

14. Kostina, N. I. Automation modeling as an Instrument for the forecasting of Complex Economic Systems [Text] / N. I. Kostina // System dynamics Society. – 2003. – P. 135–145.
15. Котовенко, О. А. Стохастичне моделювання при дослідженні процесів під дією природокористування в регіоні [Текст] / О. А. Котовенко, О. Ю. Мірошніченко, Л. І. Соболевська // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 2, 14 (56). – С. 37–41
16. Дослідження і визначення умов і механізмів екологічно-безпечного природокористування на рівні регіонів і регіональних екосистем [Текст] : звіт НДР (проміжний) : 4-ДБ-2007 / Київськ. нац. універ. будівн. і архітект. Кер. Заграй Я. М. – К., 2009. – 60 с. – № ДР 0107U000450. – Інв. № 21657632121
17. Заграй, Я. М. Вплив фізичних і хімічних забруднювачів на еко- і біосистеми [Текст] : монографія / Я. М. Заграй, О. А. Котовенко, О. Ю. Мірошніченко. – К. : КНУБА, 2009. – 276 с.
18. Тинсли, И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде [Текст] : пер. с англ. / И. Тинсли. – М. : Мир, 1982. – 168 с.
19. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях [Текст] : пер. с англ. /А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М. : Мир, 1989. – 270 с.
20. Jverson, W. P. Microbial transformation of heavy metals in Water Pollution [Text] / W. P. Jverson, E. F. Brinckman, Mitchell R. // Microbiology. – New York: Wiley Interscience. – 1988. – Vol. 2. – P. 201.
21. Bovard, P. In Isotopes and Radiation in Soil Organic Studies [Text] / P. Bovard, A. Granby, A. Seas. – Vienna IAEA, 1988. – 471 p.

*Розглянуто питання аналізу стічних вод первинного виноробства, наведено їх хімічний склад. На основі досліджень хімічного складу стічних вод запропонований метаногенез, як найбільш ефективний спосіб очищення стічних вод, з можливістю отримання біогазу. Досліджено оптимальні параметри процесу анаеробного зброджування стічних вод для досягнення максимальної ефективності очищення та інтенсивності утворення біогазу*

*Ключові слова: виноробство, біогаз, метаногенез, біореактор, відходи, зброджування, очищення, стоки, енергоносій*

*Рассмотрены вопросы анализа сточных вод первичного виноделия, приведен их химический состав. На основе исследований химического состава сточных вод предложен метаногенез, как наиболее эффективный способ очистки сточных вод, с возможностью получения биогаза. Исследованы оптимальные параметры процесса анаэробного сбраживания сточных вод для достижения максимальной эффективности очистки и интенсивности образования биогаза*

*Ключевые слова: виноделие, биогаз, метаногенез, биореактор, отходы, сбраживание, очистка, стоки, энергоноситель*

УДК 663.26:6063

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАНОГЕНЕЗА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ПЕРВИЧНОГО ВИНОДЕЛИЯ

**Г. В. Крусир**

Доктор технических наук, профессор\*

E-mail: krussir\_65@mail.ru

**В. А. Дубровин**

Доктор технических наук, профессор\*\*

E-mail: dubrovин valeriy@gmail.com

**В. Н. Полищук**

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: polischuk.v.m@gmail.com

**А. А. Дубовик**

Директор ООО "Европейский сертификационный Центр"

ул. Экономическая, 34 б, г. Донецк, Украина, 83054

E-mail: aadubovuk@mail.ru

**И. Ф. Соколова**

Аспирант\*

E-mail: kukuler4ik@mail.ru

\*Кафедра экологии пищевых продуктов и производств

Одесская национальная академия пищевых технологий

ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039

\*\*Кафедра охраны труда и инженерии среды

Национальный университет биоресурсов и

природопользования Украины

ул. Героев Оборона, 12, г. Киев, Украина, 03041

### 1. Введение

Защита окружающей среды от влияния высокоинтенсивных технологий - одна из ключевых задач

современного общества. Без решения этой проблемы невозможно дальнейшее развитие всех без исключения отраслей индустрии, в том числе и пищевой промышленности. Переработка винограда и производство

вина сопровождаются образованием до 20 % вторичного сырья и отходов. На сегодняшний день большая часть вторичного сырья не утилизируется должным образом, оказывая губительное воздействие на все компоненты окружающей среды.

Мерой, предотвращающей отрицательное экологическое воздействие концентрированных стоков, а также способом получения новых продуктов может быть использование в производстве высокоэффективных биотехнологических процессов.

По расходу воды на единицу выпускаемой продукции пищевая промышленность, в том числе и винодельческая, занимает одно из первых мест среди отраслей народного хозяйства. В среднем предприятия первичного виноделия сбрасывают за год около 20 тыс. м<sup>3</sup> сточных вод, которые представляют серьезную угрозу для окружающей среды, в связи с чем проблема ее очистки, обеззараживания и утилизации особенно актуальна.

Решением проблемы очистки высококонцентрированных сточных вод винодельческих предприятий является их анаэробное сбраживание с возможностью получения энергоносителя – биогаза и органических удобрений.

## 2. Литературный обзор

Как известно, на всех предприятиях пищевой промышленности в результате производственной деятельности образуются различные по количественному и качественному составу сточные воды, состав которых особенно сложен на предприятиях первичного виноделия. Основной объем сточных вод образуется от блока переработки винограда, выжимки, дрожжевых осадков, лютерных вод, мойки оборудования [1–3].

Исходя из специфики физико-химического состава стоков (наличие грубодисперсных примесей, коллоидных, растворенных органических веществ) для их очистки можно применять все способы обработки (физический, химический, биологический). Однако физические и химические методы обработки стока требуют достаточно больших текущих затрат и не могут гарантировать его полное очищение, что в конечном итоге сопровождается доочисткой с помощью биологических методов [3, 4].

В то же время во всем мире активно используют биологические методы, которые считаются наиболее экономичными и экологически приемлемыми. Наиболее широко распространена очистка стоков с помощью аэробных микроорганизмов, осуществляемая в аэротенках, биофильтрах и биопрудах. Однако эти технологии характеризуются существенными недостатками, а именно, высокими энергозатратами на аэрацию и проблемами, связанными с обработкой и утилизацией значительных объемов образующегося избыточного ила (биомассы), имеющего низкую способность отдавать воду.

Исключить эти недостатки аэробных технологий можно с помощью анаэробной обработки сточных вод методом метанового сбраживания. При использовании таких методов исключаются затраты на аэрацию и возможно получение ценного энергоносителя – биогаза [5, 6]. Исходя из вышесказанного, метановое брожение должно рассматриваться не только как средство защиты окружающей среды, но и как метод получения

дополнительного энергоносителя – биогаза, ценных органических удобрений и кормовых добавок.

Анаэробное превращение любого сложного органического вещества в биогаз проходит через четыре последовательные стадии [7, 8]:

- стадия гидролиза (расщепления) сложных биополимерных молекул (белков, липидов, полисахаридов и др.) на более простые олиго- и мономеры: аминокислоты, углеводы, жирные кислоты и др.;
- стадия ферментации (брожения) образовавшихся мономеров до еще более простых веществ – низших кислот и спиртов, при этом образуются также углекислота и водород;
- ацетогенная стадия, на которой образуются непосредственные предшественники метана: ацетат, водород, углекислота;
- метаногенная стадия, которая ведет к конечному продукту деградации сложных ОВ – метану.

### Цель и задачи исследования

Целью работы является исследование анаэробного сбраживания сточных вод первичного виноделия, как наиболее эффективного способа их утилизации.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить химический состав сточных вод;
- выбрать оптимальную конструкцию биореактора;
- исследовать технологические режимы анаэробного сбраживания сточных вод (рН, температуру, продолжительность сбраживания, дозу загрузки, соотношение C:N и др.)

## 3. Исследование процесса анаэробного сбраживания сточных вод виноделия

### 3.1. Обоснование выбора метаногенеза, как способа утилизации сточных вод

Сточные воды заводов первичного виноделия относятся к наиболее загрязненным в пищевой промышленности. При переработке винограда в них попадают остатки мякоти и кожицы виноградных ягод, сула и гущевые осадки. Такие воды имеют кислую реакцию рН среды, а в их химическом составе преобладают углеводы, белки, органические кислоты, аминокислоты, фенольные вещества и т. д. Таким образом, начальным этапом исследований было изучение химического состава сточных вод первичного виноделия. Характеристика сточных вод представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика сточных вод винодельческого предприятия

№	Наименование показателя	Значение
1	рН	6,0–7,5
2	ХПК гО <sub>2</sub> /л	6,4–9,1
3	БПК <sub>5</sub> гО <sub>2</sub> /л	4,3–5,6
4	– взвешенных веществ, мг/л	800–1000
5	– азотистых соединений	3,5–26
6	– сульфатов	40–250
7	– хлоридов	10–250

Исходя из характеристики химического состава сточных вод, можно сделать вывод, что они характеризуются значительными показателями БПК и ХПК, что в свою очередь является обоснованием для применения метаногенеза как наиболее эффективного метода очистки высоконцентрированных сточных вод.

**3. 2. Обоснование выбора биореактора для сбраживания сточных вод**

Эффективность процесса очистки сточных вод и получения биогаза зависит от правильно подобранной конструкции биореактора. Основополагающими критериями выбора конструкции биореактора для обработки сточных вод предприятий первичного виноделия должны быть: эффективность удаления химического потребления кислорода (ХПК), нагрузка по органическому веществу на м<sup>3</sup> реактора в сутки, а так же капитальные, эксплуатационные и энергетические затраты. Ниже в табл. 2 представлена сравнительная характеристика анаэробных биореакторов.

Сравнительная характеристика анаэробных биореакторов

Тип реактора	T, °C	ГВУ, сут	макс.НОВ, ХПК кг/м <sup>3</sup> реактора/сут.	Выход биогаза, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> р-ра/сут.	Эффективность удаления ХПК, %	Срок окупаемости	Ссылка на источник
UASB	35–37	6–8	16	2,0–2,5	85–93	3,5	[9]
ABR	35–37	12–15	15	2,0–2,3	80–85	4	[10]
AF	35–37	10–12	20	1,8–2,1	50–55	4	[11]
НABR	35–37	12–14	21	1,5–2,0	70–80	5	[12]
DSFF	35–37	11–14	20	1,8–2,3	70–75	4,5	[13]
AFB	35–37	9–12	11	2,1–2,5	70–80	6	[14]

Согласно данным, представленным в табл. 2 можно сделать вывод, что одними из наиболее подходящих конструкций являются UASB-реакторы, так как они обладают высокой степенью очистки стока, порядка 93 % от начального значения ХПК, стабильны при высоких нагрузках по органическому веществу, при этом выход биогаза достигает 2,0–2,5 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> реактора/сут.

**3. 3. Исследование оптимальных режимов процесса анаэробного сбраживания сточных вод**

Известно, что интенсивность процесса метанового брожения, а так же эффективность очистки и образование биогаза зависят от ряда факторов, а именно, влажность субстрата, соотношение, рН среды, температурный режим, экспозиция сбраживания, а так же тип сообщества, что используется в метантенке [15].

Влажность сточных вод с осадком составляет 92 %, что является оптимальным значением для эффективного процесса метанового сбраживания.

Оптимальным значением C:N является от 20:1 до 100:1. Такие значения поддерживались путем введения в сточные воды измельченных виноградных гребней в соотношении 1:0,1 соответственно.

Оптимальным значением рН среды, при котором процесс метанообразования протекает стабильно является 6,5–7,5. Сточные воды предприятий первичного виноделия ха-

рактеризуются слабо-щелочной средой, значение рН которых составляет 7,4.

Процессы метанообразования могут протекать в температурных режимах: психрофильном 15–17 °С, мезофильном 33–37 °С и термофильном 53–55 °С. Известно, что чем выше температура, тем выше скорости биохимических процессов, поэтому термофильные процессы, как правило, в 2–3 раза интенсивнее мезофильных. Однако термофильные процессы обладают существенным недостатком это значительная энергоемкость процесса. Таким образом, следующим этапом исследований было определение оптимального температурного режима анаэробного сбраживания сточных вод, рис. 1.

Результаты исследований, представленные на графике, доказывают, что при увеличении температуры сбраживания увеличивается выход биогаза. Таким максимальный выход биогаза при 55 °С составляет 9,32 дм<sup>3</sup>/сут., при 40 °С – 5,65 дм<sup>3</sup>/сут., а при 15 °С – 2,6 дм<sup>3</sup>/сут.

Зависимость эффективности снижения значения ХПК при температурных режимах представлена на рис. 2.

Таблица 2

представлена на рис. 2.

Согласно представленному графику, эффективность снижения ХПК при термофильном и мезофильном температурных режимах практически одинакова; при термофильном режиме максимальная эффективность наступает на 3 сутки и составляет 91 %, а при мезофильном режиме на 4 сутки и составляет 92 %. Таким образом, в качестве оптимального температурного режима метаногенеза был выбран мезофильный режим.

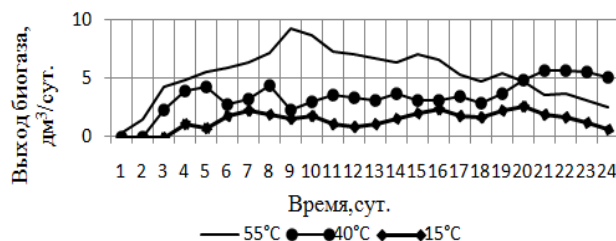


Рис. 1. Зависимость выхода биогаза при температурных режимах: 1–55°C, 2–40°C, 3–15°C

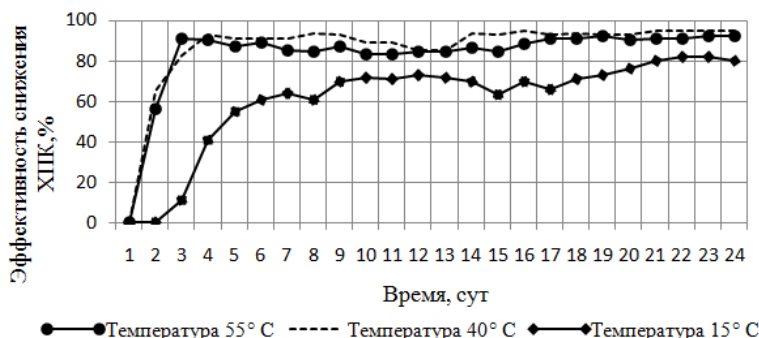


Рис. 2. Зависимость эффективности снижения значения ХПК в % от температуры сбраживания

Исследование эффективности снижения значения ХПК при мезофильном режиме представлено на рис. 3.

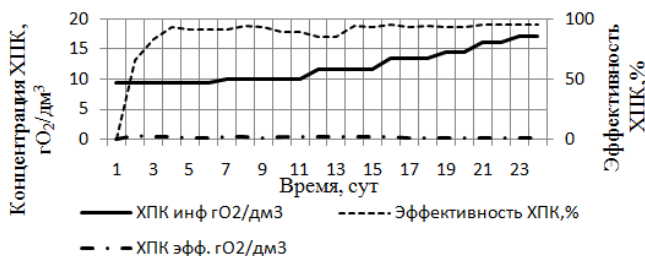


Рис. 3. Изменение эффективности снижения ХПК при 40 °C

Согласно представленному графику эффективность процесса очистки сточных вод достигает 92 % на 4 сутки метаногенеза.

Исследование процесса выхода биогаза при выбранных режимах представлено на рис. 4.



Рис. 4. Процесс образования биогаза и содержание метана при 40 °C

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод что, процесс образования биогаза начинается через 22 часа после загрузки субстрата, однако содержание метана в нем равно нулю, по мере увеличения выхода биогаза увеличивается и содержания метана. Максимальный выход биогаза наблюдался на 21 сутки и составил 5,65 дм<sup>3</sup>/сут, при содержании метана 67 %. При сжигании биогаза наблюдалось стабильное голубое пламя.

#### 4. Апробация результатов исследований

Результаты полученных исследований были испытаны в качестве пилотного проекта на научно-производственном предприятии «Агромир», Илличевский

район, г. Одесса (Украина). Процесс очистки сточных вод проводился согласно схеме 1 (рис. 5).

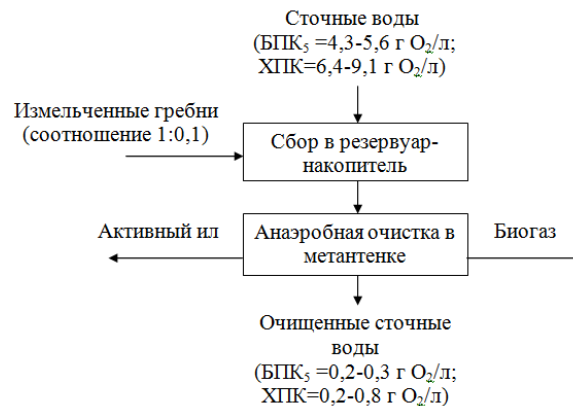


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод способом метаногенеза

Согласно схеме, сточные воды подавались в резервуар-накопитель, туда же вносили измельченные гребни (для поддержания оптимального соотношения C:N), после анаэробного сбраживания активный ил отводился на сушку и дальнейшее использование, биогаз направлялся на обогрев помещений и другие нужды, а очищенный сток в биопруд, а затем в общую канализацию.

#### 5. Выводы

Исследования метаногенеза сточных вод предприятий первичного виноделия позволили получить следующие результаты:

- исследование химического состава сточных вод (а именно значения показателей ХПК и БПК) дает основание на использование метаногенеза, как оптимального способа утилизации сточных вод;
- доказано, что наиболее подходящей конструкцией биореактора являются UASB-реакторы;
- исследования оптимальных условий анаэробного сбраживания сточных вод (рис. 1–4);
- на основе исследований представлена принципиальная технологическая схема очистки сточных вод.

На основе полученных результатов, можно сделать вывод, что способ анаэробного сбраживания сточных вод предприятий первичного виноделия является перспективным, так как позволяет очистить сточные воды на 92 % от первоначального загрязнения, а так же получить дополнительный энергоноситель – биогаз и органические удобрения.

#### Литература

1. Гладченко, М. А. Биологическая очистка сточных вод первичного виноделия [Текст] / М. А. Гладченко // Виноград и вино России. – 1999. – № 6. – С. 24–27.
2. Домарецкий, В. А. Получение биогаза из отходов и сточных вод винодельческих предприятий [Текст] / В. А. Домарецкий, А. М. Кунц, М. В. Билько, Н. Я. Гречко // ОДУХТ. – 2010. – № 11. – С. 62–68.
3. Дыганова, Р. Я. Экологизация спиртовой промышленности путем переработки отходов производства в биоэнергетических установках [Текст] / Р. Я. Дыганова, Ю. С. Беляева. // Казанский государственный энергетический университет. – 2010. – №6. – С. 23–28.
4. Крусир, Г. В. Перспективы использования дрожжевых осадков винодельческих предприятий [Текст] / Г. В. Крусир, И. Ф. Соколова // Экологическая безопасность. – 2013. – № 16. – С. 111–114.

5. Бондарь, С. Н. Исследование процесса получения биогаза из отходов плодоконсервного производства [Текст] / С. Н. Бондарь // Экологическая безопасность. – 2008. – № 2. – С. 68–72.
6. Дыганова, Р. Я. Экологизация спиртовой промышленности путем переработки отходов производства в биоэнергетических установках [Текст] / Р.Я. Дыганова, Ю.С. Беляева // Научные труды. – 2009. – № 18. – С. 58–62.
7. Дубровский, В. А. Метановое сбраживание сельскохозяйственных отходов [Текст] / В. А. Дубровский. – Рига. ЗИНАТНЕ, 1988. – 134 с.
8. Юрина, О. А. Исследование технологических процессов при получении биогаза из отходов бродильных производств [Текст] / О. А. Юрина // Технологическое оборудование и техника. – 2006. – № 11. – С. 71–74.
9. Barbara, E. Biogasanlagen. Praktisches Handbuch [Text] / E. Barbara.–2008.– 167 p.
10. Bharati, S. Anaerobic reactor to treat dairy industry wastewater [Text] / S. Bharati., N. Shete., P. Shinkar // International Journal of Current Engineering and Technology.– 2013.– Vol. 4.– P. 1257–1263.
11. Medhat, M. A. Anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment [Text] / M. A. Medhat, S. Usama, F. Mahmood // Eighth International Water Technology Conference. – 2004. – Vol. 8.– P. 816–833.
12. Lettinga, G. Use of the Upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment [Text] / G. Lettinga, A.F.M. Velsen, S.W. Hobma, W. Zeeuw, A. Klapwijk // Especially for Anaerobic Treatment. Biotechnology and Bioengineering. – 1980. – Vol. 22, Issue 4. – P. 699–734. doi:10.1002/bit.260220402
13. Fang, H. H. P. Degradation of phenol in wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket reactor chem [Text] / H. H. P. Fang, T. Li, H-K. Chui // Water research. – 1996. – Vol. 30, Issue 6. – P. 1353–1360. doi:10.1016/0043-1354(95)00309-6
14. Young, H. W. Hydraulic characteristics of upflow anaerobic filters [Text] / H. W. Young, J. C. Young // Journal of Environmental Engineering. – 1988. – Vol. 144, Issue 3. – P. 621–638. doi:10.1061/(asce)0733-9372(1988)114:3(621)
15. Седнин, В. А. Анализ факторов, влияющих на производство биогаза при сбраживании осадка сточных вод [Текст] / В. А. Седнин, А. В. Седнин // Белорусский национальный технический университет. – 2009. – № 14. – С. 49–58.