

ПОЛУЧЕНИЕ БИОГАЗА ИЗ ОТХОДОВ И СТОЧНЫХ ВОД ВИНОДЕЛЬЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

**Домарецкий В.А., д-р техн. наук, профессор,
Куц А.М., канд. техн. наук, доцент, Билько М.В., канд. техн. наук, доцент
Национальный университет пищевых технологий, г. Киев
Мельник И.В., канд. техн. наук, доцент
Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса**

Предложен новый подход к организации ресурсосберегающих технологий на винодельческих предприятиях. Сточные воды заводов первичного виноделия относятся к наиболее загрязненным в пищевой промышленности. Рассматривается возможность производства биогаза, который является продуктом анаэробного сбраживания органических отходов пищевых предприятий, в том числе и сточных вод.

A new approach to organization of resource-saving technologies at wine-making enterprises has been suggested. The sewage of primary wine-making plants can be related to the most contaminated ones in the food industry. Possibility of production of biogas which is the product of anaerobic fermentation of organic wastes of the food enterprises, as well as sewage, is being considered.

Ключевые слова: технические отходы, безотходные энерго- и ресурсосберегающие технологии, расход воды, сточные воды, степень загрязненности, анаэробные и аэробные способы очистки, иммобилизованные микроорганизмы, биогаз.

На всех этапах своего развития человек тесно связан с окружающим миром. Но с тех пор как появилось высокоиндустриальное общество, опасное вмешательство человека в природу резко усилилось, расширился объём этого вмешательства, оно стало многообразнее и сейчас грозит стать глобальной опасностью для человечества. Интенсивное развитие сельского хозяйства и промышленности привело к увеличению вредных для человека выбросов во внешнюю среду жидких и газообразных технических отходов.

В настоящее время в значительной мере пересматриваются ранее сформированные подходы к производству и качеству выпускаемой пищевой продукции. При этом важно, что от этапа увеличения выпуска продукции для удовлетворения растущих потребностей человечества одновременно осуществлялся переход к этапу увеличения качества выпускаемой продукции при все возрастающих требованиях к экологической чистоте производственных процессов. С этой целью внедряются эффективные технологические процессы, разрабатываются принципиально новые подходы к организации безотходных или малоотходных энерго- и ресурсосберегающих технологий.

По расходу воды на единицу выпускаемой продукции пищевая промышленность, в том числе и винодельческая, занимает одно из первых мест среди отраслей народного хозяйства. А высокий уровень её потребления обуславливает большой объём образования сточных вод, которые имеют высокую степень загрязненности и поэтому представляют большую опасность для окружающей среды. Усредненный состав сточных вод винодельческих предприятий приведен в табл. 1 [3].

Сточные воды заводов первичного виноделия относятся к наиболее загрязненным в пищевой промышленности. Особенно это касается производств по переработке вторичных продуктов виноделия. Они представляют собой гетерогенные многокомпонентные системы с резким колебанием качественного и количественного составов в течение всего периода работы завода. Во время переработки винограда в них содержатся остатки мякоти и кожицы виноградной ягоды, сусло и гущевые осадки. Такие воды имеют кислую реакцию, а в их химическом составе преобладают белки, редуцирующие сахара, органические кислоты, аминокислоты, биополимеры и фенольные вещества. Во внесезонный период при мойке ёмкостей в сточные воды могут попасть остатки вина, гущевых, дрожжевых и клеевых осадков, содержащих желатин, бентонит, желтую кровяную соль, фенольные вещества.

Сточные воды вторичного виноделия менее загрязнены, чем первичного. Они образуются в основном во время уборки помещений, мойки посуды и оборудования. На степень их загрязнения влияют прессованные клеевые осадки, остатки вина, остатки бумаги и другие загрязнения из стоков бутылкомоечных машин. Они имеют слабощелочную реакцию, содержат соду, щелочь, этиловый спирт, фенольные вещества и продукты их поликонденсации.

Таблица 1 – Характеристика сточных вод винодельческих предприятий

Наименование показателя	Завод первичного виноделия		Завод вторичного виноделия	Коньячный завод
	Основное производство	Цех утилизации		
рН	4,7...7,5	4,4...6,0	7,2...9,6	4,0...4,5
Химическое потребление кислорода (ХПК бихромат), мг O ₂ /дм ³	380-6400	4000-30000	80-1000	3000-23000
Биологическое потребление (БПК ₅), мг O ₂ /дм ³	300-4300	2800-23000	40-900	2000-13800
Массовая концентрация взвешенных веществ, мг/дм ³	800-10000	2400-17000	60-2500	1000-1000
Остатка сухого	600-10000	10000-25000	260-2000	4500-8000
Остатка прокаленного	150-1500	800-3000	90-200	1500-3400
Винной кислоты	40-420	–	–	–
Летучих кислот	6-110	–	–	–
Фенольных веществ	5-70	–	–	–
Сахаров	20-1300	–	–	–
Белков	5-22	–	–	–
Сульфатов	40-250	30-400	39-98	20-100
Хлоридов	10-250	100-240	82-120	120-260
Азота общего	3,5-26	3-22	1,0-2,1	70-270
Азота аммонийного	1-23	1-50	1,2-5,2	0-2,8
Фосфора общего	0,7-3,5	2-90	0-1,0	0-15

Сточные воды коньячного производства относятся к высококонцентрированным и токсичным, содержат большое количество органических кислот, сахаров, полифенолов и других веществ, образующихся во время получения коньячного спирта.

Во многих странах ведется наиболее экономичных и высокоэффективных способов очистки сточных вод. В принципе это сочетание классических методов очистки с новыми, которые предусматривают анаэробные и аэробные способы очистки с использованием иммобилизованных микроорганизмов.

Анаэробные процессы разложения органических соединений с получением биогаза и его использования для бытовых целей известны достаточно давно. При этом, метановое брожение должно рассматриваться не только как средство защиты окружающей среды, но и как метод получения газообразного топлива, ценных органических удобрений и кормовых добавок. В своем составе биогаз содержит (60...70) % метана, (15...45) % диоксида углерода, (2...3) % азота, (1...2) % водорода, около 1 % кислорода, встречаются следы сероводорода и других газов. Теплота сгорания биогаза составляет (20...27) МДж/м³. Он, как и природный газ, относится к наиболее экологическим чистым видам топлива. Один кубический метр биогаза эквивалентный 0,6 м³ природного газа, 0,7 дм³ мазута, 0,4 дм³ бензина, (3...4) кг дров или 12 брикетов торфа. При сжигании 1 м³ биогаза можно получить (2,5...3) кВт/час электроэнергии или (3...5) кВт тепловой энергии.

Производство биогаза, который является продуктом анаэробного сбраживания органических отходов предприятий пищевой промышленности, в том числе и сточных вод дает возможность не только получить дополнительную энергию (тепловую и электрическую), но и решить экологическую проблему засорения окружающей среды (воды, воздуха) вредными веществами.

Следует отметить, что в развитых странах мира органические отходы животноводства, агропромышленного комплекса, предприятий общественного питания и пищевой промышленности перерабатывают на газ не только в индивидуальных условиях, но и создаются специализированные крупные предприятия по переработке отходов, оснащенных современным оборудованием, что дает возможность перерабатывать как твердые, и с жидкие отходы.

На предприятиях винодельческой промышленности биогаз можно использовать: в системах отопления любых помещений, для сушки отходов производства, в бытовых газовых плитах, в специальных генераторах для производства электроэнергии, для подогрева воды, отопления теплиц и других целей.

Метановое брожение является строго анаэробным процессом и осуществляется сложными микробными ассоциациями в особых аппаратах — метантанках. Современные метантанки изготовлены из стали или железобетона, оснащены системами автоматического управления, имеют вид цилиндрических резервуаров с коническим днищем и колпаком для аккумуляции биогаза.

Исследования метанового брожения начались в конце XIX столетия. Еще в 1902 г. Омелянский В.Л., исследуя метановое брожение, приписывал этот процесс одному виду микроорганизмов. Однако, дальнейшие исследования показали, что анаэробные целлюлолитические бактерии образуют только лишь предшественники — органические кислоты, спирты, водород и диоксид углерода, из которых далее синтезируется метан [5].

Биодеградация органических веществ во время метанового брожения в метантанках протекает в три последовательные фазы (табл. 2) [2].

Таблица 2 – Фазы метанового брожения

Группы бактерий, участвующие в процессе	Исходные вещества	Образовавшиеся продукты
<i>Биогидролиз полимеров и ацидогенез</i>		
Гидролитические ацетогенные	Комплекс органических веществ	Высшие жирные кислоты
<i>Ацетогенез и дегидрогеназация</i>		
Водородпродуцирующие бактерии	Высшие жирные кислоты	Водород, диоксид углерода, уксусная кислота
<i>Метаногенез</i>		
Метанообразующие бактерии	Водород, диоксид углерода, уксусная кислота	Метан, диоксид углерода

В первой, гидролитической фазе около 76 % органических веществ переходят в высшие жирные кислоты, до 20 % — в ацетат и 4 % — в водород. Она может быть разбита на фазы гидролиза и ацидогенеза (образования кислот). Во второй фазе основными процессами являются образования из высших кислот ацетата (52 %) и водорода (24 %). В третьей фазе (брожение) метаногенные бактерии образуют из ацетат 72 % метана, а из водорода и диоксида углерода — 28 % метана. Соотношение промежуточных и конечных продуктов метанового брожения зависит от состава среды, условий ферментации и присутствующей микрофлоры.

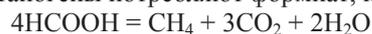
В первой фазе брожения принимают участие микроорганизмы, обладающие целлюлолитической, протеолитической, липолитической, сульфатовосстанавливающей, динитрофицирующей и другими видами активности. Состав доминирующей микрофлоры во время этой фазы зависит, в первую очередь, от состава поступающего в метантенки субстрата и химической природы дегидрируемых органических веществ.

Существенная роль в процессах метанового брожения принадлежит ацетогенным и водородпродуцирующим бактериям. Эти бактерии превращают пропионат в ацетат, диоксид углерода и водород, если в среде одновременно присутствуют водородпотребляющие бактерии. Водород образуется при окислении NADH_2 с образованием NAD .

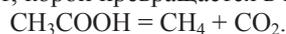
Содержание водорода в среде зависит не только от ацетогенных бактерий, но и от водородпотребляющих метаногенов. Метаногенная система будет работать эффективно при условии, что парциальное давление водорода будет низким. Тогда углеродсодержащие соединения конвертируются в ацетат, диоксид углерода и водород, а различные жирные кислоты будут накапливаться плохо. В условиях загрузки биореактора легкодеградируемым субстратом концентрация водорода может увеличиваться, а в среде будут накапливаться пропионовая, масляная и другие органические кислоты.

Третья, метаногенная фаза протекает при участии метанообразующих анаэробных бактерий, которые относятся древнейшему царству живых существ архибактериям. Строение и метаболизм метан образующих бактерий сильно отличаются от прокариот. Так, у метаногенов маленький геном — около одной трети геном а кишечной палочки. Отличаются также и по последовательности нуклеотидов в РНК. Энергию для роста эти бактерии получают в результате восстановления наиболее окисленного соединения CO_2 в наиболее восстановленное CH_4 .

В качестве субстрата многие метаногены потребляют формиат, который трансформируют в метан:

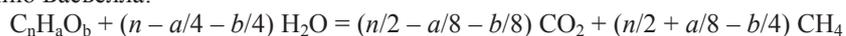


Однако, при переработке различных промышленных и коммунальных сточных вод основным субстратом для метаногенов является ацетат, корой превращается в метан по уравнению:



Некоторые метаногены конвертируют в метан также метанол и метиламин. Метан при метановом брожении образуется также из диоксида углерода и водорода, которые являются нормальными продуктами метаболизма ацетогенных бактерий.

Количество газа, получаемого из 1 моля органической кислоты в процессе брожения, можно определить по уравнению Басвелла:



где: n , a , b — число атомов углерода, водорода и кислорода в соответствующей кислоте при 30 °С и нормальном давлении.

С увеличением длины углеродной цепи кислоты увеличивается количество получаемого газа. Так, из 1 г муравьиной кислоты получается 540 см³, из 1 г уксусной — 823 см³, из 1 г масляной — 1055 см³, из 1 г капроновой — 1224 см³. Экспериментально установлено [2], что скорости потребления органические кислоты распределяются в такой нарастающей последовательности: пропионовая, капроновая, валериановая, муравьиная, масляная, уксусная. Наиболее интенсивно сбраживается уксусная кислота.

Метан образуется также из других компонентов питательной среды. Так, при потреблении 1 г углеводов образуется 886 см³ метана, жира — 1,355 см³, а белков — 587 см³.

Метаногенез зависит в большой степени от химического состава среды и физических факторов. Метаногены строгие анаэробы и кислород для них является ядом. Значение окислительно-восстановительного потенциала при котором лимитируется их рост равно 330 мВ, а оптимум — около 400 мВ. Однако кратковременная аэрация метантенка не приводит к гибели метаногенов, так как сопутствующая им факультативно анаэробная микрофлора утилизирует кислород и уже через 2-е дней метаногенез возобновляется [2].

Метанообразующие бактерии хорошо развиваются и метабализуют субстрат в метан при pH 6-8. По температурному оптимуму метаногены сильно различаются. В природе встречаются как психрофилы, так и термофилы, выживающие даже при температуре 97 °С. Так, при температуре (47...55) °С образуется около 2,5 м³ биогаза/м³ метантенка в сутки, при (35...38) °С — (1,5...2,0) м³, а при 15 °С — около 0,1 м³ [5]. Таким образом, больше биогаза с единицы объема аппаратуры получают при осуществлении термофильного процесса. Однако большинство метантенков работает в мезофильном режиме при 35...45 °С, в котором процесс протекает более стабильно по сравнению с термофильным.

Чтобы обеспечить формирование клеточной биомассы, в среде должны содержаться в достаточном количестве необходимые питательные вещества. Так, соотношение ХПК : N : P должно быть 700 : 5 : 1, нельзя допускать избытка азота (C : N не менее 20 : 1). Уровень токсичности ионов аммиака для метанообразующих бактерий (1500...2000) мг/дм³, цианида (CN) — (0,5...1) мг/дм³, калия, натрия и кальция — (3000...6000) мг/дм³.

Метаногенез ингибируется при концентрации сульфатов (100...150) мг/дм³, которые при метановом брожении сульфатвосстанавливающие бактерии восстанавливают до H₂S. Процесс метаногенеза замедляется при концентрации детергентов около 15 мг/дм³, антибиотиков и некоторых других веществ.

Если метановое брожение не ингибировано, при температуре 35 °С выход метана составляет (0,34...0,36) м³ из 1 кг потребленного ХПК или (0,91...0,93) м³ из 1 кг использованного органического углерода. Когда эти показатели ниже, можно предполагать, что метаногенез ингибируется каким-либо фактором. Об этом, в частности, свидетельствует изменение реакции среды в сторону ее подкисления, накопления пропионата и т.п. Сумма летучих жирных кислот в среде не должна превышать 250 мг/дм³.

Для восстановления интенсивности метанового брожения можно снижать скорость подачи субстрата, подщелачивать среду химическими веществами, разбавлять стоки водой, удалять токсические соединения предварительной обработкой сточных вод. Интенсифицировать метановое брожение можно также, разделяя процесс на две стадии: первую предварительную, в которой в отдельном аппарате или секции реализуется гидролиз субстратов, и вторую — собственно метаногенез. Это позволяет локализовать специфическую для каждой стадии микрофлору и обеспечить наиболее благоприятные условия для развития каждой группы микроорганизмов: в первой — преимущественно гидролитическую и ацетогенную, во второй — главным образом метаногены.

В процессе биологической метангенерирующей обработки органических отходов предприятий, а также отходов агропромышленного комплекса (виноградарства), образуется не только биогаз, но и экологически чистые жидкие и твердые органические удобрения.

Жидкие удобрения (активный ил) — это обеззараженная, дезодорированная жидкость, которая имеет в своем составе целый комплекс компонентов и является прекрасным органическим удобрением для различных сельскохозяйственных культур, особенно винограда.

Твердое удобрение (обезвоженный активный мул) не имеет запаха первоначального сырья, не содержит в своем составе патогенной микрофлоры, а всхожесть дикорастущих семян, которые попали в первоначальные органические отходы, сведены к нулю. В целом обезвоженный активный ил является высококонцентрированным, обеззараженным органическим удобрением, готовым для непосредственно внесения в почву. Он также может быть использован как основное сырье для получения биоудобрения

с соответствующими добавками. Также удобрения содержат минерализованный азот в виде солей аммония, минерализованный фосфор, калий и другие, необходимые для растений макро- и микроэлементы, биологически активные вещества и др. Одна тонна таких удобрений по своей эффективности для растений эквивалентна (80...100) т навоза.

Как и жидкие, так и твердые удобрения, полученные в виде активного ила после метанового брожения с соответствующими добавками, не имеют патогенной микрофлоры, семян сорняков, нитратов и нитритов, специфических запахов, радиоактивных и канцерогенных соединений. Применение таких удобрений в Московской, Тульской и Кемеровской областях показало увеличение урожая различных сельскохозяйственных культур (от клубники до картофеля) в 1,5-3 раза. Норма применения удобрений составляет (2...3) т на 1 га в год.

Особенностью метанового брожения есть то, что около 95 % органических веществ трансформируется в биогаз и только 5 % направлено на энергетическое потребление самими микроорганизмами, иммобилизованными на специальных носителях, смонтированных в метантенках.

Для полной очистки сточных вод на предприятиях необходимо применять анаэробный (в метантенках) и аэробный (в аэротенках) методы их обработки.

Биологическое аэробное очищение осуществляют в биофильтрах, аэротенках, на оросительных полях и в биологических прудах. Биофильтры строят в виде железобетонных резервуаров диаметром до 30 м и высотой: низкие — (1,5...2) м, высокие — (2...4) м и башенные — (10...20) м. На дырчатое днище резервуара накладывают щебни, гальку, керамзит или решетчатые блоки из пластмассы. На поверхности заключенных материалов поселяют микроорганизмы, которые питаются органическими примесями сточных вод. Микроорганизмы превращают органические вещества на низкомолекулярные органические и неорганические соединения (преимущественно на диоксид углерода, метан, аммиак и воду или и др.).

УкрНИИспиртбиопрод и ООО "Интермаш" разработали технологию двухступенчатой очистки сточных вод спиртовых заводов [6], которая включает в себя анаэробную передочистку их в метантенках с образованием биогаза и заключительную аэробную очистку. Принципиальная схема материальных потоков разработанной технологии показана на рис. 1.



Рис. 1 – Принципиальная технологическая схема двухступенчатой очистки сточных вод

Анаэробная стадия очистки концентрированных сточных вод нуждается в обеспечении оптимальной температуры процесса (35...37) °С. Во время метаногенеза образовывается биогаз, который можно утилизировать и тем самым экономить затрату основного топлива для обеспечения производственных целей.

После анаэробной очистки сточные воды будут относиться к классу концентрированных, так как их показатель ХСК будет находиться в пределах (1200...1300) мг О₂/дм³.

Вторая заключительная стадия очистки сточных вод — аэробная проводится с помощью воздуха и микроорганизмов, иммобилизованных на стационарных волокнистых носителях.

Перед классическими методами очистки сточных вод такая система биологической очистки с помощью микроорганизмов, иммобилизованных на неподвижных волокнистых носителях, имеет следующие преимущества:

- ускоренный запуск системы и возможность продолжительных остановок;
- уменьшение затрат воздуха до 30 0/0;
- высокая стабильность очистки независимо от концентрации загрязнений в сточных водах;
- минимум оборудования и простота его обслуживания;

- отсутствие жидких отходов;
- стабильность в работе при пиковых нагрузках.

Биологическая очистка сточных вод проводится в непрерывном потоке, который повышает производительность оборудования, облегчает условия работы обслуживающего персонала, разрешает автоматизировать все процессы.

Использование современных метантенков дает возможность поддерживать высокую концентрацию биомассы в зоне брожения (60...80 г/дм³), повысить нагрузку до (17...18) кг ХПК О₂/м³ метантенка и сократить длительность очистки до 1,5-2 сут. Интенсификация скорости потребления органических и минеральных веществ повышает эффективность очистки за счет уменьшения капитальных затрат на сооружение метантенков.

После анаэробной очистки сточные воды доочищают аэробным способом с использованием микроорганизмов, иммобилизованных на биологически инертном полиамидном волокнистом носителе, который имеет хорошую адгезийную способность к микрофлоре аэротенка. Иммобилизация аэробных микроорганизмов на носителе позволяет уменьшить их вынос с очищенными сточными водами, создать пространственную сукцессию, в которой каждое образование занимает свою удобную ячейку, что способствует повышению эффективности очистки.

Таким образом, по основным показателям ХПК и БПЖ анаэробно-аэробная очистка позволяет уменьшить загрязненность сточных вод на 98,2 % и 99,8 % соответственно. Дальнейшая их доочистка производится цианобактериями у фотобиореакторах или в биопрудах, после чего очищенные сточные воды можно сбрасывать в открытые водоёмы.

Разработанная технология имеет большие преимущества перед существующими потому, что позволяет очищать сточные воды с любой концентрацией загрязняющих веществ, сократить длительность очистки с 500 до 90 час, уменьшить капитальные затраты на строительство очистных сооружений, получить дополнительное топливо — биогаз и активный ил, как удобрение для сельского хозяйства.

Литература

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

УДК 634.8 : 663.2

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ВИН С НАИМЕНОВАНИЕМ ПО ПРОИСХОЖДЕНИЮ В МОЛДОВЕ

**Кисиль М.Ф., д-р с.-х. наук, доцент, Кисиль С.М., канд. экон. наук, Братко Д.Н., канд. с.-х. наук
Научно-практический институт садоводства, виноградарства и пищевых технологий
Республика Молдова**

Производство вин с наименованием по происхождению является одним из важных направлений улучшения качества винодельческой продукции, повышения персональной ответственности за состояние производства, гарантия продовольственной безопасности. Экологическое обоснование территории для производства вин с наименованием по происхождению – это ещё и забота о состоянии окружающей среды, сохранении экологического равновесия в природе и улучшение экологической чистоты. Установление наиболее основных экологических факторов, влияющих на качество и продуктивность виноградного растения, является важной составляющей в повышении долговечности насаждений, их стабильно воспроизводимого урожая. Определение количественного влияния каждого элементарного экологического фактора на формирование качественных показателей позволит прогнозировать продуктивность винограда и знать заранее его качественный потенциал. В Республике Молдова эксперименталь-