

УДК 628.35:637.1

И. А. РОВЕНСКАЯ, Н. С. РУЧАЙ, Н. С. ГРИЦ

### ОЧИСТКА СТОЧНОЙ ВОДЫ МОЛОКОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА В АНАЭРОБНЫХ БИОРЕАКТОРАХ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ

Белорусский государственный технологический университет, Минск

(Поступила в редакцию 17.03.2005)

**Введение.** Переработка молока на современных предприятиях сопровождается образованием побочного продукта — молочной сыворотки и жидкого отхода — сточной воды. Загрязнения производственных сточных вод состоят из потерь молока и молочной продукции, реагентов, применяемых при мойке тары, примесей, смываемых с поверхности тары, оборудования, полов и панелей помещения. В современных условиях обременительным отходом часто является молочная сыворотка, реализация которой ограничивается высокими транспортными расходами. Сброс ее в канализацию приводит к недопустимому повышению уровня загрязненности сточной воды.

Собственных очистных сооружений предприятия, как правило, не имеют. В связи с этим главным направлением повышения экологического уровня предприятий молочной промышленности является внедрение эффективных систем предварительной очистки сточной воды, позволяющих снизить концентрацию загрязнений до норм сброса в сеть городской канализации или в водоем. Для очистки сточных вод молокоперерабатывающих предприятий чаще всего предлагаются физико-химические методы — электрокоагуляция [1], флотация [2] и аэробные биологические системы — дисковые биофильтры [3], объемные биофильтры с различного вида загрузки [4].

В последние годы в развитых странах (США, Франции, ФРГ, Швеции, Финляндии, Испании) широко применяют анаэробную обработку сточных вод предприятий сахарной, спиртовой, молочной, пивоваренной, мясоперерабатывающей и других отраслей промышленности. Анаэробные методы имеют ряд преимуществ по сравнению с аэробными, в частности: низкие эксплуатационные затраты, небольшое количество избыточного активного ила, возможность переработки высококонцентрированного стока с одновременным получением энергоносителя — биогаза.

Цель настоящей работы — исследование процесса анаэробной очистки сточной воды молокоперерабатывающего производства в биореакторах с иммобилизованными микроорганизмами.

**Объекты и методы исследования.** Объектом исследования являлись жидкие отходы Столбцовского молочного завода: сточная вода и молочная сыворотка. Общий уровень загрязненности сточной воды по химическому потреблению кислорода (ХПК) — 1500—3300 мг/л, рН 8—9. Молочная сыворотка отличается высоким показателем ХПК (90000—20000 мг/л) и более низким значением рН (5,5—6,5).

Анаэробную обработку сточной воды производили в лабораторных биореакторах объемом по 0,5 л с фиксированной насадкой, функционирующих в отъемно-доливном режиме при температуре 20, 30, 37°C. В качестве носителя для закрепления спонтанно развивающихся микроорганизмов использовали полиамидное волокно в виде насадки «ВИЯ». Плотность загрузки биореакторов носителем 12 г/л. Температуру процесса поддерживали термостатированием биореакторов. Для оценки воспроизводимости результатов эксперимента биореакторы были объединены попарно и аппараты каждой пары функционировали при заданной температуре.

Запуск биореакторов и вывод их на стабильный режим работы осуществляли в течение 30 сут с регулярной заменой части жидкости на исходную сточную воду без нарушения анаэробности процесса. В среднем расход сточной воды при запуске биореактора соответствовал удельной скорости разбавления среды 0,005—0,01 ч<sup>-1</sup>. Подачу сточной воды в биореактор производили перистальтическим насосом. Для оценки эффективности функционирования закрепленных на носителе анаэробных микроорганизмов при очистке сточной воды производили залповую замену жидкости в биореакторе на сточную воду и контролировали изменение уровня загрязненности воды по величине ХПК. Состав сточной воды анализировали по общепринятым показателям стандартными методами [5].

Для определения интенсивности образования биогаза процесс анаэробной переработки жидких отходов моделировали в лабораторном биореакторе объемом 2 л с фиксированной насадкой «ВИЯ» (12 г/л), функционирующем в отъемно-доливном режиме при 30°C. Объем выделяющегося биогаза измеряли в проградуированном мерном цилиндре, герметично соединенном с биореактором. Заполненный водой мерный цилиндр одновременно выполнял функцию гидрозатвора, а объем выделившегося биогаза определяли по количеству вытесненной из мерного цилиндра жидкости. Количественное определение содержания метана в биогазе производили на газожидкостном хроматографе ЛХМ-8 с детектором по ионизации в пламени.

Процесс анаэробной обработки сточной воды в проточном режиме моделировали в биореакторах двух типов: анаэробном биофильтре объемом 1,2 л с фиксированной насадкой «ВИЯ» в виде вертикально ориентированных жгутов (12 г/л) и в комбинированном биореакторе объемом 2,2 л на основе UASB-реактора, в верхней части которого расположен слой насадки «ВИЯ», занимающий 36% от общего объема аппарата при плотности упаковки 12 г/л. Верхняя часть аппарата функционирует как анаэробный биофильтр. Одновременно насадка выполняет функции газоилоотделителя. Нижняя свободная часть аппарата предназначена для самопроизвольного формирования хлопьев и гранул анаэробного ила и выполняет функции UASB-реактора. Продолжительность непрерывной работы биореактора в ходе эксперимента составила 8 мес. Скорость протока сточной воды, дозируемой перистальтическим насосом, изменяли в пределах 0,010 — 0,175 ч<sup>-1</sup>. Отбор проб биологически очищенной воды (БОВ) для анализа осуществляли после не менее 1,5-кратной смены всего объема жидкости в аппарате при заданной скорости разбавления среды.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты экспериментов показали, что в исследованном диапазоне температур (20—37°C) деструкция загрязнений сточной воды спонтанно развивающимися анаэробными микроорганизмами протекает с достаточно высокой скоростью, с резким снижением величины ХПК на 50—60% в первые сутки. С повышением температуры процесса скорость деструкции загрязнений возрастает (рис.1). Для достижения уровня очистки стоков, достаточного для сброса на городские очистные сооружения (ХПК не более 1000 мг/л) продолжительность анаэробной обработки в условиях непроточного режима функционирования биореактора составляет при температуре процесса 20°C—55 ч, при 30°C—40 ч, при 37°C—32 ч. Максимальная степень очистки сточной воды спонтанно развивающимися анаэробными микроорганизмами составляет 85% по величине ХПК.

В молокоперерабатывающем производстве температура сточной воды колеблется от 30 до 35°C, что обуславливает возможность эффективной анаэробной очистки стока без дополнительных энергетических затрат. Предпочтительной является анаэробная обработка сточной воды при тем-

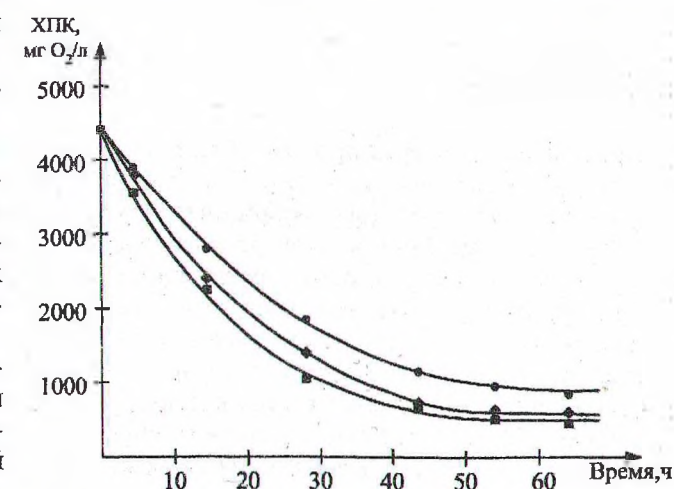


Рис.1. Эффективность деструкции загрязнений иммобилизованными анаэробными микроорганизмами в сточной воде при различной температуре: ◆ — 20; ● — 30; ■ — 37°C



пературе не менее 30°C, в связи с этим все последующие эксперименты по очистке сточной воды в биореакторах выполнены при этой температуре.

В лабораторном анаэробном биореакторе с иммобилизованными микроорганизмами подвергли анаэробной обработке среднесуточную пробу сточной воды (ХПК 1200 и 1800 мг/л), сточную воду с высоким уровнем загрязненности (ХПК 5600 и 12000 мг/л) и предварительно разбавленную молочную сыворотку (ХПК натуральной сыворотки 130000 мг/л). Подготовка сточной воды к анаэробной обработке состояла только в корректировке величины рН, если этот показатель выходил за интервал 6—9.

Результаты эксперимента (табл.1) свидетельствуют, что степень очистки сточной воды молокоперерабатывающего производства в анаэробных условиях составляет 76—89%. Высокая степень очистки среднесуточного стока (89%) достигается за время обработки 26 ч. При очистке максимально загрязненной сточной воды (ХПК 12000 мг/л) интенсивно протекающие процессы деструкции загрязнений кислотогенными микроорганизмами приводят к закислению среды до рН 5,5—5,0, что угнетает жизнедеятельность метаногенных бактерий и затормаживает процесс очистки, увеличивая время обработки сточной воды. Процесс очистки восстанавливается при введении в сточную воду нейтрализующего агента (например, карбоната кальция). Такое же явление имеет место и при анаэробной обработке молочной сыворотки. Вероятно, это связано с высоким содержанием в сточной воде белков, трансформируемых анаэробными микроорганизмами в органические кислоты. Анаэробная обработка сточной воды в биореакторе с иммобилизованными микроорганизмами приводит к снижению содержания азота на 52—55%, фосфора на 29—41% (табл.2).

Т а б л и ц а 1. Эффективность анаэробной обработки сточной воды

Очищаемая сточная вода	Уровень загрязненности по ХПК, мг/л		Степень очистки по ХПК, %
	исходной сточной воды	очищенной воды	
Усредненная сточная вода	1200	200	83
	1800	200	89
Сильно загрязненная сточная вода	5600	600	89
	12000	2800	76
Разбавленная молочная сыворотка	4000	400	90

Т а б л и ц а 2. Изменение состава сточной воды в результате анаэробной обработки

Основной показатель	Сильно загрязненная сточная вода		Слабо загрязненная сточная вода	
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
рН	7,0	6,3	7,6	6,3
ХПК, мг/л	5600	600	1800	400
Общий азот, мг/л	640	290	230	110
Общий фосфор, мг/л	54	32	21	15
Взвешенные вещества, мг/л	1850	35	980	21

Представляет интерес процесс образования биогаза при анаэробной переработке жидких отходов молочного производства. Эксперименты показали, что при анаэробной обработке сточной воды в биореакторе периодического действия процесс газообразования интенсивно протекает в первые 2 сут, а затем резко замедляется. Периоду активного образования биогаза соответствует высокая скорость деструкции загрязнений сточной воды. На этот период приходится более 70% от общего количества деструктированных загрязнений. Однако концентрация метана в накопившемся в течение 2 сут биогазе невысокая и составляет около 20 об.%. В течение последующего времени анаэробной обработки при небольшом приросте объема биогаза значительно увеличивается концентрация метана в нем, достигая максимальной величины 80 об.% при продолжительности обработки сточной воды 190 ч (рис.2). В начальный период анаэробного процесса биогаз содержит большое количество диоксида углерода. Последующее увеличение концентрации метана при небольшом росте объема биогаза может быть объяснено участием диоксида углерода в биосинтезе метана метанобразующими бактериями. В целом выход биогаза по отношению к деструктированным за весь период эксперимента загрязнениям составил 0,06 н.м<sup>3</sup>/кг ХПК. Максимальная величина удельной скорости

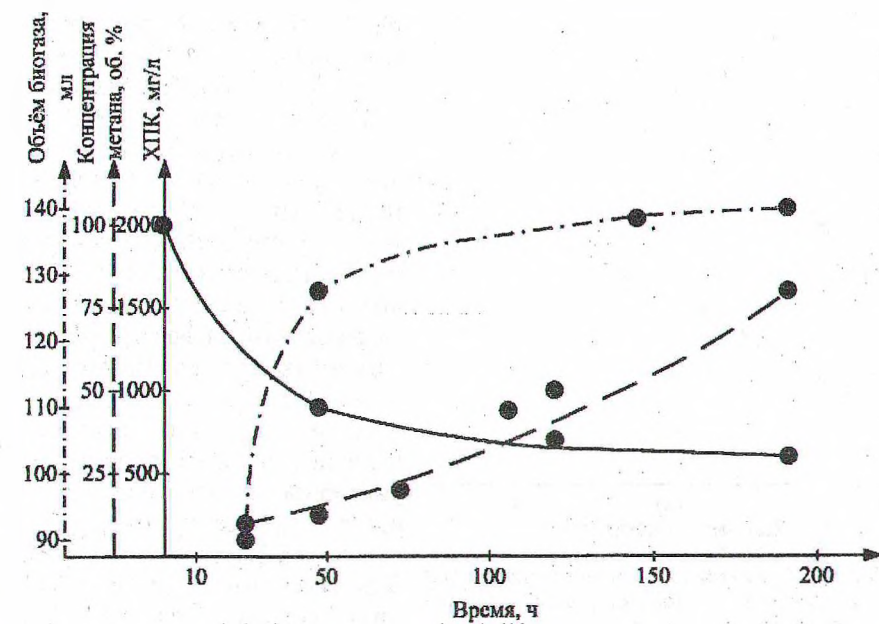


Рис. 2. Динамика образования биогаза при анаэробной обработке сточной воды: — — — — объем биогаза, мл; - - - - концентрация метана в биогазе, об.%; — — — — ХПК, мг/л

образования биогаза в период его интенсивного накопления (за первые 2 сут процесса) составляет 0,02 н.м<sup>3</sup>/кг ХПК.сут.

Динамика образования биогаза и накопления в нем метана при анаэробной обработке разбавленной молочной сыворотки практически подтверждает результаты, полученные в экспериментах со сточной водой. Биогаз также интенсивно накапливается в начальном периоде процесса, затем прирост его объема резко падает, но концентрация метана в биогазе возрастает. Отличительной особенностью является лишь то обстоятельство, что период активного образования биогаза более растянут и составляет 3 сут, а концентрация метана в биогазе за время анаэробной обработки 190 ч составила 50%. Удельный выход биогаза при переработке молочной сыворотки выше, чем при переработке сточной воды и составил 0,08 н.м<sup>3</sup>/кг ХПК.

Процесс очистки сточной воды в непрерывном режиме моделировали в биореакторе с фиксированной насадкой и восходящим потоком жидкости и в комбинированном биореакторе на основе UASB-реактора. При скорости протока 0,016—0,075 ч<sup>-1</sup> степень очистки сточной воды в анаэробном биореакторе с фиксированной насадкой составляет 57—83% по ХПК. Увеличение скорости протока среды в три раза приводит к снижению степени очистки сточной воды только на 10% (табл.3).

Т а б л и ц а 3. Эффективность очистки сточной воды в биореакторе с фиксированной насадкой

Показатель	Исходная сточная вода	Скорость протока, ч <sup>-1</sup>							
		0,016		0,035		0,047		0,075	
		Величина показателя БОВ	Степень очистки, %	Величина показателя БОВ	Степень очистки, %	Величина показателя БОВ	Степень очистки, %	Величина показателя БОВ	Степень очистки, %
ХПК, мг/л	3300	560	83	760	77	880	73	1420	57
Азот, мг/л	460	160	65	185	60	240	48	320	30
Фосфор, мг/л	34	16	53	18	47	25	27	28	18
Взвешенные вещества, мг/л	1020	42	96	40	96	34	95	140	86

Максимальная удельная производительность биореактора с иммобилизованными на волокнистом носителе микроорганизмами по деструктируемым загрязнениям составляет 2,7 кг ХПК/м<sup>3</sup>.сут. При этом анаэробная обработка сточной воды (при максимальной скорости протока) приводит к снижению содержания азота на 48%, фосфора — на 27%. Содержание взвешенных веществ в биологически очищенной воде не превышает 40 мг/л, что удовлетво-



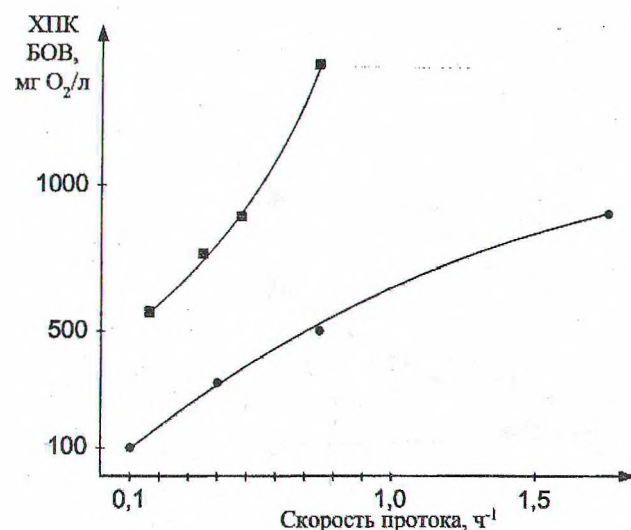


Рис. 3. Сравнительная эффективность функционирования анаэробных биореакторов: ■ — биореактор с фиксированной насадкой; ● — комбинированный биореактор

спонтанно развивающихся микроорганизмов. Первые 4 мес биореактор функционировал при малой скорости протока (0,01—0,015 ч<sup>-1</sup>) для облегчения образования хлопьев и гранул ила. Стабильный режим функционирования биореактора был достигнут через 5 мес эксплуатации. К этому времени сформировались визуально наблюдаемые гранулы активного ила.

Высокая концентрация активного ила в биореакторе обусловила снижение ХПК на 70—89% при нагрузке по органическим веществам 2,6—8,7 кг ХПК/(м<sup>3</sup>·сут). При этом анаэробная обработка сточной воды приводит к снижению содержания азота на 50%, фосфора — на 29% при максимальной скорости протока (табл.4). Эффективность очистки сточной воды в комбинированном биореакторе значительно выше, чем в аппарате с фиксированной насадкой (рис.3). Комбинированный биореактор менее чувствителен к увеличению гидравлической нагрузки и обеспечивает требуемую степень очистки сточной воды при малом расходе носителя.

Таблица 4. Эффективность очистки сточной воды в комбинированном биореакторе

Показатель	Исходная сточная вода	Скорость протока, ч <sup>-1</sup>							
		0,01		0,04		0,075		0,173	
		Величина показателя БОВ	Степень очистки, %	Величина показателя БОВ	Степень очистки, %	Величина показателя БОВ	Степень очистки, %	Величина показателя БОВ	Степень очистки, %
ХПК, мг/л	3000	90	97	320	89	500	83	900	70
Азот, мг/л	340	53	84	55	84	76	78	170	50
Фосфор, мг/л	28	9	68	12	57	16	43	20	29
Взвешенные вещества, мг/л	1640	20	99	30	98	70	96	240	85

**Заключение.** Локальная очистка сточной воды молокоперерабатывающего производства может быть осуществлена в анаэробном биореакторе с иммобилизованными на насадке «ВИЯ» микроорганизмами, спонтанно развивающимися в мезофильных условиях (при температуре 30—35°С). Максимально достижимая в анаэробных условиях степень очистки сточной воды по ХПК составляет 90%.

Анаэробные микроорганизмы, спонтанно развивающиеся в сточной воде молокоперерабатывающего производства, способны к образованию гранулированного активного ила, что позволяет использовать для очистки сточной воды высокоэффективный UASB-реактор или биореактор комбинированного типа, реакционный объем которого включает зону с иммобилизованными на волокнистом носителе (насадке «ВИЯ») микроорганизмами и несодержащую носитель зону с гранулированной биомассой активного ила. По сравнению с биореактором с фиксированной насадкой в комбинированном биореакторе степень очистки сточной воды

требованиям, предъявляемым к стокам, направляемым на городские очистные сооружения (содержание взвешенных веществ не более 400 мг/л).

Конструкция комбинированного биореактора обеспечивает формирование в процессе эксплуатации и удержание в аппарате гранулированной биомассы активного ила в высокой концентрации, что и обуславливает высокую скорость деструкции загрязнений. Известно [6], что формированию гранулированного активного ила способствует присутствие в сточной воде углеводов, летучих органических кислот и катионов кальция. Эти компоненты характерны для сточной воды молокоперерабатывающего производства.

В эксперименте засев инокулятом комбинированного биореактора не производили, создавая условия для естественного образования гранул активного ила из

по ХПК, равная 70%, достигается при нагрузке по органическим загрязнениям, большей в 3,2 раза, и при расходе носителя, меньшем в 1,7 раза.

Результаты исследований могут быть использованы для разработки энергосберегающей технологии локальной очистки сточной воды молокоперерабатывающих предприятий.

### Литература

- Бейгельтуд Г. М. // Механизация и электрификация сельского хозяйства. 1997. №2. С.13—14.
- Сухарева Л. А., Пятигорская Л. В., Сергиенко Т. Е., Нечаева С. В. // Переработка и уничтожение полимерных промышленных и с.-х. отходов. Экология производства полимерных материалов: Тез. докл. науч.-техн. конф. Сергиев Посад, 31 мая — 1 июня 1994 г. М., 1994. С. 72—73.
- Волкова Г. А., Маслова О. Я. // Механизация строительства. 1998. №5. С. 17—20.
- Raj S. A., Muthu D. V. S. // J. Environ. Sci. and Heal. A. 1999. Т. 34, N 6 S. 1317—1327.
- Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., 1974.
- Калужный С. В., Данилович Д. А., Ножевникова А. Н. // Итоги науки и техники. Сер. биотехн. 1991. № 29. С. 1—187.

ROWENSKAYA I. A., RUTCHAY N. S., GRITS N. V.

### THE PURIFICATION OF WASTEWATERS OF MILK-PROCESSING PLANT BY ANAEROBIC BIOREACTORS WITH IMMOBILIZED MICROORGANISMS

### Summary

Process of anaerobic purification of milk processing plant wastewater by bioreactors with immobilized microorganisms, spontaneously proliferation in wastewater, has been investigated. The degree maximum achievable of wastewater purification by COD (90 %) under anaerobic conditions at 30°C has been determined. It has been shown the biogas formed in anaerobic destruction of wastewater pollutants, contains 50-70 % of methane.

Process of wastewater cleaning in flow bioreactors with the fixed carrier and an ascending stream of liquid and in the combined bioreactor based on UASB-reactor, has been investigated. The combined bioreactor has highly efficient, providing COD decrease by 70—89% at organic loading rates 2,6—8,7 kg COD/m<sup>3</sup>·day has been found