

А.М. Куц, канд. техн. наук

A. Kuts

П.Л. Шиян, д-р техн. наук

P. Shiyan

В.А. Домарецький, д-р техн. наук

V. Domarezki

І.В. Мельник, канд. техн. наук

I. Melnik

**ІННОВАЦІЙНА АНАЕРОБНО-АЕРОБНА ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИСТКИ
СТІЧНИХ ВОД ТА ВІДХОДІВ ПІДПРИЄМСТВ
ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ
INNOVATIVE ANAEROBIC-AEROBIC WASTEWATER TREATMENT
TECHNOLOGY AND WASTE OF FOOD INDUSTRY ENTERPRISES**

Наведені особливості двохступеневої технології очистки стічних вод та відходів підприємств харчової промисловості, яка має значні переваги порівняно із класичними способами. Інноваційна технологія дозволяє зменшити забрудненість стічних вод за показниками хімічного і біологічного споживання кисню на 98,2 і 99,8 % відповідно.

Ключові слова: анаеробна і аеробна очистка стічних вод, метанове бро-
діння, біогаз, метантенк, аеротенк, іммобілізовані мікроорганізми

Features innovative technology waste water and wastes of food industry, which has significant advantages compared with classical methods. The proposed technology allows to reduce the pollution of waste waters for indicators of chemical and biological consumption sour family of 98.2 and 99.8 per cent respectively.

Key words: *anaerobic and aerobic wastewater treatment and methane fermentation, biogas, digester, aeration, immobilized microorganisms*

У наш час значною мірою переглядаються раніше сформовані підходи до виробництва і якості виробленої харчової продукції. При цьому важливо, що від етапу збільшення випуску продукції для задоволення зростаючих потреб людства одночасно здійснюється перехід до етапу збільшення як якості такої продукції, так і до зростання вимог до екологічної чистоти виробничих процесів. Із цією метою розробляються і впроваджуються ефективні технологічні процеси, розробляються принципово нові підходи до організації безвідхідних або маловідхідних енерго- і ресурсосберегаючих технологій.

За витратами води на одиницю продукції харчова промисловість займає одне з перших місць серед галузей суспільного господарства. А високий рівень її споживання сприяє утворенню великих об'ємів стічних вод та відходів, які мають високий ступінь забруднення й тому становлять значну небезпеку для навколишнього середовища.

Сьогодні підприємства харчової промисловості переробляють на продукти харчування великі об'єми рослинної і тваринної сировини, з яких у багатьох виробництвах використовується лише незначна її частина. Особливо багато відходів утворюється в плодоовочевому виробництві. Так, при переробці зеленого горошку відходи (стручки тощо) складають біля 80 % маси сировини, томатів (вижимки тощо) – 45 %.

Економічна і соціальна необхідність широкого використання в господарському обороті відходів виробництва, як вторинних сировинних ресурсів, та одержання з них доповнюючих продуктів харчового, технічного і кормового призначення підкреслюється в багатьох Державних програмах. Але їх використання залишається на низькому рівні.

Стічні води підприємств харчової промисловості являють собою складні полідисперсні системи основні компоненти яких мають харчову і біологічну цінність: білки, вуглеводи, жири та продукти їх розпаду, органічні кислоти,

вітаміни, ферменти, пігменти та ін. Залежно від їх концентрації вони можуть мати такі показники якості: рН – 4...7,5, біологічне споживання кисню (БСК₅) – 1200...41000 мг О₂/дм³, хімічне споживання кисню (ХСК)– 1760...52580 мг О₂/дм³, масова концентрація сухого залишку – 1000...12000 мг/дм³, E_h – -430...380 мВ.

Для комплексної переробки стічних вод та відходів виробництва необхідно вивчити їх склад та джерела його утворення. Така переробка повинна забезпечити показники, що дозволяють скидати очищені стоки у водні об'єкти, а також утилізацію стоків і утворених при цьому осадів з отриманням товарних продуктів або вторинної сировини.

Сучасна практика переробки промислових відходів базується на використанні як аеробних, так і анаеробних мікробіологічних процесів. Аеробні процеси розкладання органічних сполук здійснюються швидше анаеробних, що обумовлено більш швидким протіканням процесів метаболізму в клітинах мікроорганізмів за рахунок хорошої забезпеченості енергією. При цьому мікробна маса сильно збільшується за рахунок асиміляції вуглеводів, сполук азоту і фосфору. Але при цьому втрати азоту досягають 40 %, що знижує цінність отриманих добрив [1].

В анаеробних умовах ріст і розмноження мікроорганізмів проходить більш повільно. Анаероби дуже економно конвертують одні органічні сполуки в інші, зберігаючи в утворених нових сполуках значні кількості енергії. Під час анаеробної переробки відходів із органічних сполук у підсумку утворюється біогаз, до складу якого входять 60...70 % метану, 15...45 % діоксиду вуглецю, 2...3 % азоту, 1...2 % водню, біля 1 % кисню, зустрічаються сліди сірководню та інших газів. Теплота спалювання біогазу складає 20...27 МДж/м³. Він, як і природний газ, відноситься до найбільш екологічно чистих видів палива. Один кубічний метр біогазу еквівалентний 0,6 м³ природного газу, 0,7 м³ мазуту, 0,4 дм³ бензину, 3...4 кг дров або 12 кг брикету торфу. Внаслідок спалювання 1 м³ біогазу можна одержати 2,5...3 кВт/год електроенергії або 3...5 кВт теплової енергії.

Таким чином, виробництво біогазу дає можливість не тільки одержати додаткову енергію (теплову і електричну), але і вирішити екологічну проблему забруднення навколишнього середовища.

Слід відмітити, що в розвинутих країнах світу відходи тваринництва, птахівництва, агропромислового комплексу, підприємств громадського харчування і харчової промисловості переробляють на біогаз не тільки в індивідуальних умовах, але і створюються спеціалізовані оснащені сучасним обладнанням великі підприємства, що дає можливість переробляти як тверді, так і рідинні відходи.

На підприємствах харчової промисловості України біогаз можна використовувати в системах опалювання любых приміщень, для сушіння напівпродуктів, харчової сировини і кінцевих продуктів, в побутових газових плитах, в спеціальних генераторах для виробництва електроенергії, для підігріву води, тощо.

Метанове бродіння є виключно анаеробним процесом і здійснюється складними мікробними асоціаціями в спеціальних апаратах – метантенках. Сучасні метантенки виготовляють із заліза або залізобетону, оснащують системами автоматичного управління і механічного миття та вивантаження активного мулу. Вони мають вигляд циліндричного або прямокутного резервуару з герметичною кришкою для акумуляції біогазу.

Раніше, досліджуючи метанове бродіння, вчені приписували цей складний біохімічний процес лише одному виду мікроорганізмів. Подальші дослідження показали, що анаеробні целюлолітичні бактерії утворюють лише попередники – органічні кислоти, спирти, водень і діоксид вуглецю, з яких потім синтезується метан.

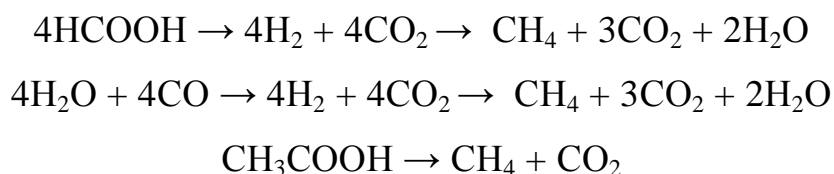
Доведено [1,2], що біодеградація органічних речовин в період метанового бродіння в метантенках проходить в три послідовних фази. В першій гідролітичній фазі під дією гідролітичних ацетогенних бактерій біля 76 % органічних речовин перетворюється у вищі жирні кислоти, до 20 % – в ацетат і 4 % – у водень. Перша фаза ділиться на дві підфази: гідролізу і ацидогенезу

(утворення кислот). Під час другої фази основними біохімічними процесами є утворення із вищих жирних кислот ацетату (52 %) та водню (24 %). В третій фазі (бродиння) метаногенні бактерії утворюють із ацетату 72 % метану, а з водню та діоксиду вуглецю – 28 % метану. Співвідношення проміжних і кінцевих продуктів метанового бродиння залежить від складу середовища, умов ферментації і присутньої мікрофлори.

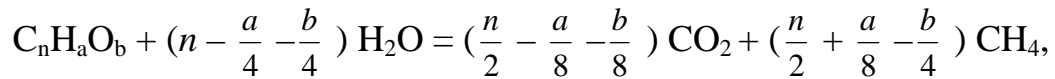
В першій фазі бродиння приймають участь мікроорганізми, які мають високу целюлолітичну, протеолітичну, ліполітичну, сульфатвідновлюючу, дінітрфікуючу та інші види активності. Склад домінуючої мікрофлори в період цієї фази залежить, в першу чергу, від хімічного субстрату та хімічної природи дігідрованих органічних сполук.

Провідна роль в біохімічних процесах метанового бродиння належить ацетогенним та воднепродукующим бактеріям, які перетворюють пропіонат в ацетат і діоксид вуглецю у водень за умови наявності в середовищі воднеспоживаючих мікроорганізми. Водень утворюється при окисленні НАДН₂ з утворенням НАД. Вміст водню в середовищі залежить не тільки від ацетогенних бактерій, але і від воднеспоживаючих метаногенатів. Метаногенна система буде працювати більш ефективно за умови низького парціального тиску. В таких випадках водневмісні сполуки конвертуються в ацетат, діоксид вуглецю і водень, а різні жирні кислоти будуть накопичуватись в невеликій кількості.

Остання третя метаногенна фаза, на якій метан утворюється із діоксиду вуглецю та водню, протікає за активної участі метаноутворюючих анаеробних бактерій. Окрім того, поряд деякі мікроорганізми здатні в якості субстрату використовувати форміат, оксид вуглецю або ацетат. Але в цьому випадку першим етапом реакції є утворення діоксиду вуглецю та водню:



Кількість газу, одержуваного з 1 моля органічної кислоти в процесі бродіння, можна визначити по рівнянню Басвелла:



де n , a , b – число атомів вуглецю, водню й кисню у відповідній кислоті при 30° С і нормальному тиску.

Із зростанням довжини вуглецевого ланцюга кислоти, збільшується кількість утвореного газу. Так, із 1 г мурашиної кислоти утворюється 540 см³ газу, із 1 г оцтової кислоти – 823 см³, із 1 г масляної – 1055 см³, із 1 г капронової – 1224 см³. Найбільш інтенсивно вживається оцтова кислота, а за наявності в середовищі суміші кислот вони споживаються в такій послідовності: оцтова, масляна, мурашина, валеріанова, капронова, пропіонова.

Метан утворюється також із других компонентів поживного середовища. Так, при вживанні 1 г вуглеводів його утворюється 886 см³, жиру – 1355 см³, білків – 587 см³.

Інтенсивність залежить в основному від фізико-хімічного складу середовища. Метаногени особливі анаероби і кисень для них є отрутою. Але короткочасна аерація повітрям суміші стічних вод в метантенку не приводить до інгибування метаногенів, так як супутня їм факультативно анаеробна мікрофлора утилізує кисень і вже через дві доби метаногенез відновлюється.

Метаноутворюючі бактерії активно розвиваються і метаболізують субстрат в метан при рН 6...8. Важливу роль при метановому бродінні відіграє температура середовища. Так, при температурі бродіння 47...55°С утворюється біля 2,5 м³ з 1 м³ метантенку на добу, при 35...38°С – 1,5...2,0 м³, а при 15°С – біля 0,1 м³. Таким чином, більше біогазу з одиниці об'єму апаратури одержують при реалізації термофільного біохімічного процесу. Однак, практика показала, що більш ефективно і стабільно метантенки працюють в мезофільному режимі при температурах 35...45°С.

Щоб забезпечити формування клітинної біомаси та ефективний метаболізм мікроорганізмів, середовище, яке очищується, повинно містити в сво-

єму складі необхідну кількість живильних речовин. Так, оптимальне співвідношення ХСК : N : P повинно бути в межах 700 : 5 : 1, не допускається надлишок азоту (C : N не менше 20 : 1). Рівень токсичних іонів аміаку для метаноутворюючих бактерій 1500...2000 мг/дм³, ціаніду (CN⁻) – 0,5...1 мг/дм³, калію, натрію і кальцію – 3000...6000 мг/дм³.

Метаногенез інгибується при концентрації сульфатів 100...150 мг/дм³, які при метановому бродінні сульфатвідновлюючі бактерії відновлюють до H₂I. Біохімічний процес метаногенезу уповільнюється при концентрації детергентів біля 15 мг/дм³, антибіотиків та інших інгибуючих речовин.

Якщо метанове бродіння не інгибоване, тоді при оптимальній температурі 35°C вихід метану складе 0,34...0,36 м³ із 1 кг вжитого ХСК або 0,91...0,93 м³ із 1 кг використаного бактеріями органічного вуглеводу. Якщо ці показники знижуються, тоді метаногенез інгибується якимось факторами або небажаними для бродіння компонентами. Про це свідчить зміна реакції середовища в сторону його підкислення, накопичення пропіонату тощо. Тому сума летких жирних кислот в середовищі не повинна перевищувати 250 мг/дм³.

Для відновлення інтенсивності метанового бродіння необхідно знижувати подачу субстрату, підвищувати лужність під час попередньої обробки стічних вод. Інтенсифікувати метанове бродіння можна також за допомогою розділення біохімічного процесу на дві стадії: попередню, в якій в окремому апараті або секції метантенка реалізується гідроліз субстрату, і другу – власне метаногенез. Все це дозволяє локалізувати специфічну для кожної стадії мікрофлору і забезпечити найбільш сприятливі умови для розвитку і ефективного метаболізму кожної групи мікроорганізмів.

В процесі біологічної метаногенеруючої обробки органічних відходів підприємств харчової промисловості та агропромислового комплексу утворюється не тільки біогазу, але і екологічно чисті рідкі та тверді органічні добрива (активний мул). Вони містять в своєму складі мінералізований азот у вигляді солей амонію, мінералізований фосфор, калій та інші необхідні для рос-

лин макро- і мікроелементи, біологічно активні речовини тощо. Одна тонна таких добрив за своєю ефективністю еквівалентна 80...100 т гною. Дуже важливо, що в активному мулі після метанового бродіння з відповідними добавками відсутні патогенна мікрофлора, насіння бур'янів, нітрати і нітроти, специфічні аромати, радіоактивні і канцерогенні сполуки. При застосуванні їх у кількості 2...3 т на 1 га в рік значно збільшується врожайність різних сільськогосподарських культур (від полуниці до картоплі).

Особливістю метанового бродіння є те, що біля 95 % органічних речовин трансформується в біогаз і тільки 5% направляється на енергетичну потребу самих мікроорганізмів, іммобілізованих на спеціальних екологічно чистих носіях в метантенках.

Таким чином, для максимальної очистки стічних вод підприємств харчової промисловості необхідно застосовувати двоступеневу систему, яка передбачає анаеробний і аеробний методи їх обробки. Після анаеробної очистки на першому ступені стічні води можна віднести до класу концентрованих, так як їх показник ХСК буде знаходитись в межах 1200...1800 мг $O_2/дм^3$. Друга заключна ступінь очистки стічних вод – аеробна, яка проводиться з застосуванням повітря і спеціальних мікроорганізмів, іммобілізованих на стаціонарних волокнистих носіях в аеротенках.

Перед класичними методами очистки стічних вод така система з використанням мікроорганізмів, іммобілізованих на нерухомих волокнистих носіях, має наступні переваги: прискорений запуск системи й можливість тривалих зупинок; зменшення витрат повітря до 30 %; висока стабільність очистки незалежно від концентрації забруднень у стічних водах; мінімум устаткування й простота його обслуговування; відсутність рідких відходів; стабільність у роботі при пікових навантаженнях.

Використання інноваційної двохступеневої анаеробно-аеробна очистки стічних вод спиртових заводів [2] при застосуванні сучасних метантенків дає можливість підтримувати високу концентрацію біомаси в зоні бродіння (60...80 г/дм³), підвищити навантаження до 17...18 кг ХСК $O_2/м^3$ метантенка

й скоротити тривалість очистки до 1,5...2 діб. Інтенсифікація швидкості споживання органічних і мінеральних речовин підвищує ефективність очистки за рахунок зменшення капітальних витрат на спорудження метантенков. За основними показниками ХСК і БСК забрудненість стічних вод зменшується на 98,2 і 99,8 % відповідно. Подальшу доочистку стічних вод проводять ціано-бактеріями у фотобіореакторах або біопрудах, після чого очищенні стічні води можна направляти у відкриті водоймища для розведення риби, купання тощо.

Таким чином, інноваційна технологія очистки стічних вод та відходів підприємств харчової промисловості дозволяє очищати стічні води з будь-якою концентрацією забруднюючих речовин, скоротити тривалість очистки з 500 до 90 год., зменшити капітальні витрати на будівництво очисних споруд, одержати так необхідні для підприємств біогаз, як додаткове джерело енергії, та активний мул, як добриво для сільського господарства.

Висновок

Для максимальної очистки стічних вод підприємств харчової промисловості з отриманням біогазу і активного мулу необхідно застосовувати двоступеневу систему із застосуванням спеціальних мікроорганізмів, іммобілізованих на стаціонарних волокнистих носіях, яка передбачає анаеробну очистку в метантенках та аеробну очистку в аеротенках.

ЛІТЕРАТУРА

1. Беккер М.Е., Лиєпиньш Г.К., Райпулис Е.П. Биотехнология. – М.: Агропромиздат, 1990. – 334 с.
2. Шиян П.Л., Сосницький В.В., Олійнічук С.Т. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика. – К.: Видавничий дім “Асканія”, 2009. – 424 с.

Надійшла до редколегії