

## **ПОЛУЧЕНИЕ БИОГАЗА ИЗ ОТХОДОВ И СТОЧНЫХ ВОД ВИНОДЕЛЬЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

**Домарецкий В.А.,**

**д.т.н., профессор**

**Куц А.М.,**

**к. т.н., доцент**

**Билько М.В.,**

**к.т.н., доцент**

**Национальный университет**

**пищевых технологий**

**И.М. Мельник**

**к. т.н., доцент**

**Одесская национальная академия**

**пищевых технологий**

На всех этапах своего развития человек тесно связан с окружающим миром. Но из тех пор как появилось высокоиндустриальное общество, опасное вмешательство человека в природу резко усилилось, расширился объем этого вмешательства, оно стало разнообразным и сейчас угрожает стать глобальной опасностью для человечества. Интенсивное развитие сельского хозяйства и промышленности привело к увеличению вредных для человека выбросов во внешнюю среду редких и газообразных технических отходов.

В это время в значительной мере пересматриваются ранее сформированные подходы к производству и качеству выпускаемой пищевой продукции. При этом важно, чтобы от этапа увеличения выпуска продукции для удовлетворения возрастающих потребностей человечества одновременно осуществлялся переход к этапу увеличения качества этой продукции, при все возрастающих требованиях к экологической чистоте производственных процессов. С этой целью внедряются эффективные технологические процессы, разрабатываются принципиально новые подходы к организации безотходных или малоотходных энерго- и ресурсосберегающих технологий.

По затрате воды на единицу производимой продукции пищевая промышленность, в том числе и винодельческая, занимает одно из первых мест среди отраслей общественного производства. А высокий уровень ее потребления служит причиной большого объема образовавшихся сточных вод, которые имеют высокую степень загрязнения и потому представляют большую опасность для окружающей среды. Усредненный состав сточных вод винодельческих предприятий приведен в табл. 1 [3].

Наименование показателя	Завод первичного виноделия		Завод вторичного виноделия	Коньячный завод
	основное производство	цех утилизации		
<b>pH</b>	4,7-7,5	4,4-6,0	7, 2-9,6	4, 0-4,5
Химическое потребление кислорода ( <b>XПК</b> ), мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	380-6400	4000-30000	80-1000	3000-23000
Биологическое потребление кислорода ( <b>БПК<sub>5</sub></b> ), мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	300-4300	2800-23000	40-900	2000-13800
Массовая концентрация, мг/дм <sup>3</sup> :				
взвешенных веществ	800-10000	2400-17000	60-2500	1000-1000
сухого остатка	600-10000	10000-25000	260-2000	4500-8000
<b>остатка</b> прожаренного	150-1500	800-3000	90-200	1500-3400
<b>винной</b> кислоты	40-420	—	—	—
летучих кислот	6-110	—	—	—
фенольных веществ	5-70	—	—	—
<b>сахаров</b>	20-1300	—	—	—
белков	5-22	—	—	—
сульфатов	40-250	30-400	39-98	20-100
хлоридов	10-250	100-240	82-120	120-260
<b>азота</b> общего	3, 5-26	3-22	1, 0-2,1	70-270

азота аммонийного	1-23	1-50	1, 2-5,2	0-2,8
фосфора общего	0, 7-3,5	2-90	0-1,0	0-15

Таблица 1. Характеристика сточных вод винодельческих предприятий

Сточные воды **заводов** первичного виноделия относятся к наиболее загрязненным в пищевой промышленности. Особенно это касается производств по переработке вторичных продуктов виноделия. Они представляют собой гетерогенные многокомпонентные системы с резким колебанием качественного и количественного **составов** на протяжении всего **периода** работы **завода**. Во время переработки винограда в них **содержатся** остатки мякоти и кожицы виноградной ягоды, сусло и **гушевые осадки**. Такие воды имеют кислую реакцию, а в их химическом составе преобладают белки, **редуцирующие сахара, органические** кислоты, аминокислоты, **биополимеры** и фенольные вещества. В **межсезонный** период при мытье емкостей в сточные воды могут попасть остатки **вина, гущевых, дрожжевых** и клеевых осадков, **которые** содержат желатин, бентонит, желтую кровяную соль, фенольные вещества.

Сточные воды заводов вторичного виноделия менее **загрязненные**, чем первичного. Они **образуются** в основном во время уборки помещений, **мытья** посуды и **оборудования**. На степень их загрязнения **влияют** прессованные клеевые осадки, остатки **вина**, остатки бумаги и другие загрязнения со стоков бутыломоечных машин. Они имеют **слабощелочную** реакцию, содержат соду, **щелочь**, этиловый спирт, фенольные вещества и продукты их поликонденсации.

Сточные воды коньячного производства относятся к высококонцентрированным токсичным, содержат **большое** количество **органических** кислот, **сахаров**, полифенолов и других веществ, **которые образуются** во время получения коньячного **спирта**.

Во многих странах ведется поиск наиболее экономичных и высокоэффективных способов **очистки** сточных вод. В принципе это **соединение** классических методов **очистки** с новыми, **которые предусматривают анаэробные**

и аэробные способы **очистки** с использованием иммобилизованных микроорганизмов.

**Анаэробные** процессы разложения органических соединений с получением биогаза и его **использованием** для бытовых целей **известны** довольно давно. При этом, метановое брожение должно рассматриваться не только как средство защиты окружающей среды, но и как способ получения газообразного топлива, **ценных органических** удобрений и кормовых добавок. В своем составе биогаз содержит 60-70 % **метана**, 15-45 % **диоксида углерода**, 2-3 % **азота**, 1-2 % **водорода**, около 1 % **кислорода**, встречаются следы сероводорода и других газов. Теплота сгорания биогаза равняется 20-27 **МДж/м<sup>3</sup>**. Он, как и природный газ, относится **к** наиболее экологически-чистым видам топлива. **Один** кубический метр биогаза **эквивалентный** 0,6 м<sup>3</sup> природного **газа**, 0,7 дм<sup>3</sup> **мазута**, 0,4 дм<sup>3</sup> **бензина**, 3-4 **кг** дров или 12 кг брикетов торфа. При сжигании 1 м<sup>3</sup> **биогаза** можно получить 2, 5-3 **кВт×ч** электроэнергии или 3-5 **кВт** тепловой энергии.

Производство биогаза, который является продуктом **анаэробного сбраживания органических** отходов предприятий пищевой промышленности, в том числе и сточных водах, дает возможность не только получить дополнительную энергию (тепловую и электрическую), но и решить экологическую проблему загрязнения окружающей среды (воды, **воздуха**) вредными веществами.

Следует отметить, что **в** развитых странах мира **органические** отходы животноводства, агропромышленного комплекса, предприятий общественного питания и пищевой промышленности перерабатывают на газ не только **в** индивидуальных условиях, но и создаются специализированные **большие** предприятия по переработке отходов, оснащенные современным **оборудованием**, что дает возможность перерабатывать как **твердые**, так и жидкие отходы.

На предприятиях винодельческой промышленности биогаз можно использовать: в системах отопления любых помещений, для сушки отходов производства, в бытовых газовых плитах, в специальных генераторах для

производства электроэнергии, для подогрева воды, **отопления** теплиц и других целей.

Метановое брожение **есть строго анаэробным** процессом и осуществляется **сложными** микробными ассоциациями в особых аппаратах-**метантенках**. **Современные метантенки** изготавливают из стали или железобетона. Они **оснащены** системами автоматического **управления**, имеют вид цилиндрических резервуаров с коническим днищем и колпаком для аккумуляции биогаза.

**Исследование** метанового брожения начались в конце **XIX века**. Еще в 1902 г. **В. Л. Омелянский**, исследуя метановое брожение, приписывал этот процесс одному виду микроорганизмов. Однако, дальнейшие исследования показали, что **анаэробные целлюлолитические** бактерии **образовывают** только предшественники - **органические** кислоты, спирты, водород и **диоксид углерода**, из которых дальше синтезируется метан [5].

**Биодеградация органических** веществ во время метанового брожения в метантенках протекает **в три** последовательных фазы (табл. 2) [2].

Группы бактерий, которые принимают участие в процессе	Исходные вещества	Продукты, которые образовались
<i>Биогидролиз полимеров и ацидогенез</i>		
<b>Гидролитические ацетогенные</b>	Комплекс <b>органических</b> веществ	Высшие <b>жирные</b> кислоты
<i>Ацетогенез и дегидрогенезация</i>		
<b>Водородобразующие</b> бактерии	Высшие <b>жирные</b> кислоты	Водород, <b>диоксид углерода</b> , уксусная кислота
<i>Метаногенез</i>		
Метанобразующие бактерии	Водород, <b>диоксид углерода</b> , уксусная кислота	Метан, <b>диоксид углерода</b>

Таблица 2. Фазы метанового брожения

На первой, гидролитической фазе около 76 % органических веществ превращается в высшие жирные кислоты, до 20 % - в ацетат и 4 % - в водород. Она может быть разбита на фазы гидролиза и ацидогенеза (образование кислот). Во второй фазе основными процессами являются образования из высших кислот ацетата (52 %) и водорода (24 %). Во время третьей фазе (брожение) метаногенные бактерии образуют из ацетата 72 % метана, а из водорода и диоксида углерода - 28 % метана. Соотношение промежуточных и конечных продуктов метанового брожения зависит от химического состава среды, условий ферментации и присутствующей микрофлоры.

В первой фазе брожения принимают участие микроорганизмы, которые владеют целлюлолитической, протеолитической, липолитической, сульфатовосстанавливающей, динитрофикующей и другими видами активности. Состав доминирующей микрофлоры во время этой фазы зависит, в первую очередь, от состава поданного в метантенки субстрата и химической природы дегидрированных органических веществ.

Важная роль в процессах метанового брожения принадлежит ацетогенным и водородобразующим бактериям. Эти бактерии превращают пропионат в ацетат, диоксид углерода и водород, если в среде одновременно присутствуют водородусваивающие бактерии. Водород образуется при окислении  $\text{NADH}_2$  с образованием  $\text{NAD}$ . Содержание водорода в среде зависит не только от ацетогенных бактерий, но и от водородусваивающих метаногенов. Метаногенная система будет работать эффективно при условии, если парциальное давление водорода будет низким. Тогда соединения, которые содержат углерод, конвертируются в ацетат, диоксид углерода и водород, а разные жирные кислоты будут накапливаться плохо. В условиях загрузки биореактора легкодеградируемым субстратом концентрация водорода может увеличиваться, а в среде будут накапливаться пропионовая, масляная и другие органические кислоты.

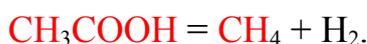
Третья, метаногенная фаза протекает при участии метанобразующих анаэробных бактерий, которые относятся к древнейшему царству живых

существ – архибактериям. Строение и метаболизм метанутворяющих бактерий сильно отличаются от прокариотов. Так, у метаногенов маленький геном – около одной трети генома кишечной палочки. Они отличаются также и по последовательности нуклеотидов в РНК. Энергию для роста эти бактерии получают в результате восстановления наиболее окисленного соединения  $\text{H}_2$  в наиболее восстановленное  $\text{CH}_4$ .

Как субстрат много из метаногенов потребляют формиат, который трансформируют в метан:

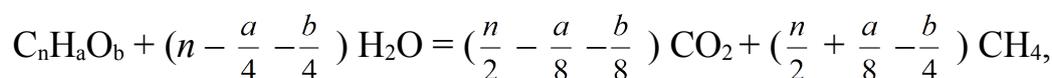


Однако, при переработке разных промышленных и коммунальных сточных вод основным субстратом для метаногенов является ацетат, который превращается в метан по реакции:



Некоторые метаногены конвертируют в метан также метанол и метиламин. Метан при метановом брожении образуется также из диоксида углерода и водорода, которые являются нормальными продуктами метаболизма ацетогенных бактерий.

Количество газа, получаемого с 1 моля органической кислоты в процессе брожения, можно определить по уравнению Басвелла:



где  $n$ ,  $a$ ,  $b$  – число атомов углерода, водорода и кислорода в соответствующей кислоте при  $30^\circ\text{C}$  и нормальном давлению.

С увеличением длины углеродной цепочки кислоты увеличивается количество образуемого газа. Так, с 1 г муравьиной кислоты образуется  $540 \text{ см}^3$ , с 1 г уксусной –  $823 \text{ см}^3$ , с 1 г масляной –  $1055 \text{ см}^3$ , с 1 г капроновой –  $1224 \text{ см}^3$ . Экспериментально установлено [2], по скорости потребления органические кислоты распределяются в такой нарастающей последовательности: пропионовая, капроновая, валерьяновая, муравьиная, масляная, уксусная. Более всего интенсивно сбраживается уксусная кислота.

Метан образуется также из других компонентов питательного субстрата. Так, при потреблении 1 г углеводов образуется 886 см<sup>3</sup> метана, жира – 1355 см<sup>3</sup>, а белков – 587 см<sup>3</sup>.

Метаногенез зависит в большой степени от химического состава среды и физических факторов. Метаногены строгие анаэробы и потому кислород для них является ядом. Значение окислительно-восстановительного потенциала при котором лимитируется их рост равняется 330 мВ, а оптимум - около 400 мВ. Однако кратковременная аэрация метантенка не приводит к гибели метаногенов, так как сопутствующая им факультативно-анаэробна микрофлора утилизирует кислород и уже через 2 суток метаногенез восстанавливается [2].

Метанообразующие бактерии хорошо развиваются и превращают субстрат в метан при рН 6-8. По температурному оптимуму метаногены сильно отличаются. В природе встречаются как психрофилы, так и термофилы, которые выживают даже при температуре 97 °С. Так, при температуре 47-55 °С образуется около 2,5 м<sup>3</sup> биогаза/м<sup>3</sup> метантенка в сутки, при 35-38 °С – 1, 5-2,0 м<sup>3</sup>, а при 15 °С – около 0,1 м<sup>3</sup> [5]. Таким образом, больше биогаза из единицы объема аппаратуры получают при осуществлении термофильного процесса. Однако большинство метантенков работает в мезофильном режиме при температуре 35-45 °С, в котором процесс протекает более стабильно по сравнению с термофильным.

Чтобы обеспечить образование клеточной биомассы, в среде должны содержаться в достаточном количестве необходимые питательные вещества. Так, соотношение ХПК : N : P должно быть 700 : 5:1, нельзя допускать избытка азота (C : N не менее 20:1). Уровень токсичности ионов аммиака для метанообразующих бактерий 1500-2000 мг/дм<sup>3</sup>, цианида (CN<sup>-</sup>) – 0, 5-1 мг/дм<sup>3</sup>, калия, натрия и кальция – 3000-6000 мг/дм<sup>3</sup>.

Метаногенез ингибируется при концентрации сульфатов 100-150 мг/дм<sup>3</sup>, которые при метановом брожении сульфатобразующими бактериями восстанавливаются в H<sub>2</sub>S. Процесс метаногенеза замедляется при концентрации детергентов около 15 мг/дм<sup>3</sup>, антибиотиков и некоторых других веществ.

Если метановое брожение не ингибировано, при температуре 35 °С выход метана составляет 0, 34-0,36 м<sup>3</sup> с 1 кг потребленного ХПК или 0, 91-0,93 м<sup>3</sup> с 1 кг

использованного **органического** углерода. Когда эти показатели ниже, можно **предположить**, что **метаногенез** **ингибируется** каким-то фактором. Об этом, в частности, свидетельствует **изменение** реакции среды в сторону ее **подкисления**, **накопление пропионата** и т.п. Сумма летучих жирных кислот в среде не должна превышать 250 мг/дм<sup>3</sup>.

Для восстановления интенсивности метанового брожения можно снижать скорость подачи субстрата, **подщелачивать среду** химическими веществами, разбавлять стоки водой, удалять токсичные соединения **предварительной** обработкой сточных вод. Интенсифицировать метановое брожение можно также, разделяя процесс на **две** стадии: первую **предварительную**, в время которой в отдельном аппарате или секции реализуется гидролиз субстратов, и вторую - **собственно метаногенез**. Это позволяет локализовать специфическую для каждой стадии микрофлору и обеспечить наиболее благоприятные условия для развития каждой группы микроорганизмов: в первой - преимущественно **гидролитические** и **ацетогенные**, во второй - главным образом **метаногенные**.

В процессе биологической **метангенерирующей** обработки **органических** отходов предприятий, а также отходов агропромышленного комплекса (виноградарства), **образуется** не только биогаз, но и экологически **чистые жидкие** и **твердые органические** удобрения.

**Жидкие** удобрения (**активный ил**) - это обеззараженная, **дезодорованная** жидкость, **которая** имеет в своем **составе целый** комплекс компонентов и является прекрасным **органическим** удобрением для **разных** сельскохозяйственных культур, особенно винограда.

**Твердое** удобрение (**обезвоженный активный ил**) не имеет запаха **исходного** сырья, не содержит в своем **составе** патогенной микрофлоры, а **всхожесть** дикорастущих **семян, которые** попали в первоначальные **органические** отходы, сводится к нулю. В целом, **обезвоженный активный ил** является высококонцентрированным, обеззараженным **органическим** удобрением, готовым для непосредственного внесения в грунт. Он также может быть использован как основное сырье для получения **биоудобрений** с **соответствующими добавками**. Также удобрения содержат **минерализованный**

азот в виде солей аммония, **минерализованный** фосфор, калий и другие **необходимые** для растений **макро-** и микроэлементы, биологически **активные** вещества и др. Одна тонна таких удобрений по своей эффективности для растения эквивалентная 80-100 т перегноя.

Как и **жидкие**, так и **твердые** удобрения, **полученные** в виде активного ила после метанового брожения с **соответствующими добавками**, не имеют патогенной микрофлоры, **семян** сорняков, нитратов и нитритов, специфических ароматов, радиоактивных и канцерогенных соединений. **Применение** таких удобрений в Московской, Тульской и Кемеровской областях способствовало **увеличению** урожайности **разных** сельскохозяйственных культур (от клубники до картофеля) в 1, 5-3 раза. Норма применения удобрений составляет 2-3 т на 1 га в год.

Особенностью метанового брожения **есть также** то, что около 95 % **органических** веществ трансформируется в биогаз и только 5 % используется на собственные нужды **самих** микроорганизмов, иммобилизованных на специальных **носителях**, смонтированных в **метантенках**.

Для полной **очистки** сточных вод на предприятиях необходимо применять **анаэробный** (в **метантенках**) и аэробный (в **аэротенках**) способы их обработки.

Биологическая аэробная очистка осуществляется в биофильтрах, **аэротенках**, на оросительных полях и в биологических прудах. Биофильтры строят в виде железобетонных резервуаров диаметром до 30 м и высотой: **низкие** - 1,5-2 м, **высокие** - 2-4 м и башенные - 10-20 м. На дырчатое днище резервуара выкладывают щебень, гальку, керамзит или решетчатые блоки **из** пластмассы. На поверхности уложенных материалов находятся микроорганизмы, **которые** усваивают **органические** вещества сточных вод. Микроорганизмы **превращают** сложные **органические** вещества в низкомолекулярные **органические** и неорганические соединения (преимущественно на **диоксид углерода**, метан, аммиак и воду).

**УкрНИИспиртбиопрод** и ООО "**Интермаш**" разработали технологию двухступенчатой **очистки** сточных вод спиртовых **заводов** [6], которая включает в себя **анаэробную предварительную очистку** их в **метантенках** с **образованием**

биогаза и заключительную аэробную **очистку**. Принципиальная схема материальных потоков разработанной технологии показана на рис. 1.

**Анаэробна** стадия **очистки** концентрированных сточных вод имеет потребность в обеспечении оптимальной температуры процесса 35-37° С. Во время **метаногенеза** **образовывается** биогаз, **который** нужно утилизировать и тем самым экономить потребление основного топлива для обеспечения производственных целей.

После **анаэробной** **очистки** сточные воды будут относиться к классу концентрированных, так как их показатель **ХПК** может быть в пределах 1200-1300 **мг** O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Вторая заключительная стадия **очистки** сточных вод - аэробная проводится с использованием воздуха и микроорганизмов, иммобилизованных на стационарных волокнистых **носителях**.

Перед классическими способами **очистки** сточных вод такая система биологического **очистки** с помощью микроорганизмов, иммобилизованных на **недвижимых** волокнистых **носителях**, имеет следующие преимущества:

- ускоренный** запуск системы и возможность продолжительных остановок;
- уменьшение** затрат воздуха до 30 %;

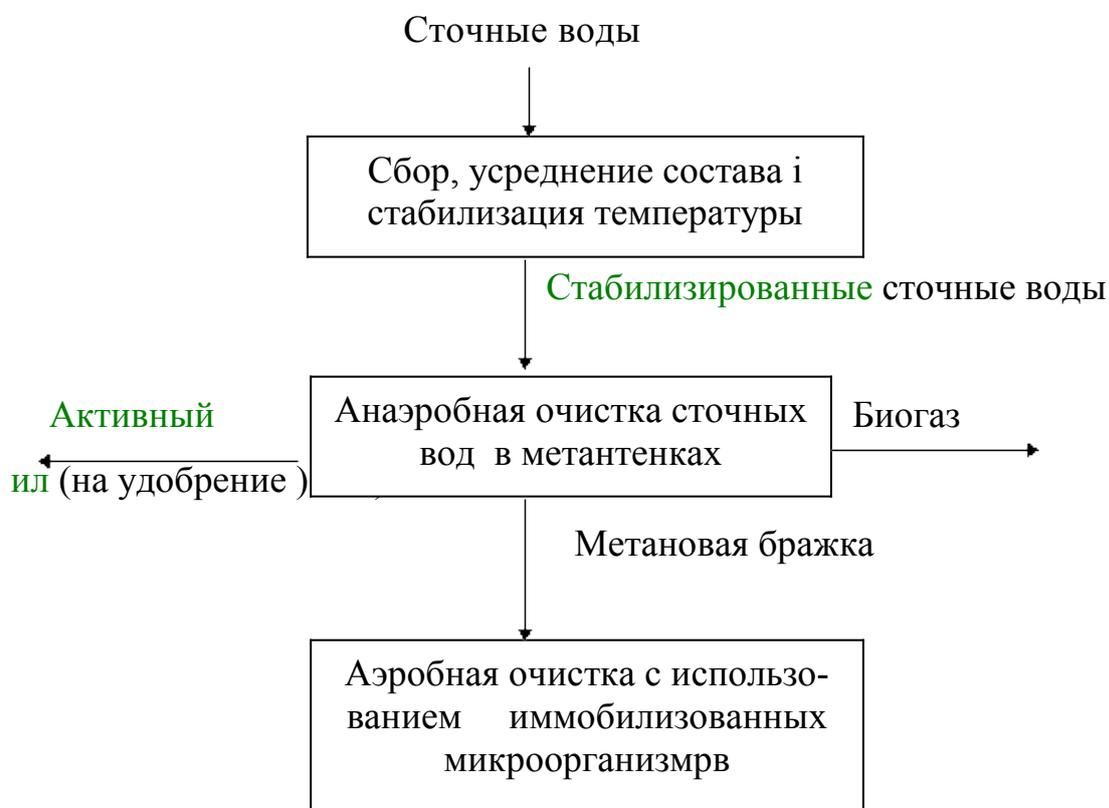




Рис 1. Принципиальная технологическая схема двухступенчатой  
очистки сточных вод

высокая стабильность **очистки** независимо от концентрации загрязнений в сточных водах;

минимум оборудования и простота его обслуживания;

отсутствие **жидких** отходов;

стабильность в работе при пиковых **нагрузках**.

Биологическая **очистка** сточных вод проводится в непрерывном потоке, **который** повышает производительность оборудования, облегчает условия работы обслуживающего персонала, дает возможность автоматизировать все процессы.

**Использование** современных **метантенков** дает возможность поддерживать высокую концентрацию биомассы в зоне брожения ( 60-80 г/дм<sup>3</sup>), повысить **нагрузку до 17-18 кг ХПК O<sub>2</sub>/м<sup>3</sup> метантенка** и сократить **длительность очистки** до 1,5-2 суток. Интенсификация скорости потребления **органических** и минеральных веществ повышает эффективность **очистки** за счет уменьшения капитальных **затрат на сооружение метантенков**.

После **анаэробной очистки** сточные воды дочищают аэробным способом с использованием микроорганизмов, иммобилизованных на биологически инертном полиамидном волокнистом **носителе**, **который** имеет высокие **адгезийные** свойства к микрофлоре **аеротенка**. Иммобилизация аэробных микроорганизмов на **носителе** способствует уменьшению их выноса с очищенными сточными водами, создать пространственную секцию, в которой каждое **образование** занимает **свое удобное** места и тем самым **повышает** эффективность **очистки**.

Таким образом, по основным показателями ХПК и БПК анаэробно-аэробная очистка уменьшает загрязнение сточных вод на 98,2 и 99,8 % соответственно. Дальнейшая их доочистка осуществляется цианобактериями в фотобиореакторах или в биопрудах, после чего очищенные сточные воды можно скидывать в открытые водоемы.

Разработанная технология имеет большие преимущества перед существующими потому, что позволяет очищать сточные воды с любой концентрацией загрязняющих веществ, сократить продолжительность очистки с 500 до 90 часов, уменьшить капитальные затраты на строительство очистительных сооружений, получить дополнительное топливо - биогаз и активный ил, как удобрение для сельского хозяйства.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баадер В., Доне Э., Бренндерфер М. Биогаз (теория и практика). - М.: Колосъ, 1982. - 148 с.
2. Беккер М.Э., Лиепиньш Г.К., Райпулис Э.П. Биотехнология. - М.: Агропромиздат, 1990. - 334 с.
3. Валуйко Г.Г., Домарецкий В.А., Загоруйко В.О. Технология вина. - К.: Центр учебной литературы, 2003. - 604 с.
4. Справочник по виноделию. Изд. 3-е, перераб. и доп. / Под ред. Г.Г. Валуйко и В.Т. Косюры. - Симферополь: "Таврида", 2005. - 587 с.
5. Трансформация продуктов биосинтеза /М.Э. Беккер, Ю.Э. Швинка, Т.В. Лука и др. // Под ред. М.Э. Беккера. - Рига: Зинатне, 1984. - 252 с.
6. Шиян П.Л., Сосницький В.В., Олійнічук С.Т. Инновационные технологии спиртовой промышленности. Теория и практика. - К.: Издательский дом "Асканія", 2009. - 424 с.