УТИЛИЗАЦИЯ ТВЕРДОГО ОСАДКА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ МОЛОЧНЫХ КОМБИНАТОВ С ПРОДУЦИРОВАНИЕМ БИОГАЗА

DISPOSAL OF SOLID SLUDGE TREATMENT FACILITIES DAIRIES WITH THE PRODUCTION OF BIOGAS

A. B. Крутов, E. H. Ковширко A. Krutau, E. Kovshcirka

Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь
An8737@yandex.ru; len_16kowshcirko@mail.ru
Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Republic of Belarus

Сточные воды молочной промышленности характеризуются высокой концентрацией взвешенных веществ и жиров. Для обезвреживания сточных вод наиболее широко применяется биологическая очистка. С целью снижения общего азота и общего фосфора применяется биологический реактор с отдельными камерами нитрификации, денитрификации и дефосфатации. В работе рассматривается способ, когда на втором этапе проводится обработка шлама в реакторе с образованием биогаза. Биогаз используется в комбинированных теплоэлектрогенераторах предприятия. Снижение общего азота и общего фосфора осуществляется методом электрокоагуляции.

Wastewater of the dairy industry is characterized by a high concentration of suspended solids and fats. Biological treatment is the most widely used method for wastewater treatment. In order to reduce total nitrogen and total phosphorus, a biological reactor with separate nitrification, denitrification and dephosphation chambers is used. The paper deals with the method when the second stage is the processing of sludge in the reactor to form biogas. Biogas is used in combined heat and power generators of the enterprise. Reduction of total nitrogen and total phosphorus is carried out by electrocoagulation.

Ключевые слова: сточные воды, молокозаводы, органические загрязнения, жиры, концентрация, биологическая очистка, электрокоагуляция, биогаз.

Keywords: wastewater, dairy plants, pollution, organic pollution, fats, concentration, biological treatment, electro-coagulation, biogas.

Предприятия по производству молочных продуктов являются одними из распространенных источников загрязнения гидросферы. Технологии переработки молока требуют большого количества воды: для мойки технологического оборудования, тары, трубопроводов, охлаждения молока и молочных продуктов, уборки помещений и других хозяйственно-бытовых нужд. В результате образуются стоки в объеме до 1500 м³ в сутки. Сточные воды этой отрасли при попадании в водоем без очистки наносят большой ущерб рыбоводству из-за разложения содержащихся в них органических веществ белкового происхождения, а также жиров и углеводов. Следует учесть, что для мойки технологического оборудования применяются моющие средства. Ущерб от неочищенных стоков многократно возрастает з случае, если на предприятии не решена проблема утилизации отходов производства, прежде всего, сыворотки. Общая масса загрязнений сточных вод молочных предприятий оценивается в 400 тыс. т ежегодно [1, с. 28]. Сточные воды образуются на молочных заводах в результате производства таких молочных продуктов, как твердый сыр, масло, сухая обезжиренная сыворотка, сухое обезжиренное молоко и др. Так как сточные воды содержат белковые вещества, жиры и углеводы, они очень быстро загнивают. Происходит ферментация молочного сахара в молочной кислоте, что приводит к отложению казеина и других белковых веществ. Гниение последних сопровождается выделением неприятного запаха, рН сточных вод снижается до 4,5. Самыми опасными для водоемов являются сточные воды, которые образуются при производстве казеина, твердых сыров и творога.

Сточные воды молочных производств значительно превышает требования технических нормативных правовых актов о допустимой концентрации загрязнений, предъявляемые к приему сточных вод в системы канализации населенных пунктов. В основном предварительная очистка стоков производится путем отстаивания, обработки в гидроциклонах, флотаторах. Образующийся осадок вывозится на полигоны твердых комплексных отходов. В работе ставится цель уплотненный осадок (избыточный ил биологической очистки, флотошлам объемом до 200 м³/сут) утилизировать в биогазовой установке. При сжигании биогаза получают тепловую и электрическую энергию, а осадок используют как органическое удобрение.

Производство молочных продуктов можно отнести к периодическим технологическим процессам. Учитывая разнообразность видов выпускаемой молочной продукции, а также особенности эксплуатации оборудования при этом, наблюдается неравномерность в количественном и качественном составе стоков молочных комбинатов в различные периоды их работы. Например, после периодической мойки оборудования, концентрация загрязня-

ющих веществ в стоке значительно увеличивается (в три-четыре раза) по сравнению со средними значениями. Содержание жира в сточной воде молочных производств составляет 100–200 мг/л. В стоках могут быть органические взвеси – коагулированный белок, общее содержание которого может достигать 2000 мг/л [2, с. 18–19].

Разработка эффективной технологии очистки сточных вод молочных комбинатов до концентраций, допустимых к сбросу в канализацию или водоем, является актуальной задачей. В табл. 1 приведен качественный состав производственных сточных вод ОАО «Пружанский молочный комбинат» на основании усредненных данных за 2012–2014 г.г., представленных в техническом задании на реконструкцию очистных сооружений.

Для обеззараживания сточных вод наиболее широко применяется биологическая очистка. Как правило, схема очистки следующая. Сточная вода молочного предприятия поступает по коллектору в жироуловитель, в котором освобождается от примесей жира и минеральных веществ, выпадающих в осадок. Задержанные загрязнители периодически сбрасываются по трубопроводу в шламонакопительную емкость. Далее вода после жироуловителя отправляется для дальнейшей очистки по трубопроводу в специальный смеситель. Здесь она смешивается с флокулянтом и по коллектору поступает во флотационную установку, где подвергается процессу флотации и освобождается от взвешенных частиц органики. Флотошлам сбрасываются в шламонакопитель, а вода — на окончательную очистку (биологическую или в сорбционный фильтр). Биологическая очистка в аэротенке, которая включает биохимическое окисление органических загрязнений микроорганизмами активного ила в аэробных и анаэробных условиях, денитрификацию (удаление азота), нитрификацию (окисление до получения нитратов), дегазацию (удаление газов) и окончательное осветление. Стоки из отстойника собираются в резервуаре сбора очищенных сточных вод и далее сбрасываются в канализацию или ручей.

Таблица 1- Xарактеристика производственных сточных вод OAO «Пружанский молочный комбинат», поступающих на локальные очистные сооружения [2, с. 15]

Показатели загрязнений	Значение показателя
pH (min-max)	3–13
БПК5, мг/дм ³	1850
ХПК, мг/дм³	3000
Взвешенные вещества, мг/дм3	800
Аммоний-ион, мг/дм ³	25
Азот общий, мг/дм ³	120
Фосфор общий, мг/дм ³	40
Фосфор фосфатный, мг/дм ³	38
Минерализация по сухому веществу, мг/дм ³	1500
Хлорид-ион, мг/дм ³	250
Сульфат-ион, мг/дм3	60
СПАВ (анион), мг/дм ³	1,2
Нефтепродукты, мг/дм ³	3,14
Температура (min-max), °С	25–30

С целью снижения общего азота и общего фосфора применяется биологический реактор с отдельными камерами нитрификации, денитрификации и биологической дефосфатации.

Нитрификация — процесс окисления кислородом аммонийного азота до нитритов и нитратов. На первой стадии процесса нитрификации аммоний окисляется до нитритов, на второй стадии нитриты окисляются до нитратов:

$$2NH_{4}^{+} + 3O_{2} \rightarrow 2NO_{2}^{-} + 2H_{2}O + 4H_{2}^{+}$$

$$2NO_{2}^{-} + O_{2} \rightarrow 2NO_{3}^{-}$$

Таким образом, в резервуаре нитрификации аммиак (NH_4) окисляется до нитрата (NO_3). Активный ил преобразует остатки углеводородов и органических примесей стоков в воду и углекислый газ (CO_2). Часть этих остатков используется для питания микроорганизмов в активном иле и таким образом превращается в новую биомассу.

Денитрификация – процесс восстановления нитритов и нитратов до свободного азота за счет кислорода азотсодержащих соединений. Для процессов нитрификации и денитрификации могут быть использованы аэротенки биологической очистки. Преобразование органических компонентов и окисление аммиака можно интенсифицировать путем подачи в камеру нитрификации воздуха (кислорода) компрессорами.

Известно, что фосфаты используются в составе моющих средств и таким путем попадают в сточные воды. Фосфорорганические соединения хорошо растворяются в воде и опасны для окружающей среды и человеческого организма, обладают свойствами накопления в живых организмах. Поэтому важно провести дефосфатацию сточных вод. Основным при этом является метод с анаэробной обработкой активного ила. Применение такой технологии позволяет извлекать фосфаты с эффективностью примерно 90 % [3, с. 27].

На втором этапе проводится обработка накопившейся биомассы (шлама) в реакторе-метантенке с образованием биогаза. Полученный таким образом биогаз используется в комбинированных теплоэлектрогенераторах.

В метантенке происходит мезофильное анаэробное сбраживание (ферментация) сгущенной иловой смеси, состоящей из флотационного шлама, отделенного в блоке флотации, и избыточного ила, полученного в блоке биологической очистки. В метантенке в процессе сбраживания биомассы образуется биогаз. Поскольку оптимальная температура для анаэробной обработки составляет 35–37 °C, то шлам, поступающий в метантенк следует нагреть до температуры около 38 °C. Нагрев происходит с использованием трубчатого теплообменника. В качестве теплоносителя используется горячая вода, поступающая из контура охлаждения ТЭЦ, которая, в свою очередь, работает на биогазе, производимом в реакторе. Сам реактор представляет собой закрытый стальной, теплоизолированный резервуар. Внутренняя облицовка резервуара должна быть устойчива к кислой среде. Реактор оснащен перемешивающим устройством, приборами измерения давления и температуры биогаза, а также защитным клапаном для сброса давления. Ил, находящийся в реакторе, непрерывно перемешивается. После брожения шлам перетекает в резервуар-накопитель переработанного ила и далее — на обезвоживание и расфасовку как удобрение. Выделяющийся биогаз поступает из реактора в резервуар для хранения биогаза (газгольдер).

Нами предлагается совершенствование процесса описанной выше схемы биологической очистки стоков. Новая схема предполагает замену этапа реагентной очистки с введением флокулянтов применением электрохимического метода удаления излишков соединений азота и фосфора. На кафедре электротехники БГАТУ в последние годы для очистки стоков сельскохозяйственного производства исследован перспективный метод электрокоагуляции. В электролизере под воздействием электрического тока в водной среде происходит анодное растворение металла с образованием гидроксидов, являющихся хорошими коагулянтами. Расчеты показывают, что растворение 1 г железного электрода (сталь 3) равнозначно введению 2,9 г хлорного железа FeCl_3 или 3,6 г сернокислого железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Для этого потребуется 2,9 Вт.ч электроэнергии [4]. Этот метод позволяет производить эффективную очистку воды от взвесей минерального, органического и биологического происхождения, коллоидов, веществ в молекулярном и ионном состояниях, в том числе аммония и фосфатов. Электрокоагуляция обладает существенными преимуществами перед реагентными методами: компактностью установки, простотой обслуживания и возможностью полной автоматизации. Этот метод перспективен в условиях появления в республике излишек электроэнергии после ввода в эксплуатацию Белорусской АЭС.

Расчетная производительность электрокоагулятора по металлу (в г) определяется по формуле:

$$G_{_{\mathcal{M}}} = A_{_{\mathcal{M}}} I \tau K_{_{\mathcal{M}}} \eta, \tag{1}$$

где η — коэффициент использования тока, принимается равным 0,7–0,9; $A_{_{M}}$ — электрохимический эквивалент металла, г/(A·ч); $I\tau$ — количество электричества, использованного электризером, A·ч; $K_{_{M}}$ — коэффициент, учитывающий повышенный реальный выход металла, по сравнению с расчетным ($K_{_{M}}$ = 1,2...2,0).

На основании формулы (1) величина тока, необходимая для генерации расчетного количества металла:

$$I = \frac{\prod q_{W} \eta}{A_{M} K_{M}},$$

где q_w — расчетная производительность электрокоагулятора, м³/ч; τ — продолжительность коагуляции, ч; \mathcal{A} — доза металла, г/м³.

Электрохимическое растворение металлов осуществляется как под воздействием внешнего тока — анодное растворение металла, так и за счет химической реакции при взаимодействии металлических электродов с электролитом. В очищаемой воде при применении, например, стальных электродов происходят анодное растворение металла, а на катоде — электрохимическое восстановление мигрирующих ионов (H^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+}) и нейтральных молекул (O_2 , H_2 O, Fe_3 O₄), кислородная и водородная деполяризация, восстановление органических соединений, химическое взаимодействие железа с водой. На скорость растворения анода значительно влияют состав и рН электролита, плотность тока. При этом образующиеся в процессе электролиза газообразные водород и кислород транспортируют скоагулировавшиеся частицы загрязнений и гидрооксидов из жидкости на ее поверхность. Установлено, что процесс электрокоагуляционной очистки целесообразно осуществлять при высоких плотностях тока (не менее 1000 A/m^2 . Однако высокая плотность тока вызывает пассивацию электродов. Для ее уменьшения периодически меняют полярность тока. Рекомендуемый режим электрокоагуляции: плотность тока 1200 A/m^2 , расстояние между электродами — не более 20 мм, скорость движения воды между электродами — не менее 0.5 м/c. Выход по току металла определяется также составом очищаемой воды. Например, в присутствии хлорид-ионов выход максимальный, а сульфат- и карбонат-ионы замедляют анодное растворение. Поэтому в очищаемые стоки желательно добавлять поваренную соль, поддерживая ее концентрацию в пределах 3-4 %.

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на метановое брожение, является соотношение углерода и азота в твердом осадке. Оно должно соответствовать диапазону значений отношения масс углерода к азоту от 10 до 16 [5; 6]. Если соотношение углерода к азоту чрезмерно велико, то недостаток азота будет служить фактором, ограничивающим процесс метанового брожения. Если же это соотношение слишком мало, то образуется такое большое количество аммиака, что он становиться токсичным для бактерий. Это связано с тем, что при увеличении концентрации углерода в биологическом сырье, зависящем от содержания углеводов относительно белковой массы, снижается количество аммонийного азота, что ведет к увеличению концентраций водорода и углекислого газа, и уменьшению доли метана. Как следствие, повышается кислотность среды, ведущая к снижению активности метагенной составляющей анаэробного биоценоза. В свою очередь, увеличение белковых масс ведет к из-

быточному выделению аммиака, что так же ухудшает условия жизнедеятельности метанобразующих микроорганизмов.

Использование биогаза в миниТЭЦ предприятия позволит снизить энергозатраты на очистку стоков и повысить уровень обеспеченности тепловой и электрической энергией.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- 1. Биологическую очистку стоков молочных комбинатов целесообразно устраивать путем утилизации твердого осадка в метантенках с получением биогаза и органических удобрений. Для увеличения выхода биогаза предпочтительнее снижение общего азота и общего фосфора осуществлять методом электрокоагуляции.
- 2. Процесс электрокоагуляции может управляться в зависимости от количества электричества, расходуемого на электрообработку сточной воды по требуемой дозе растворения стальных электродов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Π етров, B. Γ . Разложение водно-жировых эмульсий в сточных водах молочного производства с использованием коагулянтов // B. Γ . Петров, M. A. Шумилова, B. B. Столов // Вестник Удмуртского университета. 2013. Вып. A. C. 27—32.
- 2. «Реконструкция комплекса локальных очистных сооружений производственных сточных вод ОАО «Пружанский молочный комбинат». Техническое задание на объект проектирования. Оценка воздействия на окружающую среду по объекту. Брест, 2015. 111 с.
- 3. Долина, Л. Ф. Д64. Очистка сточных вод от биогенных элементов: монография // Л. Ф. Долина. Днепропетровск: Континент, 2011.-198c.
- 4. *Мосин, О. В.* Технологический расчет установок электрокоагуляции воды / О. В. Мосин // Сантехника, отопление, кондиционирование. M.: 2014. –№ 4. С. 62–85.
- 5. Дабаева, М. Д. Эколого-безопасная утилизация отходов: монография // М. Д. Дабаева, И. И. Федоров, А. И. Куликов; Бурят. гос. с.-х. академия. Улан-Удэ: Изд-во БГСХА, 2001. 94 с.
- 6. Нефедов, C .C. Электрообработка жидкого субстрата птичьего помета с целью интенсификации метанообразования / C. C. Нефедов, A. B. Крутов // Aгропанорама. -2015. -№ 6. -C. 27–31.