

## ІННОВАЦІЙНА АНАЕРОБНО-АЕРОБНА ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ТА ВІДХОДІВ ПІДПРИЄМСТВ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Куц А.М., канд. техн. наук, доцент, Шиян П.Л., д-р техн. наук, професор,  
Домарецький В.А., д-р техн. наук, професор  
Національний університет харчових технологій, м. Київ  
Мельник І.В., канд. техн. наук, доцент  
Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса

*Наведені особливості двохступеневої технології очистки стічних вод та відходів підприємств харчової промисловості, яка має значні переваги порівняно з класичними способами. Інноваційна технологія дозволяє зменшити забрудненість стічних вод за показниками хімічного і біологічного споживання кисню на 98,2 і 99,8 % відповідно.*

*The features of twostep technology of cleaning of flow waters and offcuts of enterprises of food retail industry which takes considerable advantages comparatively with classic methods are resulted. Innovative technology allows to decrease muddiness of flow waters on the indexes of chemical and biological consumption oxygen on 98,2 and 99,8 % accordingly.*

Ключові слова: анаеробна і аеробна очистка стічних вод, метанове бродиння, біогаз, метантенк, аеротенк, іммобілізовані мікроорганізми.

У наш час значною мірою переглядаються раніше сформовані підходи до виробництва і якості виробленої харчової продукції. При цьому важливо, що від етапу збільшення випуску продукції для задоволення зростаючих потреб людства одночасно здійснюється перехід до етапу збільшення як якості такої продукції, так і до зростання вимог до екологічної чистоти виробничих процесів. Із цією метою розробляються і впроваджуються ефективні технологічні процеси, розробляються принципово нові підходи до організації безвідходних або маловідходних енерго- і ресурсозберігаючих технологій.

За витратами води на одиницю продукції харчова промисловість посідає одне з перших місць серед галузей суспільного господарства. А високий рівень споживання її продукції сприяє утворенню великих об'ємів стічних вод та відходів, які мають високий ступінь забруднення, а тому становлять значну небезпеку для навколишнього середовища.

Сьогодні підприємства харчової промисловості переробляють на продукти харчування великі обсяги рослинної і тваринної сировини, з яких у багатьох виробництвах використовується лише незначна її частина. Особливо багато відходів утворюється в плодоовочевому виробництві. Так, при переробці зеленого горошку відходи (стручки тощо) складають біля 80 % маси сировини, томатів (вижимки тощо) – 45 %.

Економічна і соціальна необхідність широкого застосування в господарському обороті відходів виробництва, як вторинних сировинних ресурсів, та одержання з них доповнюючих продуктів харчового, технічного і кормового призначення підкреслюється в багатьох державних програмах. Але їх використання залишається на низькому рівні.

Стічні води підприємств харчової промисловості являють собою складні полідисперсні системи, основні компоненти яких мають харчову і біологічну цінність: білки, вуглеводи, жири та продукти їхнього розпаду, органічні кислоти, вітаміни, ферменти, пігменти та ін. Залежно від хімічного складу стічні води можуть мати такі показники якості: рН 4...7,5, біологічне споживання кисню (БСК) – (1200...41000) мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, хімічне споживання кисню (ХСК) – (1760...52580) мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, масова концентрація сухого залишку – (1000...12000) мг/дм<sup>3</sup>, Eh – (мінус 430...380) мВ.

Для комплексної переробки стічних вод та відходів виробництва необхідно вивчити склад та джерела їхнього утворення. Така переробка повинна забезпечити показники, що дозволяють скидати очищені стоки у водні об'єкти, а також утилізацію стоків і утворених при цьому осадів з отриманням товарних продуктів або вторинної сировини.

Сучасна практика переробки промислових відходів ґрунтується на використанні як аеробних, так і анаеробних мікробіологічних процесів. Аеробні процеси розкладання органічних сполук здійснюються швидше анаеробних, що обумовлено більш швидким протіканням процесів метаболізму в клітинах мікроорганізмів за рахунок високої забезпеченості енергією. При цьому мікробна маса значно збільшується за рахунок асиміляції вуглеводів, сполук азоту і фосфору. Але при цьому втрати азоту досягають 40 %, що знижує цінність отриманих добрив [1].

В анаеробних умовах ріст і розмноження мікроорганізмів проходить більш повільно. Анаероби економно конвертують одні органічні сполуки в інші, зберігаючи в утворених нових сполуках значні кількості енергії. Під час анаеробної переробки відходів із органічних сполук у підсумку утворюється біогаз, до складу якого входять (60...70) % метану, (15...45) % діоксиду вуглецю, (2...3) % азоту, (1...2) % водню, біля 1 % кисню, зустрічаються сліди сірководню та інших газів. Теплота спалювання біогазу складає (20...27) МДж/м<sup>3</sup>. Він, як і природний газ, відноситься до найбільш екологічно чистих видів палива. Один кубічний метр біогазу еквівалентний 0,6 м<sup>3</sup> природного газу, 0,7 м<sup>3</sup> мазуту, 0,4 дм<sup>3</sup> бензину, (3...4) кг дров або 12 кг брикету торфу. Внаслідок спалювання 1 м<sup>3</sup> біогазу можна одержати 2,5...3 кВт/год електроенергії або (3...5) кВт теплової енергії.

Таким чином, очистка стічних вод дає можливість не тільки одержати додаткову енергію (теплову і електричну), але й вирішити екологічні проблеми забруднення навколишнього середовища.

Слід відзначити, що в розвинутих країнах світу відходи тваринництва, птахівництва, агропромислового комплексу, підприємств громадського харчування і харчової промисловості переробляють на біогаз не тільки в індивідуальних умовах, але й створюються спеціалізовані оснащені сучасним обладнанням великі підприємства, що дає можливість переробляти як тверді, так і рідинні відходи.

На підприємствах харчової промисловості України біогаз можна використовувати в системах опалювання будь-яких приміщень, для сушіння напівпродуктів, харчової сировини і кінцевих продуктів, у побутових газових плитах, у спеціальних генераторах для виробництва електроенергії, для підігріву води тощо.

Метанове бродіння є виключно анаеробним процесом і здійснюється складними мікробними асоціаціями в спеціальних апаратах – метантенках. Сучасні метантенки виготовляють із заліза або залізобетону, оснащують системами автоматичного управління процесом, механічного миття та вивантаження активного мулу. Вони мають вигляд циліндричного або прямокутного резервуару з герметичною кришкою для акумуляції біогазу.

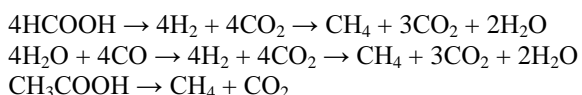
Раніше, досліджуючи метанове бродіння, вчені приписували цей складний біохімічний процес лише одному виду мікроорганізмів. Подальші дослідження показали, що анаеробні целюлолітичні бактерії утворюють лише попередники – органічні кислоти, спирти, водень і діоксид вуглецю, з яких потім синтезується метан.

Доведено [1, 2], що біодеградація органічних речовин у період метанового бродіння в метантенках проходить у три послідовні фази. У першій гідролітичній фазі під дією гідролітичних ацетогенних бактерій біля 76 % органічних речовин перетворюється у вищі жирні кислоти, до 20 % – в ацетат і 4 % – у водень. Перша фаза ділиться на дві підфази: гідролізу і ацидогенезу (утворення кислот). Під час другої фази основними біохімічними процесами є утворення із вищих жирних кислот ацетату (52 %) та водню (24 %). У третій фазі (бродиння) метаногенні бактерії утворюють із ацетату 72 % метану, а з водню та діоксиду вуглецю – 28 % метану. Співвідношення проміжних і кінцевих продуктів метанового бродіння залежить від складу середовища, умов ферментації і наявності мікрофлори.

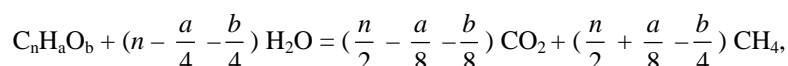
У першій фазі бродіння беруть участь мікроорганізми, які мають високу целюлолітичну, протеолітичну, ліполітичну, сульфатвідновлюючу, динітрофікуючу та інші види активності. Склад домінуючої мікрофлори в період цієї фази залежить, в першу чергу, від хімічного складу середовища та хімічної природи дигідрованих органічних сполук.

Провідна роль у біохімічних процесах метанового бродіння належить ацетогенним та воднепродукующим бактеріям, які перетворюють пропіонат в ацетат і діоксид вуглецю у водень за умови наявності в середовищі воднеспоживаючих мікроорганізмів. Водень утворюється при окисленні НАДН<sub>2</sub> з утворенням НАД. Вміст водню в середовищі залежить не тільки від ацетогенних бактерій, але й від водневживаючих метаногенатів. Метаногенна система буде працювати більш ефективно за умови низького парціального тиску. У таких випадках водневмісні сполуки конвертуються в ацетат, діоксид вуглецю і водень, а різні жирні кислоти будуть накопичуватися в невеликій кількості.

Остання третя метаногенна фаза, на якій метан утворюється із діоксиду вуглецю та водню, протікає за активної участі метаноутворюючих анаеробних бактерій. Окрім того, поряд з цим деякі мікроорганізми здатні в якості субстрату використовувати форміат, оксид вуглецю або ацетат. Але в цьому випадку першим етапом реакції є утворення діоксиду вуглецю та водню:



Кількість газу, одержуваного з 1 моля органічної кислоти в процесі бродіння, можна визначити за рівнянням Басвелла:



де  $n, a, b$  — число атомів вуглецю, водню і кисню у відповідній кислоті при 30 °С і нормальному тиску.

Із зростанням довжини вуглецевого ланцюга кислоти збільшується кількість утвореного газу. Так, із 1 г мурашиної кислоти утворюється 540 см<sup>3</sup> газу, із 1 г оцтової кислоти — 823 см<sup>3</sup>, із 1 г масляної — 1055 см<sup>3</sup>, із 1 г капронової — 1224 см<sup>3</sup>. Найбільш інтенсивно вживається оцтова кислота, а за наявності в середовищі суміші кислот вони споживаються в такій послідовності: оцтова, масляна, мурашина, валеріанова, капронова, пропіонова.

Метан утворюється також із інших компонентів поживного середовища. Так, при вживанні 1 г вуглеводів утворюється 886 см<sup>3</sup> метану, жиру — 1,355 см<sup>3</sup>, білків — 587 см<sup>3</sup>.

Інтенсивність залежить в основному від фізико-хімічного складу середовища. Метаногени — особливі анаероби і тому кисень для них є отрутою. Але короточасна аерація повітрям суміші стічних вод у метантенку не приводить до інгібування метаногенів, оскільки супутня їм факультативно анаеробна мікрофлора утилізує кисень і вже через дві доби метаногенез відновлюється.

Метаноутворюючі бактерії активно розвиваються і метаболізують субстрат у метан при рН 6...8. Важливу роль при метановому бродінні відіграє температура середовища. Так, при температурах бродіння (47...55) °С утворюється біля 2,5 м<sup>3</sup> з 1 м<sup>3</sup> метантенку на добу, при (35...38) °С — (1,5...2,0) м<sup>3</sup>, а при 15 °С — біля 0,1 м<sup>3</sup>. Таким чином, більше біогазу з одиниці об'єму апаратури одержують при реалізації термофільного біохімічного процесу. Однак практика показала, що більш ефективно і стабільно метантенки працюють у мезофільному режимі при температурах (35...45) °С.

Щоб забезпечити формування клітинної біомаси та ефективний метаболізм мікроорганізмів, середовище, яке очищується, повинно містити у своєму складі необхідну кількість живильних речовин. Так, оптимальне співвідношення ХСК:N:P повинно бути в межах 700:5:1, не допускається надлишок азоту (C:N не менше 20:1). Рівень токсичних іонів аміаку для метаноутворюючих бактерій (1500...2000) мг/дм<sup>3</sup>, ціаніду (CN<sup>-</sup>) — (0,5...1) мг/дм<sup>3</sup>, калію, натрію і кальцію — (3000...6000) мг/дм<sup>3</sup>.

Метаногенез інгібується при концентрації сульфатів (100...150) мг/дм<sup>3</sup>, які при метановому бродінні відновлюють сульфатвідновлюючі бактерії до H<sub>2</sub>S. Біохімічний процес метаногенезу уповільнюється при концентрації детергентів біля 15 мг/дм<sup>3</sup>, антибіотиків та інших інгібуючих речовин.

Якщо метанове бродіння не інгібоване, тоді при оптимальній температурі 35 °С вихід метану складе (0,34...0,36) м<sup>3</sup> із 1 кг вжитого ХСК або (0,91...0,93) м<sup>3</sup> із 1 кг використаного бактеріями органічного вуглеводу. Якщо ці показники знижуються, тоді метаногенез інгібується якимись факторами або небажаними для бродіння компонентами. Про це свідчить зміна реакції середовища в бік його підкислення, накопичення пропіонату тощо, тому сума летких жирних кислот в середовищі не повинна перевищувати 250 мг/дм<sup>3</sup>.

Для відновлення інтенсивності метанового бродіння необхідно знижувати подачу субстрату, підвищувати лужність під час попередньої обробки стічних вод тощо. Інтенсифікувати метанове бродіння можна також за допомогою розметування біохімічного процесу на дві стадії: попередню, під час якої в окремому апараті або секції метантенка гідролізуються високомолекулярні субстрати, і другу — власне, метаногенез. Все це дозволяє локалізувати специфічну для кожної стадії мікрофлору і забезпечити найбільш сприятливі умови для розвитку та ефективного метаболізму кожної групи мікроорганізмів.

У процесі біологічної метаногенеруючої обробки органічних відходів підприємств харчової промисловості та агропромислового комплексу утворюється не тільки біогаз, але й екологічно чисті рідкі та тверді органічні добрива (активний мул). Вони містять у своєму складі мінералізований азот у вигляді солей амонію, мінералізований фосфор, калій та інші необхідні для рослин макро- і мікроелементи, біологічно активні речовини тощо. Одна тонна таких добрив за своєю ефективністю еквівалентна 80...100 т перегною. Дуже важливо, що в активному мулі після метанового бродіння з відповідними добавками відсутні патогенна мікрофлора, насіння бур'янів, нітрати і нітроти, специфічні аромати, радіоактивні і канцерогенні сполуки. При застосуванні їх у кількості 2...3 т на 1 га в рік значно збільшується врожайність різних сільськогосподарських культур (від полуниці до картоплі).

Особливістю метанового бродіння є те, що біля 95 % органічних речовин трансформуються в біогаз і тільки 5% направляється на енергетичну потребу самих мікроорганізмів, іммобілізованих на спеціальних екологічно чистих носіях у метантенках.

Таким чином, для максимальної очистки стічних вод підприємств харчової промисловості необхідно застосовувати двоступеневу систему, яка передбачає анаеробний і аеробний способи їхньої обробки. Після анаеробної очистки на першому ступені стічні води ще відносяться до класу концентрованих, оскільки їх показник ХСК буде знаходитись в межах (1200...1800) мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Другий, заключний, ступінь очи-

стки стічних вод – аеробний, який проводиться із застосуванням повітря і спеціальних мікроорганізмів, іммобілізованих на стаціонарних волокнистих носіях в аеротенках.

Перед класичними способами очистки стічних вод така система з використанням мікроорганізмів, іммобілізованих на нерухомих волокнистих носіях, має такі переваги: прискорений запуск системи й можливість тривалих зупинок; зменшення витрат повітря до 30 %; висока стабільність очистки незалежно від концентрації забруднень у стічних водах; мінімум устаткування й простота його обслуговування; відсутність рідких відходів; стабільність у роботі при пікових навантаженнях.

Використання інноваційної двохступеневої анаеробно-аеробної очистки стічних вод спиртових заводів [2] при застосуванні сучасних метантенків дає можливість підтримувати високу концентрацію біомаси в зоні бродіння (60...80 г/дм<sup>3</sup>), підвищити навантаження до 17...18 кг ХСК О<sub>2</sub>/м<sup>3</sup> метантенка й скоротити тривалість очистки до (1,5...2) діб. Інтенсифікація швидкості споживання органічних і мінеральних речовин підвищує ефективність очистки за рахунок зменшення капітальних витрат на спорудження метантенків. За основними показниками ХСК і БСК забрудненість стічних вод зменшується на 98,2 і 99,8 % відповідно. Подальшу доочистку стічних вод проводять ціанобактеріями у фотобіореакторах або біоставках, після чого очищені стічні води можна направляти у відкриті водоймища для розведення риби, купання тощо.

Таким чином, інноваційна технологія очистки стічних вод та відходів підприємств харчової промисловості дозволяє очищати стічні води з будь-якою концентрацією забруднювальних речовин, скоротити тривалість очистки з 500 до 90 год., зменшити капітальні витрати на будівництво очисних споруд, одержати такий необхідний для підприємств біогаз як додаткове джерело енергії та активний мул як добриво для сільського господарства.

### Висновки

Для максимальної очистки стічних вод підприємств харчової промисловості з отриманням біогазу і активного мулу необхідно застосовувати двоступеневу систему з використанням спеціальних мікроорганізмів, іммобілізованих на стаціонарних волокнистих носіях, яка передбачає анаеробну очистку в метантенках та аеробну очистку в аеротенках.

### Література

1. Беккер М.Е., Лиепінш Г.К., Райпулис Е.П. Биотехнология. – М.: Агропромиздат, 1990. – 334 с.
2. Шиян П.Л., Сосницький В.В., Олійнічук С.Т. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика. – К.: Видавничий дім «Асканія», 2009. – 424 с.
3. Баадер В., Доне Е., Бренндерфер М. Биогаз (теория и практика). – М.: Колос, 1982. – 148 с.
4. Валуйко Г.Г., Домарецкий В.А., Загоруйко В.А. Технология вина. – К.: Центр учебной литературы, 2003. – 604 с.
5. Справочник по виноделию/ Под ред. Г.Г. Валуйко, В.Т. Косюры. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Симферополь: "Таврида", 2005. – 587 с.
6. Трансформация продуктов биосинтеза /М.Е. Беккер, Ю.Э. Швинка, Т.В. Лука и др. / Под ред. М.Е. Беккера. – Рига: Зинатне, 1984. – 252 с.

УДК 663.88

## ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ ТЕРМІНІВ ЗБИРАННЯ ПЕРИКАРПУ ВОЛОСЬКОГО ГОРІХА З МАКСИМАЛЬНИМ ВМІСТОМ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Тюрікова І.С, канд. техн. наук, доцент  
Полтавський університет економіки і торгівлі, м. Полтава

*Стаття присвячена дослідженням безвідходного використання зелених частин волоського горіха. Проведено аналіз змін фізико-хімічних показників перикарпу в залежності від дати його збирання та технічної стадії стиглості горіха. Визначено пряму залежність термінів заготівлі сировини від природних кліматичних умов. Підтверджено, що зелений навколоплідник є цінною біологічною сировиною, яку доцільно використовувати у харчовій промисловості для створення функціональних продуктів.*

*Summary: the article is devoted to researches of the zero-emission using of green part of walnut. The analysis of changes of physical and chemical indexes of pericarp depending on the date of its picking up and techni-*