

УДК 628.35, 628.38

METHANE FERMENTATION OF CONCENTRATED WASTEWATER OF SUGAR PLANTS

N. Bublienکو*National University of Food Technologies***Key words:**

sugar beet plants,
wastewater,
methanogenesis,
periodic regime,
biotransformation,
biogas

Article history:

Received 12.04.2021
Received in revised form
12.05.2021
Accepted 15.05.2021

Corresponding author:

3110nb@gmail.com

ABSTRACT

Category III industrial wastewater, which is the most concentrated at the sugar plant, contains complex organic and mineral pollutants, is dangerous for the environment.

Purpose of work is to study the processes of methane fermentation using partially inactivated anaerobic sludge. Main tasks: to analyze the state of solving the problem of industrial wastewater treatment of sugar factories, to investigate the possibility of using for fermentation of effluents in the periodic mode of conventional and partially inactivated anaerobic sludge, to determine the treatment efficiency and energy potential of these effluents at different sludge concentrations.

The experiments were performed in a laboratory installation (methane tank with a volume of 4 dm³ and gasholder with a volume of 4 dm³) with a volume of 4 dm³. The content of methane and carbon dioxide in the biogas was determined by an accelerated method: passing biogas through a 10% solution of sodium hydroxide. Standard methods were used to determine fermentation parameters (COD, concentration of activated sludge, etc.). The initial value of COD of wastewater fed into the methane tank was 4,500 mg O₂/dm³, pH 7,2. The concentration of activated sludge in the control (activated sludge from the active methane tank) and experiment (partially inactivated sludge) was 10 g/dm³. To study the possibility of achieving the level of activity of sludge from the active methane tank, in the second series of experiments, the concentration of inactivated sludge was doubled and was 20 g/dm³.

The pH of the culture fluid was in the range of 7,4—7,6 This indicates the absence of fermentation of the environment, which would be an indicator of disruption of biotransformation processes. When using inactivated sludge (concentration 10 g/dm³), the cleaning efficiency decreased by 9,6% compared to the control, and at a concentration of 20 g/dm³ — only by 3,04%. The amount of biogas also decreased significantly at a sludge concentration of 10 g/dm³ (by 32,14%), and by 10,7% at an increased sludge concentration.

Further fermentation on adapted anaerobic activated sludge still has some lag, but gradually the characteristics of the process reach the required level, which is characteristic of conventional anaerobic activated sludge. Therefore, it is advisable to use anaerobic activated sludge, which has not been used for several months due to the seasonal nature of sugar factories, provided the use of high concentrations of sludge.

DOI: 10.24263/2225-2916-2021-29-12

МЕТАНОВА ФЕРМЕНТАЦІЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТИЧНИХ ВОД ЦУКРОЗАВОДІВ

Н. О. Бублієнко, канд. техн. наук

Національний університет харчових технологій

Небезпечними для навколишнього середовища є виробничі стічні води III категорії, які є найконцентрованішими на цукрозаводі, містять складні органічні та мінеральні забруднювальні компоненти. Мета статті — дослідження процесів метанової ферментації при використанні частково інактивованого анаеробного мулу. Досліди проводили на лабораторній установці (метантенк об'ємом 4 дм³ і газгольдер об'ємом 6 дм³). Вміст метану і вуглекислого газу в біогазі визначали прискореним методом: пропусканням біогазу через 10-відсотковий розчин гідроксиду натрію. Для визначення показників бродіння (ХСК, концентрація активного мулу тощо) використані стандартні методики.

Ключові слова: бурякоцукрові заводи, стічні води, метаногенез, періодичний режим, біотрансформація, біогаз.

Постановка проблеми. Значне водоспоживання і незадовільний стан вирішення проблеми очищення стічних вод більшості підприємств харчової і переробної галузей актуалізує питання раціонального водокористування, що вкрай важливо при розробленні способів очищення стоків таких водомістких підприємств, як бурякоцукрові заводи, які водночас характеризуються високою концентрацією поллютантів [1].

Для виробництва однієї тонни цукру витрачають понад 200 м³ води. Для заводу добовою потужністю 6 000 т буряка потрібно не менше 125 тис. м³ води різної якості на добу. Відповідно, утворюється значна кількість стічних вод, які різняться за фізичними властивостями, хімічним складом і ступенем забруднення. Через це їх поділяють на три категорії.

Води I категорії — це барометрична вода конденсаторів випарної установки, вакуум-апаратів, конденсат відпрацьованої пари турбін, аміачна вода, вода від нагрівання утфелю, вода від охолодження обладнання. Використовують ці води у системах оборотного водоспоживання.

Води II категорії (транспортно-мийні) утворюються при транспортуванні та митті буряків. Характеризуються значним вмістом завислих частинок. Після механічного очищення їх використовують на цукрозаводах повторно.

Виробничі стічні води III категорії містять розведений транспортно-мийний осад, кислу жомову воду, воду від прання фільтрувальних тканин і мішків, промивання обладнання, стоки з лабораторії тощо, а також каналізаційні стоки заводу і селища. Вони є найконцентрованішими на підприємстві і містять значну кількість розчинених компонентів, а також завислих часточок як мінерального (грунт, пісок), так і органічного (буряковий бій, часточки жому) походження.

На цукрових заводах із вдосконаленим водним господарством кількість стоків III категорії досягає 170% від маси перероблюваного буряка, хоча є підприємства, де цей показник знижено до 85% [2].

Усереднені значення фізико-хімічних показників виробничих стоків наведені у табл. 1 [1].

Таблиця 1. Фізико-хімічні показники стічних вод цукрозаводу III категорії

Температура, °С	18,7
Завислі часточки, мг/дм ³	21 320
pH середовища	7,5
БСК _{повн.} , мг/дм ³	5 387
ХСК, мг/дм ³	7 542
Загальний азот, мг/дм ³	64
Азот органічних сполук, мг/дм ³	55
Аміак і солі амонію, мг/дм ³	10,9
Сірководень, мг/дм ³	3,6
Сульфати, мг/дм ³	67,8
Фосфати, мг/дм ³	5,7
Хлориди, мг/дм ³	84
Сапонін, мг/дм ³	8,3

У стоках виявлені молочнокислі, маслянокислі та інші бактерії різних видів, аспергиллові гриби тощо. Зазвичай, такі стічні води скидають на поля фільтрації, де протягом 8—12 місяців відбувається біологічне очищення в природних умовах.

Такий спосіб, не забезпечуючи необхідного ступеня очищення, є відносно ефективним лише у весняно-літній період, залежить від місцевих гідрогеологічних і кліматичних умов. При цьому із сільськогосподарського обігу вилучають значні площі землі. Також такий спосіб спричиняє забруднення ґрунтів і ґрунтових вод, веде до заболочування великих ділянок, порушення екологічного балансу, є джерелом виділення парникових газів, речовин із неприємним запахом. Усе це ускладнює і без того несприятливу екологічну ситуацію навколо цукрових заводів [3].

Останнім часом в Україні активно розвиваються альтернативні екологічно безпечні та економічно вигідні біотехнології для очищення стічних вод та утилізації відходів, зокрема цукрових заводів, з використанням метанової ферментації. Основою цього процесу є метанове бродіння, яке відбувається під впливом анаеробного активного мулу, що складається із біоценозу метаногенних бактерій. Останні, споживаючи політантів стічних вод і значно знижуючи їх концентрацію, генерують біогаз із досить високим вмістом метану. Вміст метану в біогазі залежить від виду і концентрації забруднень стоків, умов проведення процесу тощо. Для остаточного вилучення забруднювальних компонентів зі стоків застосовують біологічне доочищення під впливом аеробного активного мулу, до складу якого, крім бактерій, входять найпростіші, гриби, коловертки тощо.

Аналіз вітчизняного і зарубіжного наукового доробку в цьому напрямку свідчить про ефективність і доцільність використання анаеробних біотехнологій для очищення стоків цукрозаводів. У працях [4—6] наведені переваги використання метанового бродіння для очищення концентрованих стічних вод і деяких відходів цукрозаводів (перш за все жому) у мезофільних або термофільних умовах. Ефективними є метантенки періодичної дії або сучасні біореактори типу UASB [4; 6]. При цьому досягається видалення органічної речовини зі стоків на понад 70%. Найвагомішим аргументом у застосуванні саме таких технологій є значна енергетична цінність біогазу завдяки високій концентрації метану в ньому, яка за даними дослідників становить 60—65%, а в деяких випадках досягає 78—79% [7; 8]. Більшість авторів доводять, що найефективнішим використанням біогазу, як альтернативного джерела енергії, є отримання електроенергії у когенераційних установках [9; 10].

В Україні активно впроваджують такі біотехнології, темпи будівництва біогазових установок і комплексів за останній рік ще пришвидшились. Адже, якщо на III квартал 2019 р. в країні було 45 біогазових установок, загальною потужністю

70 МВт, то на кінець 2020 р. вже налічується 51 біогазова станція, загальною потужністю 96,7 МВт [11].

До найбільших виробників біогазу увійшли кілька цукрозаводів: «Геофіпольська енергетична компанія» — на базі Геофіпольського цукрового заводу, потужністю 15,6 МВт; «Біоенергетичний комплекс в Глобино» («Астарта») — на базі Глобинського цукрового заводу і Глобинського переробного заводу, потужністю 12 МВт; «Корсунь Еко Енерго» — на базі Селищанського цукрового заводу, потужністю 7,5 МВт тощо [12].

Цукрове виробництво має сезонний характер, тривалістю 3—4 місяці. Саме в цей період утворюються виробничі стічні води III категорії й, відповідно, працюють очисні споруди. Після чого настає перерва в їх роботі до нового сезону. Активний мул, зазвичай, залишають у метантенках із шаром надосадкової рідини. При цьому не відбувається загибелі мікроорганізмів активного мулу, які є досить стійкими до тривалих перерв у живленні стічною рідиною. Але, звісно, їх активність на початок наступного сезону цукроваріння знижується.

Мета статті: дослідження процесів метанової ферментації при використанні частково інактивованого анаеробного мулу.

Матеріали і методи. Метанове бродіння виробничих стоків III категорії цукрозаводу відбувалось у лабораторній установці — метантенк, об'ємом 4 дм³, і водяний газгольдер-накопичувач біогазу. Для забезпечення термофільного режиму бродіння (50°C) метантенк розмістили в термостаті.

Об'єм біогазу реєстрували за об'ємом води, витісненої біогазом із газгольдера у приймальну ємність. Концентрацію метану і діоксиду карбону в біогазі визначали прискореним методом: пропусканням біогазу крізь 10-відсотковий розчин гідроксиду натрію.

Показник хімічного споживання кисню (ХСК) визначали прискореним методом за стандартною методикою [13; 14].

Величину рН визначали за допомогою портативного рН-метра лабораторного рН-305.

Результати дослідження. На кафедрі екологічної безпеки та охорони праці Національного університету харчових технологій здійснюються дослідження метанової ферментації відходів та концентрованих стічних вод харчової і переробної галузей, у тому числі цукрових заводів.

Виробничі стоки III категорії зброджували у метантенку об'ємом 4 дм³. Для порівняння ефективності очищення та інтенсивності газоутворення використовували два види активного мулу. Це мул із діючого реактора з Юзефо-Миколаївського біогазового комплексу та активний мул, який зберігали протягом 7 місяців без джерел живлення (надосадкова рідина — очищені стічні води) у холодильнику, в герметично закритій ємності.

Усі дослідження з цими видами мулу здійснювали в періодичному режимі паралельно в ідентичних умовах. Температура процесу відповідала початковим показникам термофільного режиму метанового бродіння — 50°C. Це є економічно доцільним, водночас забезпечуючи необхідний перебіг біоферментації.

Хід процесу контролювали за температурою, показником рН, хімічним споживанням кисню (ХСК), кількістю біогазу, вмістом у ньому метану, ефективністю очищення. Вихід біогазу (в дм³) перераховували на кількість забруднень за ХСК, завантажених у метантенк (дм³/г ХСК_{завант.}) та на різницю кількості забруднень за ХСК початковим і кінцевим (дм³/г ХСК_{збрдж.}).

Початкова величина ХСК стічних вод, які зброджувались, становила 4 500 мг О₂/дм³, рН 7,2. Концентрація активного мулу в контролі (активний мул із

діючого метантенка) та досліді (частково інактивованій мул) становила 10 г/дм³. Також для досягнення рівня активності мулу із діючого метантенка в другій серії дослідів концентрація інактивованого мулу була підвищена вдвічі.

Показник рН культуральної рідини становив 7,4—7,6, що свідчило про нормальний перебіг процесу, без закисання середовища.

Результати досліджень наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Показники процесу метанового бродіння стоків III категорії цукрозаводу

Показник	Вид анаеробного активного мулу та його концентрація, г/дм ³		
	з діючого біореактора		частково інактивованій
	10	20	20
ХСК _{кінц.} , мг О ₂ /дм ³	500	880	620
Ефективність очищення, %	88,9	80,4	86,2
рН	7,6	7,3	7,5
Вихід біогазу: дм ³ /дм ³	2,8	1,9	2,5
дм ³ /г ХСК _{завант.}	0,62	0,42	0,55
дм ³ /г ХСК _{збродж.}	0,70	0,52	0,64
Вміст метану в біогазі, %	72	60	68

Отже, ефективність очищення при використанні інактивованого мулу в концентрації 10 г/дм³ знизилась на 9,6%, порівняно з контролем, а при концентрації 20 г/дм³ — вже лише на 3,04%. Вихід біогазу також характеризується суттєвим зниженням при концентрації мулу 10 г/дм³ (на 32,14%), і на 10,7% при підвищеній концентрації мулу. Також збільшення концентрації активного мулу зменшує тривалість бродіння, хоча чіткої кореляції між ними не спостерігається.

Динаміка виходу біогазу та зниження показників ХСК стоків зображена на рис. 1—3.

На графіку контрольного досліді (рис. 1) прослідковується класична залежність між утилізацією забруднень стоків і виділенням біогазу, тоді як з інактивованим мулом (рис. 2—3), цей взаємозв'язок не має чіткої вираженості.

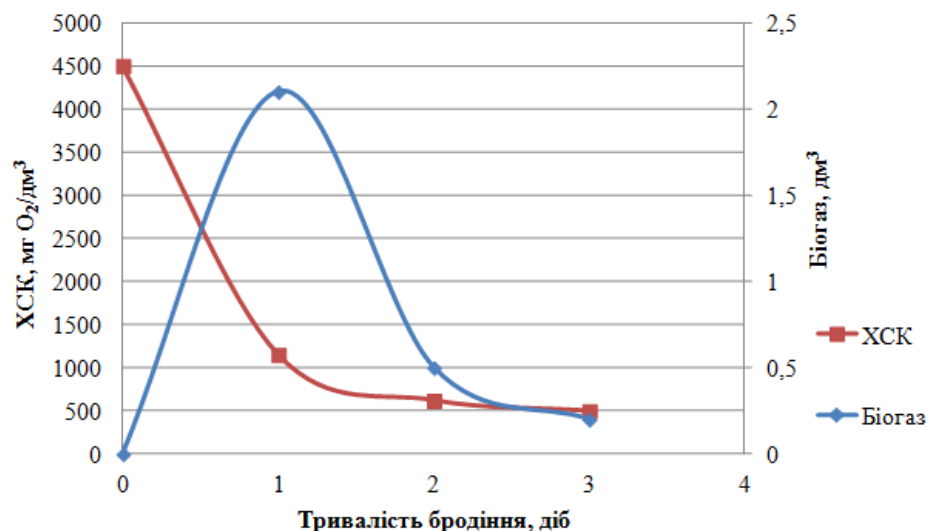


Рис. 1. Динаміка ХСК та газогенерації при використанні анаеробного активного мулу

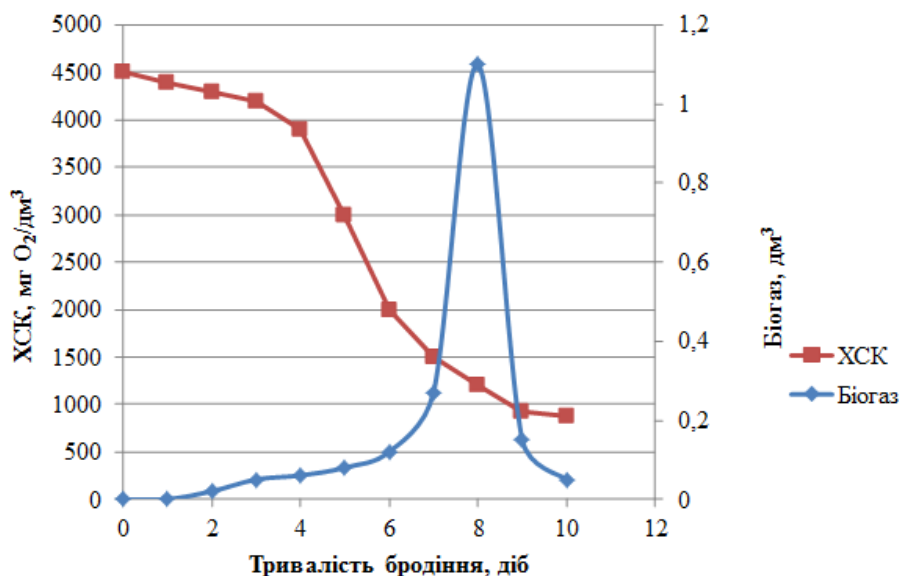


Рис. 2. Динаміка ХСК та газогенерації при використанні частково інактивованого активного мулу концентрацією 10 г/дм³

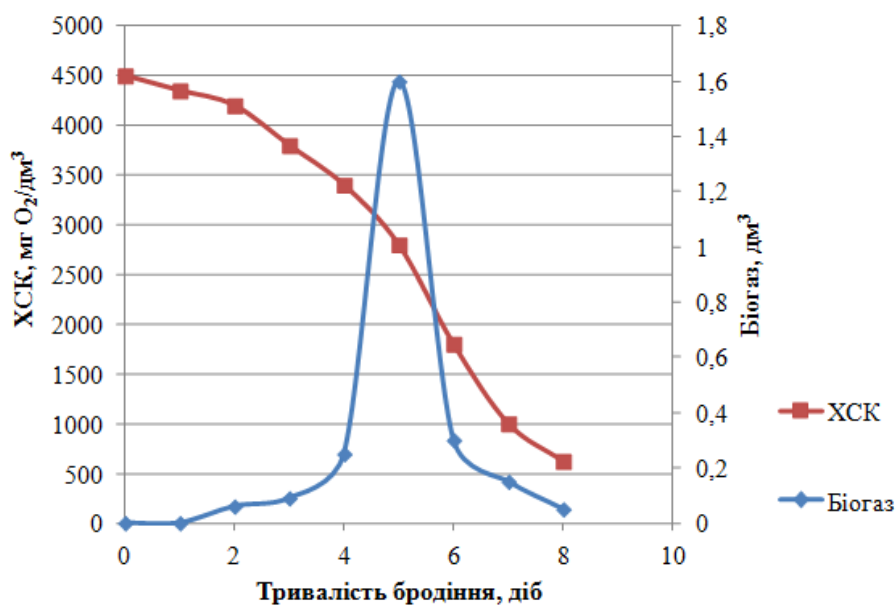


Рис. 3. Динаміка ХСК і газогенерації при використанні частково інактивованого активного мулу концентрацією 20 г/дм³

На початкових стадіях бродіння інактивованому активному мулу потрібен час для адаптації, розмноження асоціації мікроорганізмів і відновлення ферментативної активності, тому в цей час газогенерація виражена досить слабо. І вже після того, як культура досягла необхідного ступеня адаптації, починається активний синтезу біогазу.

Для адаптації та відновлення властивостей культури при концентрації мулу 10 г/дм^3 потрібно близько 5 діб. При подвоєній концентрації активного мулу — 3 доби. Максимум виділення біогазу спостерігається на 8 добу в першому випадку, а в останньому — на п'яту. При цьому в контролі максимальна кількість біогазу виділяється протягом вже першої доби.

Тобто при використанні інактивованого мулу процеси відновлення культури переважають над газогенерацією до тих пір, поки не встановиться рівновага.

Висновки. Отже, метанова ферментація виробничих стічних вод III категорії цукрових заводів забезпечує високу ефективність очищення (до 89%) та супроводжується утворенням значної кількості біогазу (до $2,8 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$) з високим вмістом метану (72%). При сезонній роботі підприємства реальним є використання анаеробного активного мулу, який протягом 7—9 місяців був вилучений із процесу очищення.

Запуск метантенку за допомогою частково інактивованого активного мулу може бути використаний на практиці, причому для стабілізації його роботи необхідно порівняно небагато часу. Для зменшення тривалості періоду адаптації, прискорення біотрансформації і виведення анаеробної системи в робочий режим необхідне початкове збільшення концентрації активного мулу з 10 до 20 г/дм^3 , хоча лінійної залежності між ними не спостерігається. Подальше бродіння на вже адаптованому активному мулі супроводжується частковим відставанням, але поступово характеристики процесу досягають рівня, характерного для звичайного анаеробного активного мулу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Поштаренко А. В. Вплив харчової промисловості на екологічну безпеку природних вод // Проблеми екологічної біотехнології. — 2015. — № 2. — С. 118—127.
2. Сорокін А. І. Складові стічних вод бурякоцукрового виробництва, заходи щодо зменшення їх кількості та витрат свіжої води / А. І. Сорокін, К. Д. Скорик, М. Д. Хоменко // Цукор України. — 2015. — № 11 — 12 (119 — 120). — С. 21—24.
3. Müller J. Sequential biofiltration — a novel approach for enhanced biological removal of trace organic chemicals from wastewater treatment plant effluent / J. Müller, J. Drewes, U. Hübner // Water research. — 2017. — Vol. 127. — P. 127—138.
4. Alkaya Em. Anaerobic mesophilic co-digestion of sugar-beet processing wastewater and beet-pulp in batch reactors / Em. Alkaya, G. N. Demirel // Renewable Energy. — 2011. — Vol. 36, Is. 3. — P. 971—975.
5. Kwaku E. Biogas production from sugarcane bagasse with South African industrial wastewater and novel kinetic study using response surface methodology Scientific African / E. Kwaku, M. Chettya, N. Deenadayalub // Scientific African. — 2020. — Vol. 10. — P. 556—568.
6. Effect of Temperature on Increasing Biogas Production from Sugar Industrial Wastewater Treatment by UASB Process in Pilot Scale / L. Artsupho, P. Jutakradsada, A. Laungphairojana [et al.] // Energy Procedia. — 2016. — Vol. 100. — P. 30—33.
7. Pessoa M. The use of biomagnetism for biogas production from sugar beet pulp / M. Pessoa, M. A. Motta Sobrinho, M. Kraumea // Biochemical Engineering Journal. — 2020. — Vol. 164. — P. 107—117.
8. Effect of silage maize plant density and plant parts on biogas production and composition / P. Fuksa, J. Hakla, P. Míchal [et al.] // Biomass and Bioenergy. — 2020. — Vol. 142. — P. 105—112.
9. Henning H. Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation / H. Henning, B. Krautkremer, K. Hartmann // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2014. — Vol. 29. — P. 383—393.
10. Hengeveld E. J. Biogas infrastructures from farm to regional scale, prospects of biogas transport grids / E. J. Hengeveld, J. Bekkering, W. J. T. van Gemert // Biomass and Bioenergy. — 2016. — Vol. 86. — P. 43—52.

11. Державне агентство з енергоефективності та енергозбереження України. Новини. — URL: <http://saee.gov.ua/uk/news/2270> (дата звернення 23.11.2020).

12. Agravery: аграрне інформаційне агентство. Топ-6 виробників біогазу в Україні. — URL: <https://agravery.com/uk/posts/show/nazvano-top-6-virobnikiv-biogazu-v-ukraini> (дата звернення 25.11.2020).

13. Муравьев А. Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. — Санкт-Петербург: Крисмас, 2010. — 248 с.

14. Семенова О. І., Бублиенко Н. О. Природоохоронні технології та обладнання: лабораторний практикум. — К.: НУХТ, 2019. — 55 с.

МЕТАНОВАЯ ФЕРМЕНТАЦИИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД САХАРОЗАВОДОВ

Н. А. Бублиенко

Национальный университет пищевых технологий

Опасными для окружающей среды являются производственные сточные воды III категории, которые наиболее концентрированные на сахарозаводе и содержат сложные органические и минеральные загрязняющие компоненты.

Цель работы — исследование процессов метановой ферментации при использовании частично инактивированного анаэробного ила.

Опыты проводили в лабораторной установке (метантенк объемом 4 дм³ и газгольдер объемом 6 дм³). Содержание метана и углекислого газа в биогазе определяли ускоренным методом: пропусканьем биогаза через 10-процентный раствор гидроксида натрия. Для определения показателей брожения (ХПК, концентрация активного ила и др.) использованы стандартные методики.

Ключевые слова: *свеклосахарные заводы, сточные воды, метаногенез, периодический режим, биотрансформация, биогаз.*