

Напрацьовано технологію очищення стічних вод солодового заводу від фосфатів в системі анаеробно-аеробних біореакторів з одночасним одержанням біоводню у біоелектрохімічній системі. Біотехнологічна схема містить блоки очищення стічних вод для зниження концентрації завислих речовин, ХСК, фосфатів та інших забруднюючих довілля речовин, а також біоелектрохімічну систему генерації біоводню

Ключові слова: біотехнологія, біоелектрохімічна система, очищення від фосфатів, анаеробно-аеробні біореактори, біоводень

Разработана технология очистки сточных вод солодового завода от фосфатов в системе анаэробно-аэробных биореакторов с одновременным получением биоводорода в биоэлектрохимической системе. Биотехнологическая схема содержит блоки очистки сточных вод для снижения концентрации: взвешенных веществ, ХПК, фосфатов и других загрязняющих окружающую среду веществ, а также биоэлектрохимическую систему генерирования биоводорода

Ключевые слова: биотехнология, биоэлектрохимическая система, очистка от фосфатов, анаэробно-аэробные биореакторы, биоводород

ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД СОЛОДОВОГО ЗАВОДУ З ОДЕРЖАННЯМ БІОВОДНЮ

М. Ю. Козар*

E-mail: marinakpi@gmail.com

К. О. Щурська*

E-mail: evdoksiya@gmail.com

Л. А. Саблій

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: larisasabliy@mail.ru

Є. В. Кузьмінський

Доктор химических наук, профессор*

E-mail: kuzminskiy@fbt.ntu-kpi.kiev.ua

*Кафедра экобиотехнологии и биоэнергетики
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

1. Вступ

З розвитком харчової промисловості України, а саме виробництво солоду для хлібопекарських, кондитерських чи пивоварних заводів, як для внутрішнього ринку та і на експорт значно збільшилось. Як наслідок, вміст фосфатів у стічних водах (господарсько-побутових та харчової промисловості) за останні п'ять років зріс з 9 мг/дм³ до 40 мг/дм³, проте технології водочиснення промислових стоків майже не змінюються та не модифікуються. Це призводить до потрапляння фосфатів у водойми із недостатньо очищеними стічними водами, де відбувається евтрофікація. Не менш гостро стоїть проблема вичерпання традиційних джерел енергії, вирішення якої можливе і за використання біоелектрохімічних систем (БЕХС) для продукування біоводню. Оскільки в таких системах головну роль відіграють мікроорганізми, як поживне середовище для них можна використовувати стічні води харчової промисловості, які містять багато біодоступних органічних сполук. Основною перевагою біоелектрохімічного способу синтезу водню є значно нижча кількість електричної енергії, необхідної на синтез водню, ніж для традиційного електролізу.

Враховуючи вище наведене розробка новітніх біотехнологій очищення стічних вод різноманітного походження з можливістю одночасного отримання відновлюваних вискоєфективних енергоносіїв є вкрай актуальною проблемою.

2. Постановки проблеми

На більшості солодових заводів очищення стічних вод проводиться за двоступінчатою схемою біологічного очищення та доочищення. Для обробки осадів і надлишкового активного мулу використовують аеробні стабілізатори, фільтр-преси, мулові майданчики.

Для стічних вод солодового заводу, що працює в нормальному робочому режимі, характерні значні коливання витрат і різкі перепади концентрацій забруднюючих речовин. Усе це ускладнює очищення стічних вод на традиційних біологічних очисних спорудах та вимагає розробки принципово нових технологічних схем. Для вирішення цієї проблеми доцільно використовувати біологічні методи очищення, так як різниця між показниками ХСК та БСК₂₀ незначна, що свідчить про те, що майже всі речовини органічного походження можуть бути метаболічно трансформовані живими організмами.

3. Літературний огляд

Порівняльний аналіз існуючих технологій біологічного видалення фосфатів із стічних вод дозволяє визначити їх переваги та недоліки. Схема Phoredox використовується для очищення стічних вод від фосфатів без видалення сполук азоту при використанні мулу невеликого віку. Схема Phoredox

розповсюджена в країнах Європи та США з холодним кліматом. У країнах з помірним і теплим кліматом застосування Phoredox обмежене, так як нітрифікація не проходить до кінця навіть при малому віці мулу. Присутність нітратів в анаеробній зоні буде негативно позначатися на першому ступені дефосфатації і знижувати ефективність видалення на другому ступені. Схема A/O має таку ж конфігурацію зон, як і схема Phoredox, однак розрахована на проведення нітрифікації, денітрифікації та дефосфатації при більшому віці мулу, що досягається шляхом збільшення органічного субстрату у стічних водах (органічних речовин вистачає і на дефосфатацію, і на денітрифікацію) [1].

Схеми Vardenpho та A2/O є модернізованими Phoredox схемами і A/O, і на відміну від них містять виділену аноксидну зону і рецикл мулової суміші з кінця аеробної зони в аноксидну для організації процесу денітрифікації. Влаштування аноксидної зони усуває проблему надходження нітратів в анаеробну зону. В анаеробну зону надходять стічні води і мул із вторинного відстійника. Схема A2/O розрахована на низьке і середнє навантаження по амонійному азоту. При високих навантаженнях по амонійному азоту використовується схема Vardenpho, яка по суті є схемою A2/O, яка доповнена ще однією аноксидною і аеробною зонами [2, 3].

Схема Кейптаунського університету (UCT) відрізняється від попередніх схем тим, що негативний вплив нітратів на дефосфатацію виключено шляхом організації рециклу з аноксидних зон в анаеробну. Також особливістю даної біотехнології є організація двох рециклів – з аеробної зони в аноксидну і з аноксидної в анаеробну зону, а також подача рециркулюючого мулу в першу аноксидних зону. Схема розрахована на низьке і середнє навантаження по амонійному азоту. При високих навантаженнях по амонійному азоту технологічна схема доукомплектується ще однією аноксидною і аеробною зонами за аналогією зі схемою Vardenpho. Модифікована UCT схема була розроблена для стічних вод з високими навантаженнями по амонійному азоту і недостатньою кількістю органічного субстрату: після анаеробної зони мулова суміш потрапляє в аноксидних зону, куди подається зворотній мул, що містить нітрати; з кінця аноксидної зони організується рецикл в анаеробну зону, мулова суміш надходить у аеробну зону, де відбувається процес нітрифікації. Слід відзначити, що ця схема розроблена для глибокого видалення сполук фосфору, органічних забруднень і амонійного азоту. Недоліком даної схеми є те, що друга аноксидна зона в цілому перевантажена по нітратах, внаслідок чого потрібно більший її об'єм. Якщо об'єм аноксидних зон не буде збільшено, то зросте концентрація нітратів у мулової суміші на виході з аеротенків [4, 5].

Щодо влаштування в технологічній схемі біоелектрохімічної системи продукування водню, то в літературі описано процеси генерації біоводню при видаленні органічних речовин зі стічних вод ряду харчових виробництв [6], дані з досліджень цього процесу за використання стічних вод солодового заводу відсутні.

4. Розробка біотехнології очищення стічних вод солодового заводу з одержанням водню

Для розробки технологічної схеми очищення стічних вод солодового заводу з одночасним одержанням водню біоелектрохімічним способом було проаналізовано сучасну літературу, присвячену цим питанням, а також результати власних лабораторних досліджень.

4. 1. Теоретичне підґрунтя процесів, що лягли в основу запропонованої технології

В основі біологічного методу видалення фосфатів лежить здатність певних видів бактерій (*Acinetobacter*, *Acetobacter*, *Nocardia*) запасати у вигляді внутрішньоклітинних включень. За аеробних умов в клітинах відбувається окиснення раніше накопичених органічних речовин, а виділена енергія використовується бактеріями для поглинання ортофосфату з водного середовища, перетворення його в поліфосфат для повторення циклу і росту клітини [7 – 9]. Оскільки в анаеробній зоні гетеротрофні бактерії активного мулу не отримують достатньо субстрату для росту, використання такого фосфатно-глікогенного циклу дає перевагу бактеріям, які здатні акумулювати P, і дозволяє їм сформувати значну частину біомаси мулу.

В основі біоелектрохімічного способу синтезу водню лежить здатність ряду мікроорганізмів (роди бактерій *Pseudomonas*, *Geobacter*, *Shewanella*, *Clostridium*, а також гриби *Pichia*) позаклітинно (екзогенно) виділяти електрони на анод в процесі розкладу органічних сполук. При цьому продукти розкладу органічних сполук (зокрема протони) виділяються у реакційне середовище анодної камери. Виділені мікроорганізмами електрони транспортуються до катода через зовнішнє електричне коло, а протони водню переходять у катодну камеру через протонобмінну мембрану. За умови накладення напруги на катод (від 0,2 В) відбувається утворення молекулярного водню із утворених протонів та електронів. Для уможливлення описаного процесу необхідно створити анаеробні умови в обох камерах БЕХС [10, 11].

4. 2. Результати експериментальних досліджень очищення стічних вод солодового заводу з одержанням біоводню

Склад стічних вод може коливатися в залежності від якості зерна, що надходить на солодовий завод, виду готового продукту, пори року, зміни технологічного процесу. Стічні води солодового заводу містять часточки зерна, шкаралупи, проростки, гербіциди і пестициди, якими оброблялось зерно, ПАР, пилтаземлюв результаті промивання зерна, тому їх можна охарактеризувати як складні для очищення. Показники стічних вод, що надходили на станцію очищення протягом 2012 року коливаються в межах: ХСК-900-3100 мг O_2 /дм³, завислі речовини – 72-512 мг/дм³, азот амонійний – 0,9-15 мг/дм³, нітрати – 0-4 мг/дм³, фосфати – 29-64 мг/дм³. Стічні води характеризуються високим значенням ХСК, проте лише четверта частина від цього припадає на органічні речовини, що легко піддаються деструкції мікроорганізмами та можуть бути спожиті ними в першу чергу. Тому для деструкції складних органічних речовин пропонується використовувати мікроорганізми, що іммобілізовані на носіях.

Отримані експериментальні дані довели, що технологія з використанням анаеробно-аеробних реакторів дозволяє досягти концентрації фосфатів у стічній воді 0,5-1,5 мг/дм³ при використанні модельних розчинів з концентрацією фосфатів до 35 мг/дм³. Визначення вмісту фосфатів в стічній воді проводили фотоколометричним методом, оптичну густина на спектрофотометрі вимірювали при λ=670 нм. Концентрацію органічних речовин визначали за показником ХСК стандартним біхроматним методом.

В лабораторних умовах найбільшої ефективності очищення від фосфатів досягли при обробленні стічної води протягом 3 годин в анаеробних умовах і 4 годин в аеробних умовах. Так як попередні дослідження проводились на модельних розчинах, де основними джерелами вуглецю для мікроорганізмів були легкі для біологічної деструкції речовини, та враховуючі високі значення ХСК стічної води, запропоновано в перших біореакторах використовувати іммобілізовані на носіях типу ВІА мікроорганізми. Час перебування стічної води в біореакторі з носіями становить близько 8 годин для отримання легких для біологічної деструкції органічних речовин. Враховуючи те, що об'єм ємностей однаковий (робочий об'єм біореакторів 40 дм³), пропонується встановити 2 біореактори, так як термін перебування в біореакторах з носіями вдвічі більший, ніж час перебування в біореакторах з вільно плаваючими мікроорганізмами. Перетворення мулу у такий, що здатний до видалення фосфору в більшій кількості (з адаптацією до змінних анаеробних і аеробних умов), займає 40-100 діб. Фосфати накопичуються організмами, що зберігають поліфосфати як енергоносії. В анаеробних умовах у присутності продуктів бродіння бактерії вивільняють ортофосфат, використовуючи енергію для накопичення простих органічних речовин у вигляді полігідроксиалканатів (ПГА), поліβ-гідроксибутирату (ПГБ). В аеробних умовах бактерії в процесах дефосфатації перетворюють ортофосфати та на полі фосфати, які і накопичують у клітині. Ці бактерії здатні конкурувати з іншими аеробами в цих

умовах через їхню здатність до видалення частини наявних органічних речовин відповідно до первісних анаеробних умов. У той же час у анаеробів відсутня конкуренція через більш високі енергетичні затрати у їх ферментативному обміні.

При дослідженні ефективності видалення ХСК з модельного розчину полісолодового екстракту «Полісол», що імітував стічні води солодового заводу, було встановлено, що за 10 діб відбувається зменшення значення ХСК стічної води від початкового значення 2500 мг О₂/дм³ до 50 мг О₂/дм³. При цьому інтенсивність продукування водню збільшувалася протягом перших чотирьох діб до значення 0,01 мг Н₂/мг ХСК, після чого зменшувалася і на останню добу експерименту становила 0,001 мг Н₂/мг ХСК. Максимальне продукування водню спостерігалось при значеннях ХСК стічних вод від 500 мг О₂/дм³ до 1500 мг О₂/дм³. Отримані результати надають можливість заключити, що біоелектрохімічна система для синтезу водню може бути використана в анаеробно-аеробній біотехнології очищення стічних вод при умові її влаштування після анаеробної стадії обробки стічних вод солодового заводу.

4. 3. Опис технології

В напрацьованій технологічній схемі (рис. 1) стічна вода насосом подається в накопичувальну ємність, на вихідному трубопроводі з якої встановлено вентиль для регулювання витрати. Далі стічна вода подається на біокоагуляцію для вилучення завислих речовин та грубодисперсних часточок. Після біокоагулятора суміш стічної води та мулу подається на розділення у відстійник та надалі у біореактор з іммобілізованими мікроорганізмами для розкладення складних органічних речовин. Після вказаних біореакторів значення ХСК частково очищеної стічної води становить близько 800-500 мг О₂/дм³. Такий вміст органічних речовин є прийнятним для продукування водню в біоелектрохімічній системі. БЕХС представляє собою двокамерну систему, анод та катод якої розділені протонобмінною мембраною.

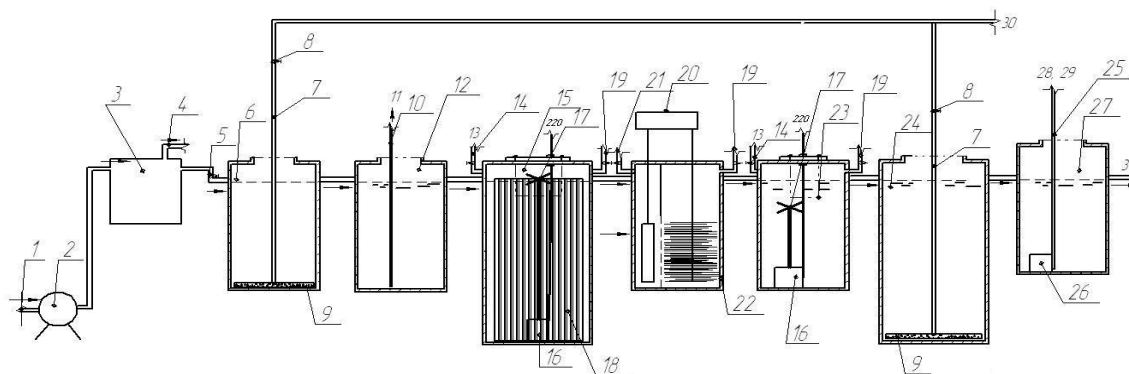


Рис. 1. Технологічна схема очищення стічних вод солодового заводу з одержанням біоводню: 1 – стічні води; 2 – насос; 3 – накопичувальна ємність; 4 – аварійний перелив; 5 – вентиль для регулювання витрати; 6 – біокоагулятор; 7 – повітропровід; 8 – вентиль регулювання витрати повітря; 9 – дрібнобульбашковий аератор; 10 – трубопровід для видалення осаду; 11 – осад (на мулові майданчики); 12 – відстійник; 13 – газ (збір у накопичувачі); 14 – трубопровід відведення біогазу; 15 – анаеробний біореактор; 16 – насос; 17 – система розподілення стічної води; 18 – волокнистий носій типу «ВІА»; 19 – пробовідбірник; 20 – джерело живлення, 21 – трубопровід для відбору біоводню, 22 – біоелектрохімічна система; 23 – анаеробний біореактор з ФАО; 24 – аеробний біореактор з ФАО; 25 – трубопровід відведення мулу; 26 – насос; 27 – відстійник; 28 – зворотній мул; 29 – надлишковий мул; 30 – повітря; 31 – очищена вода

Анод виконано у вигляді йоржів з вуглецевих матеріалів на титановому струмовідводі. На аноді БЕХС іммобілізовано мікроорганізми-екзоелектрогени.

Після біоелектрохімічної системи стічна вода подається до системи анаеробно-аеробних біореакторів, де відбувається вилучення надлишкової концентрації фосфатів та остаточне видалення органічних речовин із стічної води.

5. Апробація результатів досліджень

З вересня 2012 р. по серпень 2013 року на очисних спорудах ПАТ «Славутський солодовий завод» (Україна) були проведені випробовування біологічного очищення висококонцентрованих стічних вод заводу в системі анаеробно-аеробних біореакторів, за результатами яких на очисній станції була впроваджена напруцьована технологія.

В результаті впровадження технології багатоступеневого анаеробно-аеробного очищення висококонцентрованих промислових стічних вод в системі анаеробно-аеробних біореакторів з використанням біоелектрохімічної системи забезпечується висока надійність якості очищення з одночасним отриман-

ням енергоносію – водню. Концентрації забруднень в очищеній воді при застосуванні біотехнології на очисних спорудах солодового заводу не перевищують граничнодопустимі до скиду в річку, а отриманий біогаз на 70 % складається із молекулярного водню.

Використання рекомендованої біотехнології дозволяє економити електроенергію, забезпечує надійність якості очищення, гарантує відповідність показників очищеної стічної води установленим нормам скиду в річку.

6. Висновки

Розроблена і апробована в реальних умовах виробництва біотехнологія забезпечує високу ефективність очищення стічних вод солодового заводу: від органічних забруднень за ХСК - 94-95 % при значеннях показника ХСК на вході до 2000 мг/дм³; від фосфатів до 90 % при початковій концентрації 25 мг/дм³.

Застосування біоелектрохімічного способу синтезу водню дозволяє отримувати біогаз, що на 70 % складається із молекулярного водню, а також забезпечує видалення зі стічних вод органічних забруднень з ефективністю до 98 %.

Література

- Jiang, F. Estimation Of Costs Of Phosphorus Removal In Wastewater Treatment Facilities: Construction De Novo [Текст] / F. Jiang, M. B. Beck, R. G. Cummings, K. Rowles, D. Russell // Water Policy Working Paper. – 2004. – №10 – P. 1–10.
- Загорский, В. А. Анализ промышленного применения технологий удаления фосфора из городских сточных вод [Текст] / В. А. Загорский, Д. А. Данилович, М. Н. Козлов, О. В. Мойжес, Н. А. Белов, Ф. А. Дайнеко // Водоснабжение и санитарная техника. – 2004. – №5. – С. 5-8.
- Kern-Jespersen, J. P. Phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions [Текст] / J. P. Kern-Jespersen, M. Henze // Biological. Water Res. – 1993. – V. 27. – P. 617–624
- Strom, P. F. Technologies to remove phosphorus from wastewater [Текст] / P. F. Strom // New Jersey Effluents. - 2007. – 40(4). – P. 31-35.
- Choi, H.-J. Influence of wastewater composition on denitrification and biological P-removal in the S-DN-P-process: Effects of different substrates (a) [Текст] / H.-J. Choi, C.-H. Choi, S.-M. Lee // Water Science and Technology. – 2007. – V. 56. – № 8. – P. 79-84.
- Ginkel, S. V. Biohydrogen production from food processing and domestic wastewaters [Текст] / S. V. Ginkel, S. E. Oh, B. E. Logan // Int J Hydrogen Energy. – 2005. – V. 30. – P. 1535–1542.
- Подорван, Н. И. Удаление соединений фосфора из сточных вод [Текст] / Н. И. Подорван, Л. И. Глоба, Н. И. Куликов, П. И. Гвоздяк // Химия и технология воды. – 2004. – № 26 (6). – С. 591–610.
- Дмитренко, Г. М. Закономірності безкисневого дихання аеробних бактерій [Текст] / Г. М. Дмитренко // Доповіді НАН України. – 2008. – № 10. – С. 170–177.
- Jiang, F. Estimation of Costs of Phosphorus Removal in Wastewater Treatment Facilities: Adaption of Existing Facilities [Текст] / F. Jiang, M.B. Beck, R.G. Cummings, K. Rowles, D. Russell // Water Policy Working Paper. – 2005. – №11 – P. 1–45.
- Kuzminskiy, Y. Bioelectrochemical Hydrogen and Electricity Production Theoretical bases, description and modeling of the process [Текст] / Y. Kuzminskiy, K. Shchurska, I. Samarukha, G. Lagod. – Lublin: Politechnika Lubelska, 2013. – 102 p. – ISBN 978-83-63-569-57-0.
- Rozendal, R. A. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis [Текст] / R. A. Rozendal, H. V. M. Hamelers, G. J. W. Euverink, S. J. Metz, C. J. N. Buisman // International Journal of Hydrogen Energy. – 2006. – №31. – P. 1632–1640.