

УДК 628.355

С. О. Лукашевич, О. В. Нестер, Р. М. Маркевич
Белорусский государственный технологический университет

УДАЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГРАНУЛИРОВАННЫМ АКТИВНЫМ ИЛОМ

С использованием гранулированного активного ила изучен процесс очистки на примере модельных сточных вод пивного и молочного производств. Схема эксперимента имитирует производственный процесс, включает процессы нитрификации и денитрификации. Показано, что гранулы активного ила, полученные инкубированием в условиях аэрации флокулированного активного ила, отобранного на очистных сооружениях молочного производства, на сточных водах этого же производства, пригодны для очистки сточных вод другого состава, не отмечено существенных отличий ни в скорости, ни в степени очистки (степень очистки составила 71,2 и 69,9% для сточных вод молочного и пивного производств соответственно). Гранулы содержат в достаточном количестве микроорганизмы, осуществляющие процессы нитрификации и денитрификации (достигнута степень нитрификации 95,6 и 96,8% для сточных вод молочного и пивного производства соответственно, за 2 ч денитрификации подверглось 46,4% нитратного азота). Отмечено некоторое разрыхление структуры гранул и уменьшение их размеров, что связано с дефицитом субстрата. Подтверждена возможность длительного хранения гранул (2 года) в физиологическом растворе при температуре 4–6°C.

Ключевые слова: сточные воды, гранулированный активный ил, сточные воды пивного производства, сточные воды молочного производства, нитрификация, денитрификация, химическая потребность в кислороде.

Для цитирования: Лукашевич С. О., Нестер О. В., Маркевич Р. М. Удаление соединений азота при очистке сточных вод гранулированным активным илом // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 121–125.

S. O. Lukashevich, O. V. Nester, R. M. Markevich
Belarusian State Technological University

REMOVAL OF NITROGEN COMPOUNDS IN WASTEWATER TREATMENT WITH GRANULATED ACTIVATED SLUDGE

The process of wastewater treatment with the use of granulated activated sludge was examined from the example of brewery and dairy wastewater. The experimental scheme simulates the flow process, includes nitrification and denitrification processes. It is shown, that activated sludge granules obtained by incubation in dairy wastewater with aeration of flocculated activated sludge from dairy treatment facilities are acceptable for treatment of wastewater of different composition; significant differences in neither rate nor in degree of treatment are noted (the degree was 71,2 and 69,9% for brewery and dairy wastewater respectively). The granules contain sufficient quantity of microorganisms performing nitrification and denitrification processes (the degree of nitrification attained is 95,6 and 96,8% for brewery and dairy wastewater respectively, 46,4% of nitrate nitrogen was denitrified). It is noted slight loosening of granules structure and their size reduction caused by substrate scarcity. It is acknowledged the opportunity of continuous granules storage (for 2 years) in physiological solution at 4–6°C.

Key words: waste water, granulated activated sludge, brewery wastewater, dairy wastewater, nitrification, denitrification, chemical oxygen demand.

For citation: Lukashevich S. O., Nester O. V., Markevich R. M. Removal of nitrogen compounds in wastewater treatment with granulated activated sludge. *Proceeding of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 121–125 (In Russian).

Введение. Пивоварение – это многостадийное производство, при котором получение готового продукта сопровождается загрязнением окружающей среды – воздуха, воды и почвы.

Источниками образования сточных вод на пивоваренных заводах являются разные производственные подразделения, сточные воды

которых поступают в общезаводскую канализацию. Состав пивоваренных стоков может значительно колебаться, так как он зависит от различных процессов, которые имеют место при производстве пива. Сточные воды пивоварения содержат главным образом органические загрязнения в высоких концентрациях, химическое

потребление кислорода (ХПК) на окисление этих соединений достигает 5–7 тыс. мг/дм³. Таким образом, их можно отнести к разряду концентрированных. Наибольшее загрязнение сточных вод наблюдается при замачивании зерна, экстракции хмеля, мытье фильтромассы, отмывке дрожжей [1, 2].

Как правило, анаэробный способ успешно применяется для очистки таких сточных вод. Несмотря на то, что использование анаэробных процессов позволяет промышленности обеспечивать эффективную и экономичную очистку сточных вод, все же существуют проблемы, связанные с неполным удалением соединений азота и фосфора, а очищенные сточные воды содержат остаточные загрязнения, которые требуют дополнительного удаления перед сбросом в окружающую среду [3].

В то же время биологическая очистка концентрированных сточных вод аэробными методами также имеет ряд недостатков: необходимость разбавления в случае высокой концентрации загрязнений для обеспечения стабильной работы очистных сооружений, что ведет к увеличению объемов перерабатываемых сточных вод и площади очистных сооружений, потребляемой технологической воды, энергозатрат на прокачивание сточной воды; высокие энергозатраты непосредственно на аэрацию сточных вод (до 70–80% совокупных энергозатрат на очистку); образование вторичных отходов – избытка биомассы (активного ила, биопленки) [4, 5].

Сочетание анаэробных и аэробных процессов представляется целесообразным и оптимальным решением для частичной компенсации всех вышеперечисленных недостатков и наиболее полного использования явных преимуществ обоих процессов. Как традиционные системы с активным илом (CAS – Conventional Activated Sludge), так и последовательные реакторы перидического действия (SBR – Sequencing Batch Reactor) можно использовать для аэробной очистки сточных вод [6, 8].

Среди различных методов аэробной очистки использование аэробного гранулированного ила (AGS – Aerobic Granular Sludge) считается многообещающей и конкурентоспособной технологией. В течение последнего десятилетия доказана осуществимость данной технологии по отношению к очистке разнообразных промышленных сточных вод из-за ее малой занимаемой площади и высокой эффективности удаления загрязняющих веществ [6, 7, 9]. Гранулированный активный ил имеет хорошие седиментационные характеристики: наличие аэробной и анаэробной зон в грануле обеспечивает одновременное протекание в объеме одного биореактора различных биологических процессов; в гранулированном иле

сконцентрировано большое количество микроорганизмов, и он способен выдерживать ударную нагрузку по загрязнениям и токсикантам; образование избыточной биомассы минимальное [10, 11].

Различные исследования показали, что аэробный гранулированный ил может успешно культивироваться на подпитке из сточных вод пивного производства и активно удалять соединения углерода и азота [6, 12].

Целью настоящего исследования являлось изучение процессов удаления органических загрязнений и соединений азота из сточных вод пивного и молочного производств гранулированным активным илом.

Гранулы активного ила, использованные в данном исследовании, получены путем инкубирования в условиях аэрации флокулированного активного ила при чередовании высокой нагрузки и периода голодания, время осаждения ила при подпитках составляло 7 мин. При формировании гранул использовали активный ил и сточные воды очистных сооружений молочного производства. В течение 2-х лет гранулы хранились в физиологическом растворе при температуре 4–6°C.

Объектом исследования послужила иловая смесь, состоящая из модельных сточных вод пивного и молочного производств и гранулированного активного ила. Предметом исследования являлись превращения соединений азота в процессах нитрификации и денитрификации.

Задачи исследования заключались в отслеживании динамики снятия ХПК сточных вод, обеспечении протекания процессов нитрификации и денитрификации и их количественной оценке, сравнении полученных результатов для проб со сточными водами пивного и молочного производств и проверке активности ила после длительного хранения.

Основная часть. Модельные сточные воды пивного производства готовили на основе солодовой вытяжки. В водопроводной воде смешивали отфильтрованную солодовую вытяжку, дополнительные минеральные и органические компоненты в следующих количествах (г/дм³): солодовая вытяжка – 2; дрожжевой экстракт – 0,5; пептон ферментативный – 0,15; мальтоза – 0,86; сульфат аммония – 2,2; этанол – 2; дигидрофосфат натрия – 0,08; гидрофосфат натрия – 0,14 [13].

Модельные сточные воды молочного производства приготавливали разбавлением молочной сыворотки водопроводной водой до значения ХПК 3100 мг/дм³. Для восполнения содержания азота аммонийного до 40 мг/дм³ вносили сульфат аммония.

В конические колбы вносили по 100 см³ модельных сточных вод каждого вида и гранулы активного ила. Количество внесенного в каждую колбу ила составляло по 3 г отфильтрованных гранул. Исходная нагрузка находилась на уровне 100 мг (по ХПК) на 1 г влажных гранул активного ила.

Иловую смесь инкубировали в шейкере-инкубаторе при комнатной температуре и рабочей частоте 140 мин⁻¹. Каждый час отбирали пробы сточных вод пивного и молочного производств, в которых после фильтрования определяли значение ХПК ускоренным бихроматным методом [14].

Как только процесс снижения ХПК замедлялся, начинали фиксировать процесс нитрификации по изменению содержания азота нитратного. Показатель определялся каждый час в пробах после фильтрования колориметрическим методом с салициловой кислотой и сегнетовой солью [15].

После накопления нитратов проводился процесс денитрификации. Для обеспечения анаэробных условий иловую смесь помещали в колбу такого объема, чтобы воздушное пространство над жидкостью было минимальным. Перемешивание осуществлялось в шейкере-инкубаторе при рабочей частоте 90 мин⁻¹, а также путем периодического встряхивания при отборе проб. Для создания условий протекания процесса денитрификации в иловую смесь вносили дополнительный органический субстрат – уксусную кислоту в количестве 100 мкл на 29 мг накопленного азота нитратного (исходя из соотношения 2,9–3,5 г ацетата на 1 г азота нитратного по рекомендациям [15]). Отбор проб и определение содержания азота нитратного осуществляли через интервал времени 1 ч.

ХПК сточных вод молочного производства снизился за 4 ч инкубирования с 3100 до 892 мг/дм³; сточных вод пивного производства – с 3170 до 952 мг/дм³ (очистку от органических веществ считали завершенной, когда значение

ХПК в течение 1 ч изменялось не более чем на 100 мг/дм³). Таким образом, степень очистки составила 71,2 и 69,9% для сточных вод молочного и пивного производств соответственно.

На рис. 1 представлено изменение содержания азота нитратного за счет протекания нитрификации в процессе дальнейшего инкубирования. Можно отметить, что процесс нитрификации в образцах со сточными водами молочного и пивного производств протекал синхронно, достигнута степень нитрификации 95,6 и 96,8% для сточных вод молочного и пивного производств соответственно.

Процесс денитрификации количественно оценивали по уменьшению концентрации азота нитратного в иловой смеси (таблица). За 2 ч инкубирования иловой смеси без доступа воздуха степень денитрификации составила 46,4%.

Изменение содержания азота нитратного в иловой смеси в процессе денитрификации

Время, ч	N-NO ₃ , мг/дм ³
0	26,1
1	16,4
2	14,0

Таким образом, в составе биоценоза гранул в достаточном количестве присутствуют и нитрификаторы, и микроорганизмы, способные к денитрификации.

Продолжительное хранение гранул не привело к нарушению их целостности или снижению активности.

Несмотря на то, что гранулы активного ила были получены инкубированием в условиях аэрации флокулированного активного ила, отобранного на очистных сооружениях молочного производства, на сточных водах этого же производства не отмечено существенных отличий ни в скорости, ни в степени очистки модельных сточных вод молочного и пивного производств.

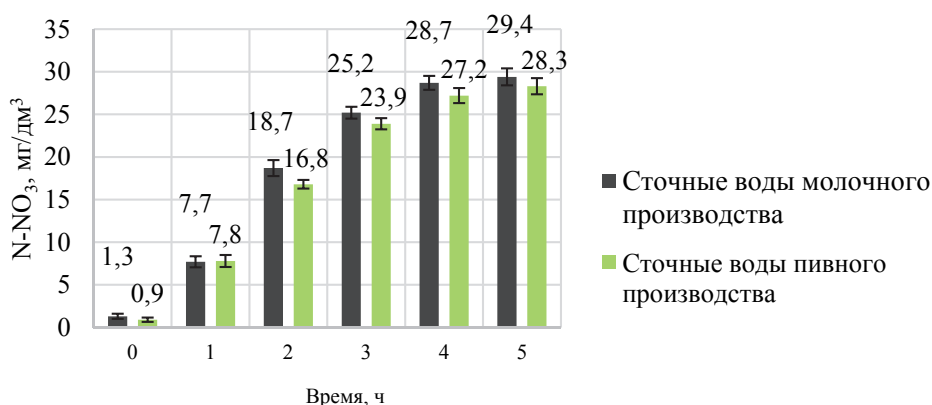


Рис. 1. Изменение содержания азота нитратного в иловой смеси в процессе нитрификации

Вместе с тем отмечено, что после очистки сточных вод пивного производства гранулы оставались крупными и плотными (рис. 2, а), в то время как в процессе очистки сточных вод молочного производства наблюдалось некоторое разрыхление структуры гранул и уменьшение их размеров (рис. 2, б).

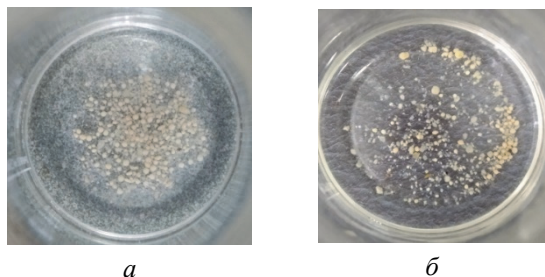


Рис. 2. Гранулы активного ила после инкубирования:

а – в сточных водах пивного производства;
б – в сточных водах молочного производства

Причина такого различия, вероятно, заключается в дефиците субстрата. После первого этапа инкубирования нагрузка на 1 г влажных гранул активного ила составила для сточных вод

молочного производства 18,5 мг по ХПК (конечное значение через 5 ч инкубирования равно 555 мг/дм³), для сточных вод пивного производства – 31,7 (конечное значение 952 мг/дм³). С учетом того, что после биологической очистки отношение БПК₅/ХПК составляет 0,15, практически отсутствует субстрат для гетеротрофных бактерий, что приводит к эндогенному окислению активного ила, т. е. разрыхлению структуры и уменьшению размеров гранул.

Следует отметить, что в условиях эксперимента такие условия созданы специально, в реальных процессах очистки сточных вод они маловероятны.

Заключение. Гранулы активного ила, полученные инкубированием в условиях аэрации флокулированного активного ила, отобранного на очистных сооружениях молочного производства, на сточных водах этого же производства пригодны для очистки сточных вод другого состава. Они содержат в достаточном количестве микроорганизмы, осуществляющие процессы нитрификации и денитрификации.

Подтверждена возможность длительного хранения гранул (2 года) в физиологическом растворе при температуре 4–6°C.

Список литературы

1. Brewery and Winery Wastewater Treatment: Some Focal Points of Design and Operation / A. G. Brito [et al.] // Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry. 2007. P. 109–131.
2. Jaiyeola A. T., Bwapwa J. K. Treatment technology for brewery wastewater in a water-scarce country: a review // South African Journal of Science. 2016. Vol. 112, no. 3/4. P. 1–8.
3. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art / G. S. Simate [et al.] // Desalination. 2011. Vol. 273. P. 235–247.
4. Driessen W., Vereijken T. Recent developments in biological treatment of brewery effluent // Procedia 9th Brewing Convention. 2003. P. 165–166.
5. Кузнецов А. Е., Сеницын А. В. Анаэробно-аэробная технология очистки сточных вод для пивоваренных предприятий // Пиво и напитки. 2005. № 4. С. 18–21.
6. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor / S. Wang [et al.] // Bioresource Technology. 2007. Vol. 98, no. 11. P. 2142–2147.
7. Werkneh A. A., Beyene H. D., Osunkunle A. Recent advances in brewery wastewater treatment; approaches for water reuse and energy recovery: a review // Environmental Sustainability. 2019. Vol. 2. P. 199–209.
8. Aerobic granular sludge treating anaerobically pretreated brewery wastewater at different loading rates / A. Biase [et al.] // Water Science & Technology. 2020. Vol. 8, no. 82. P. 1523–1534.
9. Данилович Д. А. Будущее, которое уже наступило: технология гранулированного активного ила // НДТ. 2017. № 3. С. 10–11.
10. Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment / D. Gao [et al.] // Critical Reviews in Biotechnology. 2011. Vol. 31. P. 137–152.
11. Аэробная биологическая очистка сточных вод в условиях гранулообразования активного ила / А. Е. Кузнецов [и др.] // Вода: химия и экология. 2013. № 7. С. 35–44.
12. Formation of aerobic granular sludge and the influence of the pH on sludge characteristics in a SBR fed with brewery/bottling plant wastewater / H. Stes [et al.] // Water Science and Technology. 2018. Vol. 9. P. 132–143.
13. Potential of microalgae *Scenedesmus obliquus* grown in brewery wastewater for biodiesel production / T. M. Mata [et al.] // Chemical Engineering Transactions. 2013. Vol. 32. P. 901–906.
14. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ: ГОСТ 33045–2014. Введ. 01.01.2016. М.: Стандартинформ, 2019. 20 с.
15. Очистка сточных вод / М. Хенце [и др.]; пер. Т. П. Мосоловой, под ред. С. В. Калюжного. М.: Мир, 2006. 468 с.

References

1. Brito A. G., Oliveira J. M., Peixoto J., Costa C. Brewery and Winery Wastewater Treatment: Some Focal Points of Design and Operation. *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*, 2007, pp. 109–131.
2. Jaiyeola A. T., Bwapwa J. K. Treatment technology for brewery wastewater in a water-scarce country: a review. *South African Journal of Science*, 2016, vol. 112, no. 3/4, pp. 1–8.
3. Simate G. S., Cluett J., Iyuke S. E., Musapatika E. T. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. *Desalination*, 2011, vol. 273, pp. 235–247.
4. Driessen W., Vereijken T. Recent developments in biological treatment of brewery effluent. *Procedia 9th Brewing Convention*, 2003, pp. 165–166.
5. Kuznetsov A. E., Sinitsyn A. V. Anaerobic-aerobic technology of wastewater treatment for beer factories. *Pivo i napitki* [Beer and beverages], 2005, no. 4, pp. 18–21 (In Russian).
6. Wang S., Gong W. X., Liu X. W., Gao B. Y. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, no. 11, pp. 2142–2147.
7. Werkneh A. A., Beyene H. D., Osunkunle A. Recent advances in brewery wastewater treatment; approaches for water reuse and energy recovery: a review. *Environmental Sustainability*, 2019, vol. 2, pp. 199–209.
8. Biase A., Corsino S. F., Devlin T., Torregrossa M. Aerobic granular sludge treating anaerobically pretreated brewery wastewater at different loading rates. *Water Science & Technology*, 2020, vol. 8, no. 82, pp. 1523–1534.
9. Danilovich D. A. A future that has already arrived: granulated activated sludge technology. *NDT [BAT]*, 2017, no. 3, pp. 10–11 (In Russian).
10. Gao D., Liu L., Liang H., Wu W. Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2011, vol. 31, pp. 137–152.
11. Kuznetsov A. E., Kolotilin D. V., Khokhlachev N. S., Kalenov S. V., Zanina O. S. Aerobic biological wastewater treatment in the conditions of activated sludge granules formation. *Voda: khimia i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 2013, no. 7, pp. 35–44 (In Russian).
12. Stes H., Caluwe M., Aerts S., Dobbeleers T. Formation of aerobic granular sludge and the influence of the pH on sludge characteristics in a SBR fed with brewery/bottling plant wastewater. *Water Science and Technology*, 2018, vol. 19, pp. 132–143.
13. Mata T. M., Caetano N. S., Melo A. C., Meireles S. Potential of microalgae *Scenedesmus obliquus* grown in brewery wastewater for biodiesel production. *Chemical Engineering Transactions*, 2013, vol. 32, pp. 901–906.
14. GOST 33045–2014. Water. Methods for determination of nitrogen-containing matters. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 20 p. (In Russian).
15. Henze M., Harremoës P., Jansen J., Arvin E. *Wastewater treatment: Biological and Chemical Processes*, Berlin and Heidelberg, Springer-Verlag GmbH & Co., 2002. 422 p. (Rus. ed.: Mosolova T. P., Kal-yuzhnyy S. V. *Ochistka stochnykh vod*. Moscow, Mir Publ., 2006. 468 p.).

Информация об авторах

Лукашевич Стефания Олеговна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: stefani.lukashevich@gmail.com

Нестер Ольга Владимировна – инженер кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nester80@yandex.ru

Маркевич Раиса Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: marami@tut.by

Information about the authors

Lukashevich Stefania Olegovna – master student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stefani.lukashevich@gmail.com

Nester Olga Vladimirovna – engineer, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nester80@yandex.ru

Markevich Raisa Mikhailovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marami@tut.by

Поступила 23.04.2021