках широко використовується для одержання енергетичного біогазу і біоорганічних добрив (активного мулу).

Стічні води харчових підприємств у своїй більшості підпадають під доцільність їх очищення з використанням гідробіонтів. Сучасні нароби мікробіології, гідробіології та біотехнологій зробили можливим

використовувати їх для очищення стічних вод від усіх без винятку розчинених у них органічних сполук, важких металів, нітратів, сульфатів, хроматів, хвороботворних бактерій, вірусів тощо.

Підґрунтям методів очищення води виступають мікроорганізми тих чи інших різновидів та їх комплекси-біоценози. Стосовно стічних вод нині їх відомо п'ять: біоплівка, активний мул, анаеробні мікроорганізми, селекціоновані мікроорганізми-деструктори певних забруднень, гідробіоценози, що утворюють просторовий біоконвеєр.

Незважаючи на відомі переваги анаеробного очищення стічних вод, слід відмітити, що анаеробний мул не спроможний очистити воду до таких кондицій, щоб скидати її у природні водойми. Тому цикл анаеробного очищення доцільно доповнювати аеробним.

Завданням аерації оброблюваних середовищ є доставка в них кисню, що споживається мікроорганізмами у розчиненому стані. Кисень є малорозчинним газом і масообміну між газовою і рідинною фазами присвячена значна кількість досліджень [1—6]. Проте фізико-хімічні властивості середовищ, термодинамічні параметри перебігу процесів, геометрія апаратів, способи введення газової фази, гідродинаміка середовищ тощо накладають особливості на масообмінні процеси, що визначає потребу у подальшому вивченні і вдосконаленні їх з метою підвищення ефективності як технологічної, так і загальної.

У зв'язку з викладеним до числа завдань цього дослідження віднесено оцінку факторів впливу, які визначають швидкість розчинення кисню за аерації стічних вод.

Характеристика компонентів двофазних і трифазних середовищ. Промислові стоки у своєму складі можуть мати шкідливі речовини, які у значних кількостях можуть викликати летальні ефекти мікрофлори, а в обмежених дозах можуть бути задіяні в обмінних процесах рослин і мікроорганізмів. До них відносяться двоокис сірки, цианіди, феноли, анілін, які можуть викликати поглиблені біологічні зміни і зв'язувати розчинений кисень, необхідний для життєдіяльності біологічних об'єктів. Розчинені у воді цукри, білки і зв'язані з ними з'єднання можуть викликати суттєве прискорення приросту мікроорганізмів, використовуючи розчинений кисень і зниження його рівня до нульових показників. Результатом таких процесів може бути перехід до розвитку анаеробних і гнильних бактерій з накопиченням обмежених груп мікроорганізмів, шкідливих для людини, припинення життєдіяльності всіх інших форм життя тощо.

До нерозчинних живильних речовин відносяться крохмалі, лігнін, харчові залишки, похідні нафтопродуктів. Стічні води промислових підприємств поділяються на три групи:

1. Промислові води, що утворюються безпосередньо при використанні води в технологічних операціях. Їх забруднення відповідає речовинам, які використовуються в технологічних процесах.

2. Промислові води від допоміжних операцій поверхневого охолодження (нагрівання), що відрізняються термодинамічними параметрами.

3. Промислові стоки після санітарної обробки і дезинфекції приміщень, трубопроводів, машин і апаратів.

Очевидно, що кращі результати під час їх очищення досягаються за окремої обробки з відповідно обраним алгоритмом. Проте у більшості випадків вказані потоки змішуються, що приводить до необхідності використовувати більш універсальні заходи. Щодо останніх, то вони ґрунтуються на узагальненій оцінці забруднення на рівнях БСК та ХСК.

На першому місці серед інших показників якості промислових вод, що скидаються у відкриті водойми господарсько-питного та культурно-побутового призначення, виступає концентрація розчиненого кисню (не менше 4 мг/л у воді водойми до 12 години дня) [7].

За концентрацією органічних домішок промислові стічні води поділяють на категорії. Наприклад, стосовно спиртзаводів їх 4 (за величиною БСК, мг/л):

1 —	до 500
2 —	500—5000
3 —	5000—30000
4 —	більше 30000

Названі параметри разом з кількістю промислових стоків визначають кількість кисню, яка забезпечить повне окислення органічних сполук.

Нерозчинні у воді сполуки можуть перебувати у різних ступенях подрібнення. Макроскопічні частинки досягають у розмірах менш ніж 0,2—1,0 мм, їх видно неозброєним оком. Мікроскопічним частинкам відповідають розміри від 400—300 нм до 0,1—0,2 мм, і їх можна бачити у полі зору мікроскопу. Обов'язковою умовою одержання та існування дисперсних систем є взаємна нерозчинність дисперсійного середовища і речовини, що диспергується.

Підвищення ступеня дисперсності

$$D = 1/a, \quad (1)$$

де a — діаметр сферичних часточок або довжина ребра кубічних частинок або товщина плівок) вказує на те, що все більша кількість атомів речовини знаходиться в поверхневому шарі на границі поділу фаз, порівняно з тією ж кількістю, що знаходиться в середині об'єму. Співвідношення між поверхнею і об'ємом характеризує питому поверхню

$$S_{\text{пнт}} = S/V. \quad (2)$$

Для частинок сферичної форми —

$$S_{\text{пнт}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}, \quad (3)$$

а для частинок кубічної форми —

$$S_{\text{пнт}} = 6l^2/l^3 = 6/l, \quad (4)$$

де r — радіус сфери; d — діаметр сфери; l — довжина ребра куба.

Таким чином, зі зменшенням розмірів частинок і підвищенням ступеня дисперсності речовини все більше значення мають її властивості, пов'язані з поверхневими явищами на міжфазній поверхні. Властивості речовини на цій міжфазній поверхні, товщиною в кілька атомів або молекул відрізняються від власти-

востей всередині об'єму фази. В пограничному шарі молекули знаходяться у взаємодії з різними кількостями молекул різноіменних фаз. Збільшення різниці у напруженості міжмолекулярних сил приводять до зростання поверхневої енергії.

Відмічене у рівній мірі стосується як зависей з колоїдних частинок, так і газової фази, диспергованої у рідинному середовищі в процесах аерації останнього. Оскільки всі самоплинні процеси відбуваються у напрямку зменшення енергії Гіббса, то на границі поділу фаз відбуваються процеси у напрямку зменшення вільної поверхневої енергії, яка визначається залежністю:

$$E_{\text{пов}} = \sigma S, \quad (5)$$

де σ — питома вільна поверхнева енергія (для системи «газ—рідина» — поверхневий натяг).

Стосовно всякої системи добуток σS прямує до мінімального значення, можливого для неї при збереженні загального об'єму. Внаслідок цього дисперсні системи принципово термодинамічно нестійкі. Тому за сталих значень σ відбувається зменшення загальної поверхні поділу фаз S за рахунок коаліценсії газових бульбашок. Подібні явища спостерігаються візуально в процесах масового барботажу газової фази в рідинну, що слід враховувати при проектуванні аераційних систем.

Створення останніх повинно ґрунтуватися на балансі споживання кисню мікроорганізмами на рівнях БСК та ХСК з одного боку і доставкою кисню в середовище з іншого боку за рахунок аерації.

Як уже відмічалось, кисень відноситься до важкорозчинних газів, основний опір масопередаванню якого має місце в рідинній плівці на поверхні поділу фаз.

Розчинність газів у воді залежить від природи газу, температури і тиску (див. табл.) [7].

Таблиця

Розчинність газів у воді, см³/дм³
(об'єми газів приведені до нормальних умов —
0 °C і 101325 Па)

Газ	Температура, °C								
	0	10	20	30	40	50	60	80	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O ₂	48,9	38,0	31,0	26,1	23,1	20,9	19,5	17,6	17,0
O ₃	17,4	14,6	9,2	4,7	2,0	0,5	—	—	—
H ₂	21,4	19,3	17,8	16,3	15,3	14,1	12,9	8,5	—
N ₂	23,3	18,3	15,1	12,8	11,0	9,6	8,2	5,1	—
Cl ₂ *	1,44	0,95	0,71	0,56	0,45	0,38	0,32	0,22	—
CO	35,2	27,8	22,7	19,2	16,5	14,2	12,0	7,6	—
CO ₂	1713	1194	878	665	530	436	359	—	—
N ₂ O	—	947	675	530	449	—	—	—	—
36 °C									
NO	73,8	57,1	47,1	40,0	35,1	31,5	29,5	27,0	26,3
SO ₂ *	—	13,34	9,42	7,23	5,48	4,3	3,15	2,08	—
NH ₃	46,66	40,44	34,47	28,72	23,49	16,83	16,51	—	—
HCl	45,15	43,55	41,54	40,25	36,68	37,34	35,94	—	—
23 °C									
H ₂ S	4370	3590	2910	2330	1860	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CH ₄	55,6	41,8	33,1	27,6	23,7	21,3	19,5	17,7	17,0
C ₂ H ₆	93,7	65,5	49,6	37,5	30,7	—	—	—	—
C ₂ H ₂	1730	1310	1050	850	710	610	—	—	—
C ₂ H ₄	226	162	98	—	—	—	—	—	—

Більша розчинність карбону, хлору і етилену пов'язана з тим, що критичні температури цих газів високі та ближчі до критичної температури води, ніж для водню, кисню, азоту, оксиду вуглецю.

Більша розчинність NH₃ і SO₂ зумовлена їх взаємодією з водою, що зменшує кількість вільних молекул NH₃ і SO₂ у розчині, а також гідратацію цих молекул.

Зі збільшенням температури і зменшенням тиску розчинність газів у воді зменшується. У достатньо широкому діапазоні тисків розчинність газів, що не вступають у хімічну взаємодію з водою, визначається у відповідності з законом Генрі [8]:

$$c_n = kP_r, \quad (6)$$

де c_n — розчинність газу; P_r — парціальний тиск газу у газовому середовищі; k — коефіцієнт Генрі, який також є мірою розчинності газів і сталою величиною для заданої температури.

Залежність розчинності газу від температури описується рівнянням:

$$\left(\frac{\partial \ln S_n}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad \Delta H = H_r - H_r^{\circ}, \quad (7)$$

де H_r — парціальна молярна ентальпія газу; H_r° — молярна ентальпія газу; R — універсальна газова стала; T — температура.

Значення ΔH можливо обчислювати, визначивши розчинність за двох близьких значень температури:

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{c_{n2}}{c_{n1}}, \quad (8)$$

де c_{n1} та c_{n2} — розчинність газів за відповідних температур T_1 та T_2 .

Присутність у воді, як у розчиннику, диспергованих частинок органічного або іншого походження або розчинених речовин певним чином впливає на розчинність газів. Так для розчинів солі пропонується залежність:

$$\lg \frac{N_r}{N_r^{\circ}} = -R'c, \quad (9)$$

де N_r та N_r° — молярні частки газу в соляному розчині з концентрацією c і у чистій воді (за однакових тиску газу і температури); R' — константа, характерна для даної солі.

За невеликих тисків (у межах закону Генрі) компоненти газової фази розчиняються у воді незалежно від інших компонентів відповідно до своїх парціальних тисків і коефіцієнтів розчинності.

Наведена вище інформація дає підстави до розгляду кінетики масообміну в умовах аерації середовищ стічних вод.

Висновки. Виконаний аналіз щодо задач і методів очищення стічних вод підприємств харчової промисловості та характеристик компонентів двофазних і трифазних середовищ дозволяє відмітити наступне.

Біохімічне або біологічне очищення стічних вод більшості харчових виробництв в аеробних умовах аеротенків може використовуватися в ролі окремої технології або виступати як продовження анаеробних технологій метанового бродиння.

Важливе значення має рівень дисперсності твердої фази в середовищі стічних вод. З точки зору інтересів життєдіяльності мікрофлори, яка утилізує забруднюючі речовини, кращі результати досягаються за їх повної розчинності.

Утворення зависей і збільшення розмірів їх частинок та коалісценсія газових бульбашок в рідинному середовищі є наслідком перебігу самоплинних процесів, що відбуваються у напрямку зменшення енергії Гіббса. Ці явища мають негативний вплив на шляху підвищення гідродинамічного стану середовищ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Соколенко А.І., Хоменко М.Д., Піддубний В.А. та ін. Масообмін в процесах змішування рідинних і газових потоків // Цукор України. — 2006, № 6. — С. 19—21.
2. Соколов В.Н., Доманский И.В. Газожидкостные реакторы. Л.: Машиностроение. 1976. — 216 с.
3. Давыдов И.В., Доманский И.В., Соколов Н.Н. Оптимизация режима работы барботажного реактора вытеснительного типа. ЖПХ, 1974, т. 47, С. 1419—1421.
4. Уэбб Ф. Биохимическая технология и микробиологический синтез. М.: Медицина, — 1969. — 560 с.
5. Соколенко А.И. Исследование процессов аерации питательных сред и разработка новых конструкций дрожжерастильных аппаратов. — Дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук, К.: КТИПП. — 1972. — 171 с.
6. Смирнов Н.Н. Биохимические реакторы. Л.: Химия. — 1990. — 283 с.
7. Запольський А.К., Мішкова-Клименко А.А., Астрелін І.М. та ін. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. К.: Лібра, 2000. — 552 с.
8. Справочник химика. Том III. М.: — Л.: — Химия, 1965. — 1005 с.