

Исследование и оптимизация **КОМБИНИРОВАННОЙ** ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ по ПЕРЕРАБОТКЕ МОЛОКА

Исследован процесс очистки сточных вод предприятия по переработке молока. Увеличение органической нагрузки повышало, а увеличение скорости потока снижало эффективность процесса на анаэробной ступени. Пространственное разделение ее фаз повысило эффективность деструкции органических веществ. На базе корреляционного анализа разработан алгоритм оптимизации процесса очистки сточных вод. Проведенные вычисления показали возможность оптимизации процесса и уменьшения времени очистки и объема биореакторов.

Введение

Сточные воды пищевой и перерабатывающей промышленности остаются мощным источником антропогенного и техногенного воздействия на окружающие экосистемы, при этом их защита продолжает оставаться актуальной проблемой. К числу перспективных энерго- и ресурсосберегающих биотехнологий очистки сточных вод сельского хозяйства и пищевых производств относятся анаэробные технологии и комбинированные, включающие анаэробную и аэробную ступени очистки. К их преимуществам относятся экономичность, высокая эффективность, минимальное образование избыточного ила и получение биогаза [1, 2].

Целью настоящей работы являлась оптимизация технологии анаэробно-аэробной

А.М. Петров*,
кандидат биологических наук,
заведующий лабораторией
экологических биотехнологий,
ГБУ Институт проблем экологии
и недропользования Академии
наук Республики Татарстан

очистки сточных вод предприятия по переработке молока.

Для этого цели решались следующие задачи:

- ♦ исследование влияния скорости потока и удельной органической нагрузки на технологические показатели процесса;
- ♦ оценка влияния пространственного разделения фаз анаэробной ступени на эффективность очистки;
- ♦ корреляционный анализ зависимостей эффективности очистки от скорости потребления органического субстрата и удельной органической нагрузки на каждой ступени, параметрическая идентификация этих зависимостей;
- ♦ разработка алгоритма оптимизации на базе этих корреляционных зависимостей.

Материалы и методы исследования

При лабораторном моделировании процесса очистки сточных вод использовались реальные сточные воды предприятия по переработке молока и модельные сточные воды, которые готовились с учетом химического анализа реальных сточных вод (ХПК, содержание жиров и взвешенных веществ).

Лабораторные установки с суспензированной и иммобилизованной биомассой были выполнены в виде цилиндров рабочим объемом 0,5-2,0 дм³, соединенных между собой силиконовыми шлангами. Они включали в себя две установки. Установка А с разделением анаэробной и аэробной ступени включала анаэробные биореакторы А1 и А2 и аэробные биореакторы А3 и А4. Установка В была выполнена без разделения ступеней

*Адрес для корреспонденции: zram2@rambler.ru

на фазы и включала анаэробный биореактор В1 и аэробный биореактор В2.

Микробные сообщества анаэробных биореакторов формировали из природных и антропогенных резервуаров — анаэробно-стабилизатора активного ила городских очистных сооружений, содержимого рубца сельскохозяйственных животных, аэробных биореакторов — из активного ила аэротенков городских очистных сооружений.

Для иммобилизации микробных сообществ использовали инертную загрузку типа «Шлейф-1». Подача сточных вод в установки осуществлялась непрерывно с помощью восьмиканального перистальтического насоса «Gilson». Подача сжатого воздуха для аэрации на аэробной ступени обеспечивалась компрессором СБ-4/С-100, что обеспечивало концентрацию растворенного кислорода в аэробных реакторах в пределах 4-7 мг дм⁻³. Внешний вид установок представлен на *рис. 1*.

Химический анализ сточных вод проводили с использованием аттестованных методик, допущенных для целей государственного экологического контроля.

Острую токсичность сточных вод оценивали с использованием в качестве тест-объектов инфузорий *Paramecium caudatum* (ПНД Ф Т 14.1:2.3.13-06, ПНД Ф Т 16.1:2.3:3.10-06), рачков *Ceriodaphnia affinis* (ФР.1.39.2007.03221).



Рис. 1. Внешний вид стенда с модельными установками очистки сточных вод.

Р.Э. Хабибуллин, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии пищевых производств, ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Измерение параметров сточных вод и иловой суспензии (рН, окислительно-восстановительный потенциал (**ОВП**) Eh, концентрация растворенного кислорода) проводили с помощью портативных приборов «рН-150» и «Марк 302».

Статистическую обработку результатов проводили в соответствии с принятыми методиками (ГОСТ Р ИСО 5725-1 –5725-6 – 2002).

Результаты и их обсуждение

Ключевыми параметрами, определяющими эффективность микробных процессов в непрерывных условиях, являются скорость протока среды (сточной воды) и суммарная концентрация в ней органических веществ [1]. На их основе рассчитывали скорость протока жидкости D и величину удельной органической нагрузки L [3].

Известно, что различные стадии метаногенного процесса (гидролиз, ацидогенез, ацетогенез и метаногенез) отличаются составом и физиологическими особенностями соответствующих микробных сообществ, а именно максимальной удельной скоростью роста и условиями их жизнедеятельности [4], поэтому обеспечение оптимальных условий их функционирования на каждой ступени можно достичь их пространственным разделением.

Учитывая выше сказанное, в работе проводили сравнительное исследование процесса в непрерывном режиме культивирования с варьированием технологических параметров: скорость протока (*табл.1*, режимы 1, 2, 3), удельная органическая нагрузка (режимы 1, 4, 5), пространственное разделение фаз анаэробной ступени (режимы 1 и 3) и его отсутствие (режимы 6 и 7).

Удельную скорость протока среды D, сут⁻¹, удельную органическую нагрузку L, г ХПК дм⁻³ сут⁻¹, и удельную скорость потребления субстрата Y, г г⁻¹·сут⁻¹ рассчитывали по формулам:

$$D = G / V_p, (1)$$

где G — объемный расход жидкости, дм³·сут⁻¹;

V_p — рабочий объем биореактора, дм³.

$$L = \text{ХПК}_{\text{вх}} \cdot D, (2)$$

где ХПК_{вх} — концентрация органических веществ во входящей жидкости, г O₂·дм⁻³.

Таблица 1

Технологические режимы работы модельных установок

Режим	Краткое описание режима	Разделение фаз анаэр. ступени	G, $10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{сут}^{-1}$	C, г·дм ⁻³	D, сут ⁻¹	L, г дм ⁻³ ·сут ⁻¹
1	Низкая D, низкая C	да	1,9±0,2	3,5±0,8	0,4±0,1	1,4±0,2
2	Средняя D, низкая C	да	2,7±0,4	3,5±0,9	0,6±0,1	2,0±0,3
3	Высокая D, низкая C	да	3,6±0,7	3,8±0,9	0,8±0,1	3,0±0,4
4	Низкая D, средняя C	да	1,9±0,2	4,2±1,0	0,4±0,1	1,7±0,3
5	Низкая D, двойная C	да	1,9±0,2	6,8±1,6	0,4±0,1	2,8±0,4
6	Низкая D, низкая C	нет	1,9±0,2	3,5±0,9	0,4±0,1	0,9±0,1
7	Высокая D, низкая C	нет	3,6±0,7	3,7±0,9	0,8±0,1	2,8±0,4

$$Y = (\text{ХПК}_{\text{вх}} - \text{ХПК}_{\text{вых}}) \cdot D / X, \quad (3)$$

где X — концентрация микробной биомассы, г·дм⁻³.

Эффективность очистки (Э) оценивали по разнице ХПК на входе и выходе всех ступеней очистки, отнесенной к ее начальному значению:

$$\text{Э} = (\text{ХПК}_{\text{вх}} - \text{ХПК}_{\text{вых}}) \cdot 100\% / \text{ХПК}_{\text{вх}} \quad (4)$$

В описанных режимах вели моделирование процесса биоочистки до установившегося стационарного режима, что в среднем занимало 12-16 сут.

Характеристики и численные значения параметров реализованных режимов представлены в табл. 1.

Показатели эффективности очистки сточных вод по суммарным загрязнениям

Таблица 2

Показатели эффективности очистки сточных вод Э при исследованных режимах (% от входящего на данную ступень)

Режим (табл. 1)	Ступени				
	A1	A2	A3	A4	Суммарная
1	41,2	74,5	81,0	41,4	98,3
2	52,4	43,6	90,0	60,0	98,9
3	-46,0*	75,5	87,4	61,1	98,2
4	46,8	88,4	81,6	63,1	99,6
5	54,1	86,6	79,0	84,0	99,6
6	15,1		63,7		69,2
7	50,0		32		66,1

Примечание: * - наблюдается увеличение значения исследованного параметра

при исследованных режимах представлены в табл. 2.

Из представленных данных при сравнении режимов 1, 2, 3 видно, что увеличение D от 0,42 до 0,60 и далее до 0,84 сут⁻¹ не вызывает изменений в общей эффективности работы установок. Однако наблюдается перераспределение нагрузки по ступеням, т.е. с ростом D она «сдвигается» на более поздние аэробные ступени процесса, где возрастает доля потребленного органического вещества, в то время как эффективность работы анаэробных ступеней снижается. При превышении величиной D порога в 0,8 сут⁻¹ наблюдается снижение эффективности очистки, которая на первой ступени очистки принимает даже отрицательное значение, что можно объяснить активным накоплением летучих жирных кислот (ЛЖК) в ферментационной среде.

Если рассматривать влияние L при равных скоростях протока D (режимы 1, 4, 5), то на анаэробных ступенях A1 и A2 эффективность Э закономерно повышается с 41 до 54 % и с 74 до 88 %, соответственно.

Суммарная эффективность очистки на аэробных ступенях также растет, но если на A3 она практически не изменяется, то на A4 характеризуется ростом с 41 % до 84 %. Эффективность же работы установки в целом не менялась и составляла 98,0-99,6 %. Экспериментально полученная закономерность хорошо согласуется с литературными данными [4], которые указывают на особую эффективность анаэробной очистки сточных вод с высоким содержанием легкоусвояемого органического вещества.

Таблица 3

Изменение величины Eh ферментационной среды (мВ) по ступеням процесса

Режим (табл. 1)	Ступени			
	A1	A2	A3	A4
1	-235	-340	+120	+140
2	-185	-310	+80	+110
3	-160	-280	+110	+155
4	-255	-350	+130	+160
5	-275	-360	+130	+155
6	-180		+140	
7	-150		+120	

Влияние пространственного разделения фаз на показатели эффективности процесса оценивается при сравнении режимов 1 и 3 (с разделением на ступени) и режимов 6 и 7 (без разделения). Такое сопоставление показывает, что при равных скоростях протока эффективность очистки без разделения фаз была ниже как на анаэробной и аэробной ступенях по отдельности, так и по установке в целом (63-66% против 98-99%). Это доказывает факт повышения эффективности процесса очистки при пространственном разделении анаэробных биоценозов.

Интерес представляли также данные по физико-химическим показателям среды (рН и Eh) по фазам процесса.

Таблица 4

Изменение рН сточных вод (ед.) по ступеням очистки

Режим (табл. 1)	Ступени				
	Вход	A1	A2	A3	A4
1	5,8± 0,4	7,6± 0,4	8,4± 0,6	8,9± 0,6	8,8± 0,7
2	5,8± 0,5	6,6± 0,7	7,4± 0,6	7,5± 0,4	7,9± 0,3
3	5,9± 0,6	5,4± 0,5	7,0± 0,5	8,1± 0,6	8,4± 0,7
4	5,6± 0,3	4,9± 0,3	5,5± 0,6	8,0± 0,4	8,3± 0,6
5	5,5± 0,6	3,7± 0,4	7,6± 0,5	8,1± 0,4	8,3± 0,3
6	5,5± 0,4	5,1±0,4		6,7±0,4	
7	5,5± 0,4	7,1±0,3		8,1±0,4	

Ключевые слова: сточные воды, анаэробно-аэробная очистка, фазовое разделение, корреляционный анализ, оптимизация

Известно, что скорость и направленность метаболизма анаэробных микроорганизмов зависят от окислительно-восстановительных условий среды, т.е. окислительно-восстановительного (редокс-) потенциала Eh. Его интерпретация весьма субъективна, однако качество и воспроизводимость результатов существенно улучшаются при проведении деполяризации измерительных электродов [5].

Динамика изменения физико-химических условий на различных фазах очистки сточных вод представлена в табл. 3 и 4.

Жизнедеятельность микроаэрофильной и факультативно-анаэробной микрофлоры на начальных этапах деструкции органического вещества в анаэробных условиях способствует полному исчерпанию кислорода и накоплению восстановленных метаболитов в очищаемых сточных водах. Разделение анаэробной ступени обработки на две фазы сопровождается реализацией более восстановленных условий на второй фазе анаэробной ступени (табл. 3).

На последующей аэробной ступени величина Eh закономерно возрастает до +120–+140 мВ, что определяется высоким содержанием растворенного кислорода в ферментационной среде (более 4-6 мгО₂·дм³). Однако эта величина не достигает максимально возможных значений в диапазоне +250–+280 мВ, что указывает на высокую дыхательную активность аэробных биоценозов и снижение концентрации растворенного кислорода и редокс-потенциала относительно максимально возможных значений.

При увеличении скорости протока от 0,42 до 0,84 сут⁻¹ (режимы 1-3) наблюдается повышение величины Eh и на первой, и на второй фазах анаэробной ступени, что связано со снижением восстановительной активности микробных сообществ при сокращении времени очистки. Показатели Eh на аэробной ступени значимо не различаются во всех режимах.

При анализе динамики Eh в зависимости от величины органической нагрузки (режимы 1, 4 и 5) очевидно, что увеличение нагрузки интенсифицирует процесс деструкции органического вещества, сопровождается более выраженным снижением ОВП, особенно на первой фазе анаэробной ступени очистки. На второй фазе анаэробной ступени эти показатели практически равны.

Наконец, показано, что разделение фаз анаэробной ступени (режимы 1, 3, 6 и 7)

Таблица 5

Средние значения L и Э на ступенях очистки сточных вод

Установка А			Установка В		
Ступени	L, кг ХПК·м ⁻³ ·сут ⁻¹	Э, %	Ступени	L, кг ХПК·м ⁻³ ·сут ⁻¹	Э, %
Режим 1					
A1	9,89	44,4	B1	5,79	39,9
A2	2,8	48,5			
A3	0,89	4,4	B2	1,21	35,8
A4	0,1	1,4			
Режим 2					
A1	15,19	41,1	B1	10,78	51,4
A2	4,37	42,4			
A3	3,24	14,8	B2	2,02	82,3
A4	0,11	1,1			
Режим 3					
A1	18,42	29,7	B1	12,28	44,1
A2	6,46	57,4			
A3	3,17	10,2	B2	2,59	37,3
A4	0,22	1,6			

способствует дифференциации процессов за счет создания различных окислительно-восстановительных условий на первой и второй фазах анаэробной ступени очистки.

Изменения рН по фазам процесса (табл. 4) свидетельствуют, что при невысоких концентрациях органического вещества в сточных водах (режимы 1-3) показатель рН на первой анаэробной ступени снижается всего на 1,0–2,2 единицы, т.е. не происходит заметного накопления в среде ЛЖК. Это можно объяснить хорошей сбалансированностью между их накоплением в результате жизнедеятельности ацидогенной

Таблица 6

Корреляционные зависимости $\Theta = f(L)$ и $Y = f(L)$

Ступени	Вид зависимости	Коэффициент корреляции
$\Theta = f(L)$		
A1	$\Theta = -1,44 \cdot L + 63,14$	0,10
A2	$\Theta = 5,20 \cdot L + 26,83$	0,81
A3	$\Theta = 4,41 \cdot L + 0,07$	0,92
A4	$\Theta = 8,56 \cdot L + 0,09$	0,79
$Y = f(L)$		
A1	$Y = -0,0005 \cdot L^2 + 0,0162 \cdot L - 0,078$	0,99
A2	$Y = 0,0054 \cdot L + 0,0008$	0,96
A3	$Y = 0,0095 \cdot L - 0,0025$	0,98
A4	$Y = 0,0167 \cdot L - 0,0002$	0,99

микрофлоры, с одной стороны, и утилизацией ЛЖК представителями ферментативной и метаногенной микрофлоры, с другой. Повышение органической нагрузки (режимы 1, 4, 5) приводит к возникновению дисбаланса между образованием и потреблением ЛЖК, что приводит к их накоплению в среде и повышению величины рН. В процессе без разделения фаз анаэробной и аэробной ступеней (режимы 6 и 7) такая тенденция явно не выражена.

При оценке острой токсичности сточных вод по отношению к гидробионтам в качестве тест-объектов использовались равноресничные инфузории *Paramecium caudatum* и ветвистоусые рачки *Ceriodaphnia affinis*. Анализы показали, что сточная вода на всех фазах очистки не проявила острой токсичности по отношению к *P. caudatum* во всех испытанных технологических режимах. По отношению к тест-объекту *C. affinis* сточная вода на аэробных ступенях не проявляла острого токсического действия, кроме наиболее высоконагруженных режимов 3 и 5. Токсичность устранялась двукратным разбавлением сточных вод.

Численные значения показателей, характеризующих протекание процесса биоочистки, представлены в табл. 5.

Для оптимизации процесса биологической очистки представляло интерес определение корреляционных зависимостей Э и Y от L. Численные значения коэффициентов этих зависимостей представлены в табл. 6.

При анализе корреляций выяснилось, что на первой ступени очистки коэффициент корреляции равен 0,1, т.е. отсутствует зависимость между эффективностью очистки и нагрузкой по органическому веществу, что определяется, вероятно, флуктуациями характеристик сточных вод, поступающих в установку.

На последующих ступенях установки наблюдаются корреляционные зависимости между рассматриваемыми параметрами с высокими значениями коэффициентов корреляции (0,79–0,99).

По результатам определения вида и численных значений параметров корреляционных зависимостей был разработан алгоритм оптимизации процесса.

Основные обозначения параметров, использованные на блок-схеме представленного алгоритма, следующие:

S , S_1 , S_i – концентрации органического вещества на входе, на выходе и после i -ой ступени, мг $O_2 \cdot \text{дм}^{-3}$;

X_i — концентрация биомассы на i -ой ступени, г дм^{-3} ;

G — объемный расход жидкости, $\text{дм}^3 \cdot \text{сут}^{-1}$;

$L_{i \min}$, $L_{i \max}$ — минимальные и максимальные значения удельной органической нагрузки на i -ой ступени установки, г $\text{ХПК} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{сут}^{-1}$;

Z_i — объемы реакторов i -ой ступени установки, дм^3 ;

H — шаг итерации объема биореактора, дм^3 ;

P_i — скорости изъятия загрязнений на i -ой ступени, г $\text{ХПК} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{сут}^{-1}$;

T , T_i — время очистки сточных вод общее и на i -ой ступени установки, ч;

E — эффективность очистки, %.

Блок-схема алгоритма представлена на рис. 2.

Для расчета времени пребывания очищаемой сточной воды на i -ой ступени биореактора использовали кинетическую формулу (5) зависимости времени очистки T_i от удельной скорости деструкции вещества Y и концентрации биомассы X_i :

$$T_i = \frac{S_{in} - S_{out}}{Y \cdot X_i}, \quad (5)$$

где S_{in} — концентрация загрязнений (ХПК) на входе в ступень, мг $\text{O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$;

S_{out} — концентрация загрязнений (ХПК) на выходе из ступени, мг $\text{O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$;

Y — удельная скорость деструкции органических загрязнений, г $\text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$;

X — концентрация биомассы, г дм^{-3} .

Для реализации данного алгоритма на основе полученных в исследованиях численных результатов была разработана компьютерная программа, при помощи которой проводились расчеты.

Таблица 7

Численные значения параметров процесса очистки сточных вод

Параметр	Ед. изм.	Численное значение или диапазон изменения
G	$\text{дм}^3 \cdot \text{сут}^{-1}$	$(1,87 \pm 0,2) < G < (3,6 \pm 0,7)$
X_i на 1-4 ступенях	г $\cdot \text{дм}^{-3}$	$X_1 = 5,0-7,0$ $X_2 = 5,0-7,0$ $X_3 = 3,0-3,5$ $X_4 = 1,0-1,5$
S_1	г $\cdot \text{дм}^{-3}$	$(3,46 \pm 0,83) < S_1 < (6,80 \pm 1,63)$
Диапазон L по ступеням	г $\text{ХПК} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{сут}^{-1}$	$14,0 < L_1 < 15,0$ $6,0 < L_2 < 8,9$ $2,5 < L_3 < 2,8$ $0,3 < L_4 < 0,6$
E	%	$E = 99$



Рис. 2. Блок-схема алгоритма оптимизации процесса очистки сточных вод.

При этом принимались следующие численные значения параметров процесса очистки (табл. 7).

Задача оптимизации процесса анаэробно-аэробной очистки сточных вод молочного производства, таким образом, сводилась к минимизации рабочих объемов биореакторов i -ой ступени, обеспечивающих максимально возможное значение удельной скорости деструкции органического вещества на соответствующей ступени при обеспечении заданной величины эффективности очистки.

Заключение

Таким образом, на основании представленных результатов можно сделать следующие выводы. С ростом гидравлической нагрузки эффективность очистки на фазах анаэробной ступени снижается при превышении значения в $0,8 \text{ сут}^{-1}$, на аэробных по-

вышается во всем исследованном диапазоне. С ростом удельной органической нагрузки от 1,41 до 2,77 кг ХПК м⁻³·сут⁻¹ существенно улучшаются показатели эффективности работы как на анаэробной, так и на аэробной ступенях. Величина редокс-потенциала ферментационной среды на анаэробной ступени процесса находится в обратной корреляционной зависимости от величины метаболической активности микробного сообщества и может быть использована как показатель эффективности деструкции органического вещества. Для эффективной очистки сточных вод в режимах с высокими гидравлической и органической нагрузками рекомендуется пространственное разделение анаэробной ступени. Выявлена положительная корреляция эффективности очистки и скорости потребления органического субстрата от величины удельной органической нагрузки на отдельные ступени процесса и установку в целом. Разработан и реализован в виде компьютерной программы алгоритм оптимизации процесса очистки сточных вод, который позволяет в 2-5 раз снизить время очистки и капитальные затраты при сохранении ее эффективности.

Литература

1. Калюжный С.В. Анаэробная биологическая очистка сточных вод / С.В. Калюжный, Д.А. Данилович, А.Н. Ножевникова М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники, сер. Биотехнология. 1991. Т. 29. 187 с.
2. Хабибуллин Р.Э. Энергетический потенциал сточных вод пищевых производств Республики Татарстан в процессе их анаэробной очистки / Р.Э. Хабибуллин, И.В. Князев, Э.Ф. Хасанова, А.М. Петров // Сб. тез. Второго международного конгресса «ЕвразияБио-2010». М.: Изд-во «Копиринг», 2010. С. 201-203.
3. Хенце М. Очистка сточных вод: Пер. с англ./ Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э.//М.: Мир, 2004. 480 с.
4. Stronach S.M. Anaerobic digestion processes in industrial waste water treatment / Stronach S.M., Rudd T., Lester J.N. Berlin, Heidelberg, N 4, Tokyo:Springer – Verlag. 1986. 186 p.
5. Кристасон М.Ж. Принципы измерения окислительно-восстановительного потенциала в биотехнологии микробного синтеза / М.Ж. Кристасон, Р.Э. Хабибуллин. М: ВНИИСЭНТИ. 1985. 34 с.

A.M. Petrov, R.E. Khabibullin

RESEARCH AND OPTIMIZATION OF COMBINED TREATMENT TECHNOLOGY FOR WASTE WATER FORMED BY MILK PROCESSING FACTORY

Treatment process of waste water formed by milk processing factory was studied. Efficiency of anaerobic stage was increased by growth of organic load and decreased by speed growth. Spatial division of treatment phases raised efficiency of organic matter destruction. An algorithm of optimization of the waste water treatment was developed using correlation analysis. Obtained calculations showed that it is possible to optimize the process and to decrease treatment time and bioreactor volume.

Key words: waste water, anaerobic-aerobic treatment, phase separation, correlation analysis, optimization