

УДК 628.33

Л.А.САБЛІЙ, д-р техн. наук

Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне

С.Д.БОЙЧУК, канд. техн. наук

*КРП «ВІПКГ м. Сімферополя»***ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД МОЛОКОЗАВОДІВ ВІД СПОЛУК АЗОТУ**

В результаті досліджень очищення стічних вод з високим вмістом сполук азоту при застосуванні волокнистих носіїв для іммобілізації мікроорганізмів в біореакторах з різними кисневими умовами встановлено, що в анаеробних умовах відбувається ефективна деградація органічних сполук азоту і утворення амонійного, нітрифікація – в аноксидних і аеробних умовах, анамокс – процес, що дозволяє досягти норм скиду у водойми.

В результате исследований очистки сточных вод с высоким содержанием соединений азота при использовании волокнистых носителей иммобилизованных микроорганизмов в биореакторах с различными кислородными условиями установлено, что в анаэробных условиях происходит эффективная деградация органических соединений азота и образование аммонийного, нитрификация – в аноксидных и аэробных условиях, анаммокс – процесс, позволяющий достичь норм сброса в водоемы.

At the results of researches of high nitrogen concentrations wastewater treatment with using the fibrous carriers for microorganisms immobilization in bioreactors with different oxygen conditions it was established that in anaerobic zone the effective destruction of nitrogen organic matter and formation ammonium, nitrification in anoxic and aerobic zones, anammox give a possibility to achieve the norms of discharge to nature water.

Ключові слова: стічні води молокозаводів, анаеробно-аеробне очищення, носії іммобілізованих мікроорганізмів.

В останні роки в Україні різко зросло виробництво молочних та кисломолочних продуктів, збільшилась кількість підприємств і розширився асортимент продукції.

Найбільш забрудненими на молокозаводах є виробничі стічні води, кількість яких становить 85-90% загальних витрат і які містять 90-97% забруднень. У стічні води потрапляють молоко та молочні продукти (частинки сиру, масла, кисломолочних продуктів, наповнювачів йогуртів, морозива, сухого молока), розчинені органічні (молочні жири, білки, цукор, синтетичні поверхнево-активні речовини) та неорганічні (сода, сіль харчова, соляна і сірчана кислоти) речовини, сторонні предмети (скло, фольга, пісок і т. п.), крім того, сполуки азоту, фосфору, солі калію, марганцю, вітаміни А, С, Д, В, В₂ та ферменти. Активна реакція свіжої стічної води найчастіше нейтральна або слаболужна, але легко переходить у кислу внаслідок зброджування молочного цукру. Стічні води мутно-білого або жовтуватого кольору.

Скидання стічних вод підприємств молочної промисловості у водойми без попереднього очищення зумовлює шкідливий вплив та зміщення біологічної рівноваги водойм, зокрема, виникнення анаеробних процесів, що призводять до масової загибелі риби.

Для молокозаводів та молокопереробних підприємств характерна нерівномірність відведення стічних вод. Так, коефіцієнт годинної нерівномірності для молокозаводів становить 1,7-1,9, для маслозаводів – 1,9-2,0, для виробництва казеїну – 2,1.

Стічні води підприємств молочної галузі (таблиця 1) містять високі концентрації розчинених органічних речовин за ХСК і БСК через присутність в них великої кількості молочних білків, цукрів та жирів. Концентрації досягають, мг/дм³: органічних речовин за ХСК – 3500, БСК₅ – 3200, молочних жирів – до 100, азоту амонійного – до 50.

В стічних водах молокозаводів присутня велика кількість азотвмісних сполук (за азотом загальним – 60-90 мг/дм³). Органічний азот в стічних водах знаходиться у вигляді аміногруп білків. Амонійний азот потрапляє з компресорних цехів, нітрати – при промиванні ємностей азотною кислотою. Стічні води зазвичай містять 3,4-3,8% азоту від величини ХСК.

Видалення сполук азоту при очищенні стічних вод в традиційних аеротенках здійснюється в процесах нітрифікації та денітрифікації. Якщо стічні води містять велику кількість органічних речовин, то кисень, який подається в споруди, поглинають гетеротрофні мікроорганізми, що беруть участь в їх окисненні. Тоді нітрифікатори, які присутні в біоценозі активного мулу разом із гетеротрофами, знаходяться у невідповідному становищі, адже їм не вистачає кисню для окиснення амонійного азоту, яке вони розпочинають тільки після того, як органічні речовини використані, діяльність гетеротрофів вийшла на стаціонарний режим, і в стічній воді є достатньо розчиненого кисню.

Таблиця 1 – Характеристика стічних вод молокозаводів

Показник	Володимирецький молокозавод (2010 р.)*	Житомирський маслозавод (2003 р.)*	Радивилівський молокозавод (2004 р.)*	«Біомол», м. Березне (2009 р.)*		Сир-завод [1]
				молочний цех	казеїновий цех	
1	2	3	4	5	6	7
Завислі речовини, мг/дм ³	190	290-1100	400-1100	120-270	420-2900	600
Сухий залишок, мг/дм ³	-	400-2700	1200-5000	870-1360	6430-51200	3000
ХСК, мг/дм ³	-	800-2200	850-2400	2500-3500	10000-62000	3000
БСК _{повн} , мг/дм ³	-	525-1125	580-1150	-	-	2400
БСК ₅ , мг/дм ³	3200	320-620	425-825	1430-2490	4970-26400	-

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7
Азот загальний, мг/дм ³	-	-	-	-	-	90
Азот амонійний, мг/дм ³	13,7	-	15-50	9,37	-	-
Нітрити, мг/дм ³	-	-	-	0,13	-	-
Нітрати, мг/дм ³	-	-	-	0,48	-	-
Фосфати, мг/дм ³	-	-	-	31-72	-	16
Хлориди, мг/дм ³	320	-	-	63,8	-	200
Сульфати, мг/дм ³	65,4	-	-	29,2	-	-
Жири, мг/дм ³	60	-	-	до 100	-	до 100
СПАР, мг/дм ³	0,09	-	-	-	-	-
Нафтопродукти, мг/дм ³	0	-	-	-	-	-
pH	-	6,5-11,8	5,1-8,4	5,3-5,9	4,7-4,95	-
Температура, °C	-	18-25	18-27	-	-	-
Витрата стічних вод, м ³ /добу	100	500	80-150	350		275-780
Відношення ХСК/БСК _{повн}	-	1,5-2	1,5-2,1	1,7-1,4	2-2,3	1,3

* - за даними авторів.

З метою максимально ефективного використання видового складу мікроорганізмів і створення їм необхідних умов та забезпечення перетворення органічних сполук і сполук азоту в стічних водах для їх очищення до допустимих норм скиду у природні водойми запропоновано і досліджено анаеробно-аеробне очищення стічних вод молокозаводів в ступеневих біореакторах, устаткованих волокнистими носіями іммобілізованих мікроорганізмів, з проточним рухом стічних вод [2,3].

В анаеробних умовах азотвмісні сполуки в процесі амоніфікації розкладаються бактеріями роду *Clostridium* (*Cl. sporogenes*, *Cl. botulinum*, *Cl. putrificum* тощо) на першій стадії – ферментативному гідролізі – за допомогою протеолітичних ферментів (протеаз, пептидаз) з утворенням аміаку. Амонійний азот використовується мікроорганізмами для побудови компонентів клітини, в аеробному процесі окиснюється на першій стадії до нітритів автотрофними бактеріями родів: *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, на другій – до нітратів автотрофними бактеріями родів: *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospira*, які починають розвиватись тільки після окиснення надлишку аміаку.

Процес окиснення амонію має низький енергетичний вихід, але можна припустити, що це компенсується високою швидкістю. Можливо,

розвинута система мембран в клітинах нітрифікуючих бактерій, з якою зв'язаний електронтранспортний ланцюг, що бере участь в процесі, необхідна їм для окиснення NH_3 з високою швидкістю.

Коефіцієнт використання енергії у *Nitrosomonas* складає 5-10%; для відновлення однієї молекули CO_2 ці бактерії повинні окиснити приблизно 35 молекул аміаку, а кількість окиснених бактеріями *Nitrobacter* молекул NO_2^- повинна бути ще більшою. Отже, у цих бактерій енергетичний обмін переважає над конструктивним. Клітини бактерій розмножуються повільно – час генерації нітрифікаторів – 8-20 год., а в системах біологічного очищення – 1-3 доби. Швидкість росту нітрифікаторів менше, ніж гетеротрофних бактерій, тому в очисних спорудах для видалення сполук азоту очищення лімітується процесом нітрифікації. Для підвищення ефективності окиснення амонійного азоту необхідний мул порівняно більшого віку, що досягається в запропонованій технології при влаштуванні носіїв іммобілізованих мікроорганізмів. Процес денітрифікації здійснюють факультативні аероби та анаероби: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Alcaligenes*, *Paracoccus* та ін., при нестачі кисню відновлюючи нітрати. В процесі денітрифікації бактерії використовують органічні речовини: вуглеводи, спирти, органічні кислоти.

Незважаючи на те, що відновлення нітриту супроводжується більшою зміною вільної енергії, ніж відновлення нітрату, деякі види бактерій на початковій стадії використовують нітрат. Враховуючи, що в стічних водах молокозаводів і молокопереробних підприємств можуть міститись нітрати (промивні процеси з використанням азотної кислоти), то в анаеробних умовах перших ступенів очистки за анаеробно-аеробною технологією можливе проходження процесу денітрифікації.

Денітрифікація може здійснюватись в більш широкому діапазоні температур, ніж нітрифікація, тому в розробленій технології анаеробний процес здійснюється без підігріву стічних вод. При біологічному очищенні за температури $20^{\circ}C$ швидкість денітрифікації за Нітрогеном становить 0,06-0,08 г N/г сухої речовини мулу за добу.

Завданням досліджень було установити можливість і ефективність видалення сполук азоту зі стічної води з використанням анаеробно-аеробної технології очищення, установити технологічні показники роботи споруд: навантаження на мул за сполуками азоту, швидкість процесів, окисну потужність біореакторів за сполуками азоту для досягнення необхідної якості очищеної води.

Запропонована багатоступенева анаеробно-аеробна технологія з використанням багатомулової системи реалізована в експериментальних та виробничих умовах на п'яти модельних біореакторах: двох анаероб-

них (I та II ступенів), двох аноксидних (I, II ступенів) і аеробного, устаткованих носіями ВІЯ для іммобілізації та утримання мікроорганізмів [4]. Розділення процесів очищення на ступені дозволяє при зменшенні концентрації органічних речовин на кожному наступному ступені здійснити ефективне видалення сполук азоту зі стічної води. Зменшення концентрації органічних речовин на аноксидних і аеробному ступенях біореакторів створює умови для розвитку нітрифікаторів, які окиснюють амонійний азот в нітрити і нітрати.

В анаеробних процесах, як вже відмічалось, азотовмісні сполуки при розкладенні утворюють аміак, близько 2% Нітрогену йде на приріст біомаси. Продуктами взаємодії аміаку з водою і вуглекислотою є гідроксид амонію і двовуглекислий амоній, які на виході з анаеробної стадії обумовлюють слабо лужне середовище (рН 7,6-8,0).

В аноксидних і особливо аеробному біореакторах амонійний азот окиснюється в процесі нітрифікації до нітритів і нітратів. Наявність в аноксидних біореакторах одночасно аміаку і нітритів сприяє розвитку автотрофних анамокс-бактерій, які окиснюють аміак за допомогою нітритів до N_2 , ефективно видаляючи сполуки азоту зі стічної води вже після аноксидних ступенів. Ефективному перебігу анамокс-реакцій сприяє і рН середовища в цих біореакторах – 7,6-8,0.

Отже, зменшення концентрації азоту загального в очищеній воді відбувається внаслідок утворення і видалення з води газоподібного азоту і використання азоту мікроорганізмами на приріст клітинної маси.

На кожному ступені спостерігали розвиток специфічного біоценозу за рахунок автоселекції мікроорганізмів, найбільш пристосованих до створених в біореакторах умов. З метою збільшення концентрації біомаси в біореакторах було влаштовано носії ВІЯ з штучного волокна з високорозвиненою поверхнею, на яких прикріплюються і утримуються селекціоновані на даному ступені очищення гідробіонти. Присутність в біоценозах мікроорганізмів різних трофічних ланок призводить до саморегулювання їх чисельності, мінералізації органічної речовини біомаси і, як результат, зменшення її кількості [5].

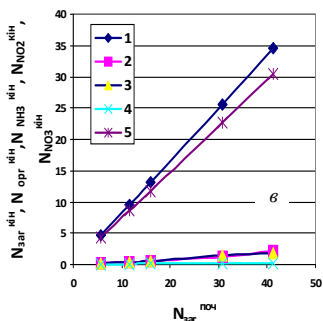
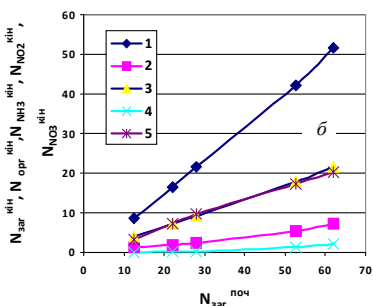
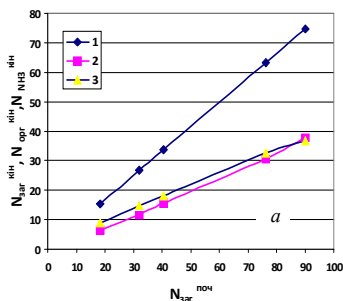
Дослідження проводили при сталій витраті модельного розчину молочної сироватки, яка становила $125 \text{ см}^3/\text{год}$. Концентрацію азоту загального на вході в установку змінювали від 18,4 до 90 мг/дм^3 шляхом розбавлення молочної сироватки відстояною водопровідною водою. Для аналізу ефекту очищення стічної води від сполук азоту визначали концентрації сполук азоту на вході і виході з біореакторів за азотом загальним ($N_{\text{заг}}$), амонійним (N_{NH_3}), нітритами (N_{NO_2}) і нітратами (N_{NO_3}). Азот органічний обчислювали за формулою

$$N_{\text{орг}} = N_{\text{заг}} - (N_{\text{NH}_3} + N_{\text{NO}_2} + N_{\text{NO}_3}).$$

Концентрацію іммобілізованої на носіях біомаси і вільноплаваючого активного мулу визначали гравіметричним методом за сухою і беззольною речовинами.

Встановлено, що в процесі анаеробно-аеробного очищення високонцентрованих стічних вод відбувається трансформація сполук азоту (рисунок). В анаеробних умовах спостерігали зростання концентрації амонійного азоту на виході з I анаеробного біореактора – до 37 мг/дм^3 при концентрації загального азоту на вході 90 мг/дм^3 внаслідок деструкції азотвмісних органічних речовин з утворенням амонійних, яка продовжується в II анаеробному біореакторі – концентрація амонійного азоту на виході досягає 45 мг/дм^3 . В аноксидних і аеробному біореакторах амонійний азот окиснюється в процесі нітрифікації до нітритів і нітратів, концентрації яких збільшуються при зростанні концентрації загального азоту на вході.

Найбільша концентрація нітратів в аеробному біореакторі становить 30 мг/дм^3 – в межах норми. Зменшення концентрації загального азоту відбувається внаслідок утворення і видалення у вигляді газу в аноксидних і аеробних біореакторах за рахунок анамокс-процесу в товщі біобіомаси носіїв та в гранулах активного мулу.



Зміна концентрацій сполук азоту (мг/дм^3) в біореакторах:

a – в анаеробному I ступеня; *б* – в аноксидному I ступеня; *в* – в аеробному:

- 1 – залежність концентрації сполук азоту на виході N_{zar}^{kin} від концентрації на вході N_{zar}^{noc} ;
- 2 – те ж, органічного азоту на виході N_{org}^{kin} від N_{org}^{noc} ;
- 3 – те ж, амонійного азоту на виході N_{NH3}^{kin} від N_{NH3}^{noc} ;
- 4 – те ж, нітритів на виході N_{NO2}^{kin} від N_{NO2}^{noc} ;
- 5 – те ж, нітратів на виході N_{NO3}^{kin} від N_{NO3}^{noc} .

Одержані результати свідчать, що в анаеробних біореакторах з іммобілізованими на волокнистих носіях мікроорганізмами при очищенні стічних вод молокозаводів досягається висока окисна потужність за органічним азотом – до 200 г $N_{орг}/(м^3 \cdot \text{добу})$ при високому навантаженні на мул за $N_{заг}$ – до 2,04 мг/(г·год) (табл. 2).

Таблиця 2 – Технологічні показники роботи біореакторів за рекомендованою технологією багатоступеневого анаеробно-аеробного очищення висококонцентрованих стічних вод

Показник	Біореактор				
	анаеробний I ступеня	анаеробний II ступеня	аноксидний I ступеня	аноксидний II ступеня	аеробний
Концентрація на виході в споруду, мг/дм ³ : $N_{заг}^{поч}$,	18,4-90	15,2-74,7	12,6-62	8,52-51,5	5,76-41,23
$N_{орг}^{поч}$	18,4-90	6,4-37,8	2,2-15,3	1,32-7,28	0,4-3,58
Концентрація на виході з споруди, мг/дм ³ : $N_{заг}^{кін}$,	15,2-74,7	12,6-62	8,52-51,5	5,76-41,23	4,66-34,63
$N_{орг}^{кін}$	6,4-37,8	2,2-15,3	1,32-7,28	0,4-3,58	0,17-2,08
Навантаження на мул за $N_{заг}$, мг/(г·год)	0,42-2,04	0,35-1,7	0,96-4,7	0,75-4,56	0,61-4,37
Окисна потужність за $N_{орг}$, г/(м ³ ·добу)	45,8-199,2	16-85,9	3,36-30,6	3,51-14,12	0,88-5,72
Швидкість окиснення $N_{орг}$, мг/(г·год)	0,27-1,19	0,1-0,51	0,07-0,61	0,08-0,33	0,02-0,16

Примітка. Навантаження за $N_{заг}$ і швидкість окиснення $N_{орг}$ визначено в мг з розрахунку на 1 г беззолної речовини мулу за 1 годину.

По мірі очищення стічної води окисна потужність наступних аноксидних I і II ступеня та аеробного біореакторів зменшується, що можна пояснити зменшенням концентрації біомаси в них. Також зменшується швидкість окиснення $N_{орг}$ від 1,19 в анаеробному біореакторі I ступеня до 0,16 мг/(г·год) в аеробному.

Отже, використання анаеробно-аеробної технології дозволяє досягти високих показників очищення стічних вод від сполук азоту.

Так, ефект видалення азоту органічних сполук досягає 98-99%, концентрації в очищеній воді, мг/дм³, на виході з останнього – аеробного біореактора: азоту амонійного до 0,5-1,8, нітритів до 0,03-0,25 і нітратів до 9-31, відповідають вимогам при скиді очищеної води у природні водойми.

1. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / [Лихачев Н. И., Ларин И. И., Хаскин С. А. и др.] ; под общ. ред. В. Н. Самохина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Стройиздат, 1981. – 639 с. (Справочник проектировщика).

2. Патент України на винахід № 94856, МПК C02F 3/30. Спосіб біологічного очищення стічних вод / Гвоздяк П.І., Кузьмінський Є.В., Саблій Л.А., Жукова В.С. – № а 2010 06126; заявл. 20.05.10, опубл. 10.06.11, Бюл. № 5.

3. Патент України на винахід № 97747, МПК C02F 3/02. Спосіб аеробного біологічного очищення стічних вод / Гвоздяк П.І., Глоба Л.І., Саблій Л.А., та ін. – № а 2010 14394; заявл. 01.12.10, опубл. 12.03.12, Бюл. № 5.

4. Саблій Л.А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод: автореф. дис.... д-ра техн. наук / Л. А. Саблій. – Київ, 2011. – 40 с.

5. Кононцев С. В. Екологічна біотехнологія очищення стічних вод та культивування кормових організмів: монографія / С. В. Кононцев, Л. А. Саблій, Ю. Р. Гроховська. – Рівне: НУВГП, 2011. – 151 с.

Отримано 06.10.2012

УДК 628.14

В.Г.НОВОХАТНІЙ, д-р техн. наук, О.В.МАТЯШ, канд. техн. наук
Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка

ЗАБЕЗПЕЧЕНІСТЬ МАКСИМАЛЬНИХ ГОДИННИХ ВИТРАТ ХОЛОДНОЇ ТА ГАРЯЧОЇ ВОДИ

Виконано аналіз споживання холодної та гарячої води протягом доби за сезонами 2009-2010 років у житловому секторі м. Полтава. На основі статистичної обробки отриманих даних побудовані криві забезпеченості максимальних годинних витрат.

Выполнен анализ потребления холодной и горячей воды в течение суток за сезонами 2009-2010 годов в жилищном секторе г. Полтава. На основе статистической обработки данных построены кривые обеспеченности максимальных часовых расходов.

The analysis of consumption of cold and hot water is executed for a day long after the seasons of year of 2009-2010 in a housing sector m. Poltava. On the basis of the statistical processing of the got data the curves of well-being of maximal sentinel discharges are built.

Ключові слова: водоспоживання, забезпеченість витрат води.

Ресурсозбереження є однією із головних проблем сьогодення, вирішення якої є пріоритетною задачею не лише держави, підприємства, а й кожної людини особисто. У цьому питанні закладено не тільки бережливе ставлення до природних ресурсів, а й економне їх використання. Якщо говорити про економне використання водних ресурсів, то слід поєднати комплекс заходів, а саме: застосування нових технологій та обладнання, автоматизацію роботи споруд, запровадження планів розвитку та реконструкції систем водопостачання. Окрім цього потрібно використати і психологічний фактор, а саме – вплив на людську свідомість та відповідальність. Коли існує контроль водоспоживання у споживача, то це призводить до помірному споживання води та усунення непродук-