

УДК 630*411:636.087.24

И. Н. Кузнецов¹, Т. В. Шкодов², Н. С. Ручай¹¹Белорусский государственный технологический университет²ПРУП “Белкоммунпроект”**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ И ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ПРЕДОБРАБОТКИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГОРОДСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БИОГАЗА**

Исследовано влияние предварительной ультразвуковой (УЗ) и ферментативной обработки осадков городских очистных сооружений на выход биогаза при анаэробном сбраживании. Показана возможность интенсификации процесса генерации биогаза с увеличением его выхода в 1,5 раза при УЗ-обработке и 1,3 раза при ферментативном воздействии на компоненты осадков. Предложено совмещение процессов ферментативной обработки и преацидификации осадков при температуре 50°C.

Предварительная обработка осадков уменьшает продолжительность анаэробного процесса с 17 до 14 и 10 сут соответственно при ферментативной и ультразвуковой обработке, а также повышает степень трансформации сухих веществ осадков соответственно с 37 до 39 и 44%.

Ключевые слова: осадки сточных вод, биогаз, ультразвуковая обработка, UASB-реактор, ферментативная обработка, преацидификация.

I. N. Kuznetsov, T. V. Shkodov, N. S. Ruchay

Belarusian State Technological University

PRUE “Belkommunproekt”

EFFECTIVITY OF ULTRASONIC AND ENZYMATIC PRETREATMENT OF SLUDGES FOR MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT PLANT RESEARCH

The influence of ultrasonic and enzymatic pretreatment of raw and active sludge with on biogas production during the anaerobic fermentation were developed. The possibility of intensification biogas generation with increasing its yield in 1.5 and 1.3 times during the ultrasonic and enzymatic treatment respectively were shown. Introduced a composition of enzymatic treatment and preacidification processes at 50°C.

Pretreatment of sewage sludges are decreases the period of anaerobic fermentation from 17 to 14 and 10 days respectively and increases the level of organic matter transformation from 37 to 39 and 44%.

Key words: sewage sludge, biogas, ultrasonic treatment, UASB-reactor, enzymatic treatment, preacidification.

Введение. Актуальность проблемы утилизации осадков городских очистных сооружений канализации обусловлена рядом причин, важнейшими из которых являются следующие: высокий уровень экологической опасности осадков, депонированных на полигонах, для окружающей среды; большие объемы обременительного отхода; отсутствие экономических технологий утилизации осадков; большие затраты на обезвоживание и обеззараживание осадков при складировании их на полигонах; необходимость максимально полного использования вторичных ресурсов для производства энергоносителей.

Наиболее перспективным методом переработки осадков является анаэробное сбраживание с получением источника энергии – биогаза. В современных условиях увеличение доли возобновляемой энергии является альтернативным путем обеспечения энергобезопасности госу-

дарства [1, 2]. Однако классический метод сбраживания осадков в метантенках отличается длительностью процесса, продолжительность которого в зависимости от температурного режима колеблется от 15 до 29 сут.

Это обстоятельство обуславливает необходимость интенсификации анаэробного процесса сбраживания осадков путем их предварительной обработки, обеспечивающей повышение биодоступности органических веществ и выхода биогаза.

Основная часть. Осадки очистных сооружений отличаются сложным составом и высокой влажностью (табл. 1). Общее количество сырого осадка и избыточного активного ила, образующихся при аэробной биологической очистке сточных вод в аэротенках, составляет 0,5–2,0% от объема сточных вод.

Сырой осадок содержит 2–5% сухих веществ (СВ), избыточный активный ил представляет собой биомассу микроорганизмов –

деструкторов загрязнений сточной воды и имеет влажность 99,0–99,7 %. Важнейшие различия в химическом составе осадков состоят в том, что основным компонентом СВ активного ила является белок, а сырой осадок содержит в значительном количестве целлюлозу, гемицеллюлозу. По механическому составу осадки представляют собой суспензию с высоким содержанием взвешенных веществ.

Известно, что лимитирующей стадией анаэробной переработки осадков является гидролиз взвешенных веществ, в связи с чем целесообразна предварительная подготовка осадков для обеспечения высокой степени (не менее 45%) трансформации органического вещества в биогаз.

Таблица 1
Состав осадков городских сточных вод,
% от сухих веществ

Компоненты	Сырой осадок	Активный ил
Органическое вещество	62,0–85,9	74,0–75,6
Зольность	38,0–55,1	24,5–26,2
Жиры (эфирорастворимые)	16,0–35,0	11,0–21,0
Белки	18,0–31,4	51–60
Углеводы	15,2–37,4	3,7–5,4
В том числе:		
α-целлюлоза	6,2–12,4	0,5–1,3
γ-целлюлоза	7,3–15,5	2,5–3,1
Общий азот	3,2–3,7	6,7–7,3
Общий фосфор	1,4–2,1	5,4–6,3

В экспериментах использовали сырой осадок (содержание сухих веществ 3,0–3,5%) и уплотненный избыточный активный ил (содержание сухих веществ 1,6–1,8%), полученные на очистных сооружениях ОАО «Слонимский водоканал». Исследованы ферментативный и ультразвуковой способы предварительной обработки осадков очистных сооружений.

Ультразвуковой обработке (УЗ-обработке) подвергали отдельно сырой осадок и уплотненный активный ил, а также их смесь в соотношении 1:1 по объему с использованием ультразвукового генератора УЗДН-2Т мощностью 400 Вт при частоте колебаний 22 кГц. Продолжительность УЗ-обработки проб осадков определялась количеством энергии, вводимой в пробу в расчете на единицу массы сухого вещества (СВ) осадков. Величину вводимой энергии изменяли в пределах 10 000–80 000 кДж/кг СВ осадков.

Количество вводимой энергии (E , кДж/кг СВ) рассчитывали по формуле

$$E = (N \cdot T \cdot 1000 \cdot 100) / (V \cdot p \cdot c),$$

где N – мощность ультразвукового генератора, Вт; T – продолжительность обработки, с; V – объем обрабатываемой пробы, дм^3 ; p – плотность суспензии, $\text{кг}/\text{м}^3$; c – содержание сухих веществ в суспензии, %.

Ферментативную обработку сырого осадка и уплотненного активного ила проводили с целью гидролитического расщепления полисахаридных компонентов с использованием следующих ферментных препаратов:

– Rovabio Excel AP (компания-поставщик «Адиссео»), основные ферменты – глюкоканаса, ксиланаза, целлюлаза;

– Pectinex 5XL (компания-поставщик ООО «Винхим»), основные ферменты – пектиназа, гемицеллюлаза, целлюлаза;

– Vegazim HC (компания поставщик ООО «ВКМ-сервис»), основные ферменты – гемицеллюлаза и целлюлаза.

В экспериментах использовали 1%-ные растворы ферментных препаратов, которые дозировали в количестве 0,25–1,0 см^3 раствора на 100 см^3 обрабатываемой пробы осадков. Продолжительность ферментативной обработки составляла 24 ч при температуре 50°C и естественной величине показателя pH осадков (6,5–6,8). Эффективность ультразвуковой обработки и гидролитического действия ферментов оценивали по увеличению показателя ХПК надосадочной жидкости (фугата), полученной разделением обработанных осадков центрифугированием с фактором разделения 5000 г в течение 20 мин.

Для определения показателя ХПК фугата осадков использовали прибор фирмы HANNA instruments (Германия), состоящий из термореактора HI839800 и спектрофотометра HI83214. Анализ проводили стандартным экспресс-методом.

Образцы исходных осадков и осадков после УЗ-обработки исследовали микроскопированием, а также проводили анализ растровых изображений по компьютерной программе Autoscan Colonies (Bioscan) (производитель ЗАО «Спектроскопические системы», Республика Беларусь) для оценки изменений во фракционном составе осадков.

Анаэробное сбраживание осадков осуществляли в лабораторных биореакторах периодического действия объемом 0,5 дм^3 , инокулированных предварительно накопленным анаэробным активным илом в количестве 30–50 см^3 . Биореакторы функционировали в термофильном режиме ($50 \pm 0,2^\circ\text{C}$).

Эффективность сбраживания осадков контролировали по изменению содержания сухого вещества, количеству выделяемого биогаза, концентрации метана в биогазе. Количество

выделившегося биогаза, определяли используя счетчик газа MGC-1V3.0PMMA (Ritter, Германия), а также измерительные сосуды, работающие по принципу вытеснения газом жидкости при атмосферном давлении. Состав биогаза анализировали на хроматографе Agilent Technologies 7820A (капиллярная колонка 30 м × 0,32 мм HP-5 SN: USA221617H, детектор по теплопроводности, газ-носитель гелий), используя для определения концентрации метана метод внутренней нормализации.

Сухие вещества в исследуемых пробах определяли с применением анализатора влажности «Эвлас-2» (Российская Федерация).

Результаты исследований и их обсуждение. Исследования показали, что ультразвуковая обработка приводит к расщеплению коллоидных и взвешенных частиц и переходу их вещества в растворенное состояние, что контролировали по увеличению показателя ХПК фугата осадков (рис. 1), который возрастает в 3,5 раза. Наибольший прирост показателя ХПК наблюдается при увеличении количества вводимой энергии до 30 000 кДж/кг СВ, в дальнейшем прирост величины ХПК замедляется.

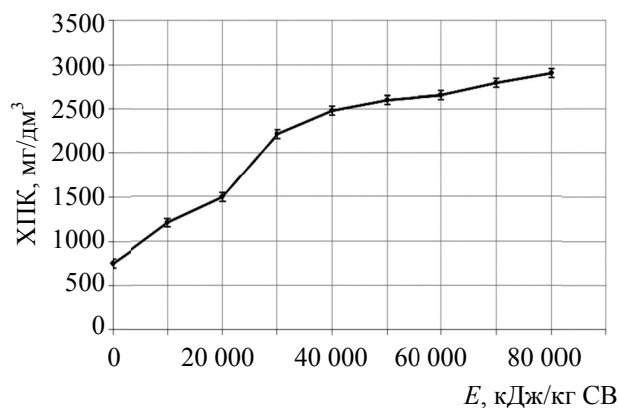


Рис. 1. Изменение показателя ХПК жидкой части осадков (сырой осадок + активный ил в соотношении 1:1 по объему) в результате ультразвуковой обработки

Сырой осадок и избыточный активный ил значительно различаются по компонентному составу.

В настоящей работе исследована эффективность ультразвукового воздействия как на смесь осадков, так и отдельно на сырой осадок и активный ил.

Эксперименты показали (рис. 2), что при количестве вводимой энергии до 30 000 кДж/кг СВ переходит в растворенное состояние больше веществ из сырого осадка, чем из активного ила, но существующее различие невелико.

Микроскопирование и анализ фракционного состава осадков до и после ультразвуковой обработки с помощью компьютерной программы

Bioscan показали, что частицы взвешенных веществ расщепляются с образованием мелкодисперсных взвесей. Сканированием тонкого слоя исследуемых суспензий установлено, что доля частиц с наименьшим периметром возрастает в результате УЗ-обработки (30 000 кДж/кг СВ) в сыром осадке с 84 до 98%, в активном иле с 78 до 100%.

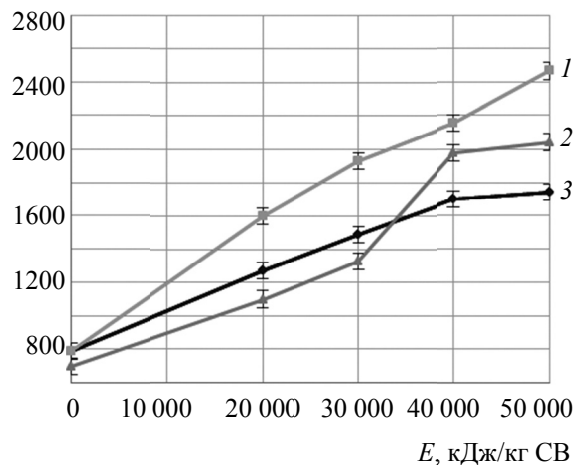


Рис. 2. Изменение показателя ХПК жидкой части осадков при отдельной обработке их ультразвуком:
1 – активный ил + сырой остаток;
2 – активный ил; 3 – сырой остаток

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о существенных изменениях в структуре взвешенных частиц под воздействием ультразвука и позволяют прогнозировать повышение степени биотрансформации сухих веществ осадков и увеличение выхода биогаза. В связи с этим исследовали динамику накопления биогаза в биореакторах периодического действия, функционирующих в идентичных условиях (50°C, инокулят в объеме 30 см³) и загруженных смесью сырого осадка и избыточного активного ила (1:1 по объему), обработанных ультразвуком с различным количеством введенной энергии (до 50 000 кДж/кг СВ). Продолжительность процесса анаэробного сбраживания осадков составила 27 сут. Как следует из рис. 3, обработка осадков ультразвуком интенсифицирует процесс биотрансформации органических веществ за счет повышения их биодоступности: выход биогаза возрастает в 1,75 раза. Степень трансформации сухих веществ осадков повышается с 44,3 до 56%, а выход биогаза из 1 т сухих веществ осадков увеличивается с 132 до 256 м³ (табл. 2).

Альтернативным способом расщепления взвешенных веществ осадков с переводом их в растворенное состояние является обработка гидролитическими ферментами. В наибольшей степени лимитирует скорость анаэробной деструкции органических веществ присутствие целлюлозы,

содержание которой в сыром осадке достигает 15% от сухого вещества. В связи с этим в экспериментах использовали ферментные препараты, обладающие целлюлазной активностью.

Эксперименты показали (рис. 4, 5, 6), что исследованные ферментные препараты (Rovabio Ehel AP, Pectinex 5XL, Vegazim HC) также, как и УЗ-обработка обеспечивают переход части нерастворенных компонентов осадков в раствор. Об увеличении доли растворенных веществ свидетельствует величина показателя ХПК надосадочной жидкости, которая в результате ферментативной обработки осадков возрастает с 700–750 до 1100–300 мг/дм³. Более эффективным гидролитическим действием обладает ферментный препарат Pectinex 5XL.

Сравнение полученных данных по ферментативной и УЗ-обработке осадков показывает, что УЗ-обработка обеспечивает перевод в раствор компонентов осадков на 40–50% больше, чем ферментативная. Тем не менее учитывая необходимость энергетических затрат на процесс ультразвуковой обработки осадков, представляет интерес сравнительная оценка выхода биогаза из смеси осадков, подвергнутой обработке ультразвуком и ферментным препаратом.

В проведенном эксперименте в качестве гидролитического агента использовали ферментный препарат Pectinex 5XL, а обработку ультразвуком проводили при количестве введенной энергии 30 000 кДж/кг СВ.

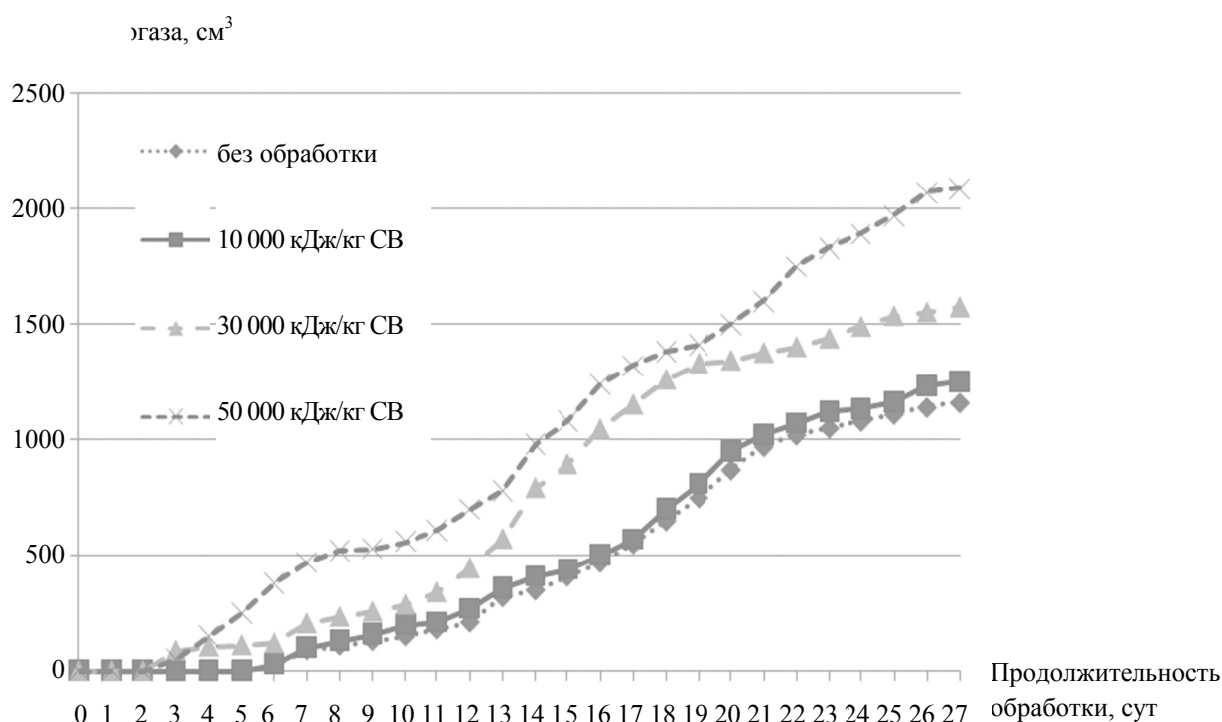


Рис. 3. Динамика накопления биогаза при различной интенсивности ультразвуковой обработки смеси сырого осадка и активного ила (1:1 по объему)

Таблица 2

Эффективность ультразвуковой обработки смеси сырого осадка и активного ила (в соотношении 1:1 по объему)

Количество введенной энергии, кДж/кг СВ	Содержание сухих веществ, %		Степень трансформации сухих веществ, %	Количество образовавшегося биогаза, см ³	Выход биогаза, м ³		
	исходная смесь осадков	сброженная масса			из 1 т трансформированного вещества	на 1 т сухих веществ	на 1 т осадков
0	2,28	1,27	44,3	1 200	297,0	131,6	3,0
10 000	2,26	1,22	46,0	1 250	300,5	138,3	3,1
30 000	2,15	1,10	48,8	1 570	373,8	182,6	3,9
50 000	2,05	0,91	56,0	2 100	460,5	256,1	5,2

Результаты исследований (табл. 3) свидетельствуют, что ультразвуковая обработка осадков по эффективности превосходит ферментативную как по трансформации сухих веществ (больше на 11%), так и по выходу биогаза из сухого вещества (выше на 6%). Концентрация метана в биогазе, полученном в экспериментах, различается незначительно и колеблется в пределах 58–64% об.

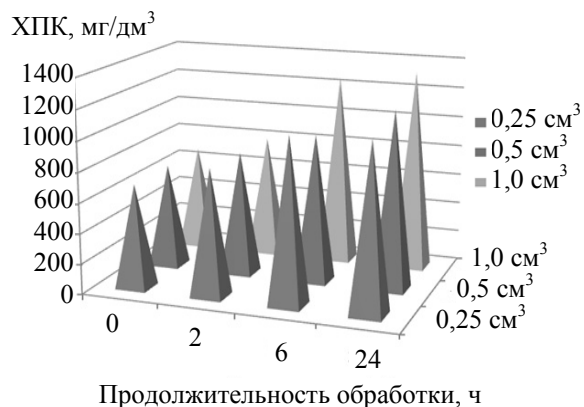


Рис. 4. Изменение показателя ХПК надосадочной жидкости в результате обработки осадков (сырой осадок + активный ил в соотношении 1:1 по объему) ферментным препаратом Pectinex 5XL (доза 1%-ного раствора препарата на 100 см³ смеси 0,25 см³; 0,50 см³; 1,00 см³; температура обработки 50 °C)

Предварительная ферментативная или УЗ-обработка осадков повышает биодоступность компонентов и интенсифицирует процесс метангенерации: продолжительность периодического процесса анаэробного сбраживания осадков уменьшается с 17 сут (контроль) до 14 при ферментативной и до 10 сут при ультразвуковой обработке с одновременным повышением степени трансформации сухих веществ осадков соответственно с 37 до 39 и до 44%.

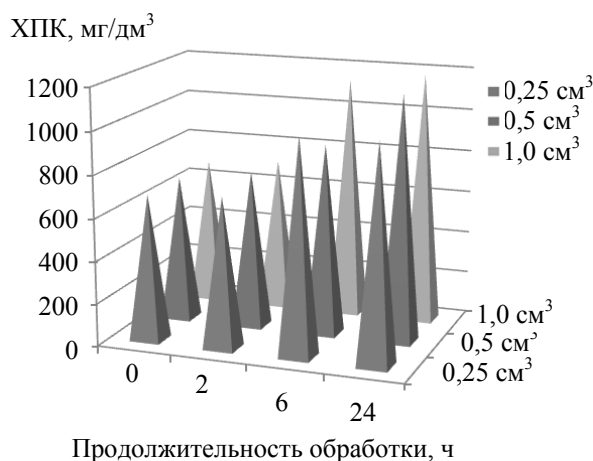


Рис. 5. Изменение показателя ХПК надосадочной жидкости при обработке смеси осадков ферментным препаратом Vegazim HC (50 C)

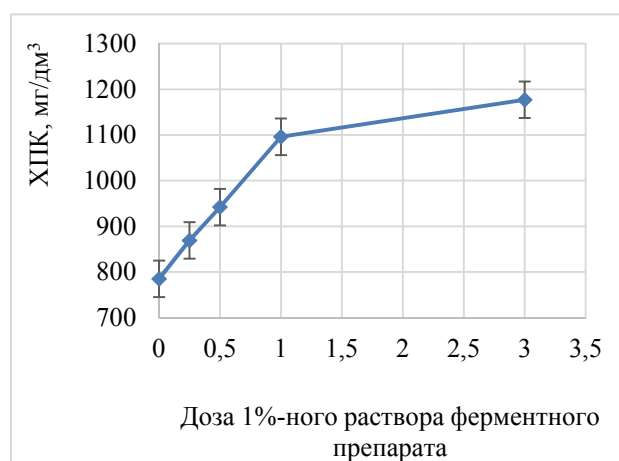


Рис. 6. Изменение показателя ХПК надосадочной жидкости при обработке смеси осадков ферментным препаратом Rovabio Exel AP (50°C, продолжительность обработки 24 ч)

Таблица 3

Сравнительная эффективность ферментативной и ультразвуковой обработки смеси сырого осадка и активного ила (в соотношении 1:1 по объему)

Способ обработки осадков	Содержание сухих веществ, %		Степень трансформации сухих веществ, %	Количество образовавшегося биогаза, см ³	Выход биогаза, м ³		Концентрация метана в биогазе, % об.	Продолжительность анаэробной обработки, сут
	исходная смесь осадков	сброженная масса			из 1 т трансформированного вещества	на 1 т осадков		
Без обработки	2,13	1,34	37,1	900	284,8	2,25	58,0	17
Ферментативная обработка	2,14	1,30	39,2	1250	372,0	3,12	61,5	14
Ультразвуковая обработка (30 000 кДж/кг СВ)	2,11	1,19	43,6	1450	394,0	3,6	64,0	10

Заключение. Экспериментально показана возможность интенсификации процесса генерации биогаза предварительной обработкой осадков очистных сооружений ультразвуком или гидролитическими ферментами, расщепляющими полисахаридные компоненты.

Под воздействием ультразвука и ферментов, обладающих целлюлазной активностью, часть взвешенных веществ осадков переходит в растворенное состояние, что повышает биодоступность компонентов осадков при анаэробной переработке и интенсифицирует процесс генерации биогаза.

УЗ-обработка смеси сырого осадка и избыточного активного ила (в соотношении 1:1 по объему) при расходе энергии 50 000 кДж/кг СВ увеличивает выход биогаза при анаэробной переработке осадков в термофильных условиях

(50°C) в 1,75 раза. Биодоступность сухих веществ осадков возрастает с 44 до 56%.

Обработка осадков гидролитическими ферментами, расщепляющими полисахаридные компоненты, также обеспечивает перевод части взвешенных веществ в растворенное состояние, что приводит к увеличению выхода биогаза в 1,3 раза (в сравнении с контролем). Ферментативная обработка осадков в меньшей степени интенсифицирует процесс метангенерации, чем ультразвуковая.

Предварительная обработка осадков уменьшает продолжительность анаэробного процесса генерации биогаза с 17 до 14 сут при ферментативной обработке и до 10 сут при ультразвуковой обработке с одновременным повышением степени трансформации сухих веществ осадков соответственно с 37 до 39 и до 44%.

Литература

1. Гюнтер Л. И., Гольдфарб Л. Л. Метантенки. М.: Стройиздат, 1991. С. 10–55.
2. Chu C. P., Chang B., Liao G. S., Jean D. S., Lee D. J. Observations on changes in ultrasonically treated waste- activated sludge // *Water Res.* 2001, no. 35. P. 1038–1046.

References

1. Gyunter L. I., Goldfarb L. L. *Metanetanki* [Methanetanks]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1991, pp. 10–55.
2. Chu C. P., Chang B., Liao G. S., Jean D. S., Lee D. J. Observations on changes in ultrasonically treated waste- activated sludge. *Water Res.* 2001, no. 35, pp. 1038–1046.

Информация об авторах

Кузнецов Илья Николаевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: i.n.kuznetsov@gmail.com

Шкодov Тарас Васильевич – заместитель директора по перспективному развитию ПРУП «Белкоммунпроект» (220040, г. Минск, ул. Некрасова, 5, Республика Беларусь). E-mail: tarasshkodov@rambler.ru

Ручай Николай Степанович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ruchai@belstu.by

Information about the authors

Kuznetsov Ilya Nikolaevich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: i.n.kuznetsov@gmail.com

Schkodov Taras Vasil'yevich – vice-director of perspective development PRUE “Belkommunproekt” (5, Nekrasova str., 220040, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tarasshkodov@rambler.ru

Ruchay Nikolay Stepanovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ruchai@belstu.by

Поступила 20.10.2017