

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ СБРОСА ФЕКАЛЬНЫХ СТОКОВ В АЗОВСКОЕ МОРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЭРОБНЫХ ПРОЦЕССОВ

Бутенко Э.О.¹, Капустин А.Е.²

¹Приазовский государственный технический университет
ул. Университетская, 7, 87555, г. Мариуполь, Донецкая область
butenkoeo@rambler.ru

²Miami University Oxford
501 E High St, 45056, Oxford
kapustinlesha@gmail.com

Одним из способов очистки сточных вод является анаэробное сбраживание. Под анаэробным сбраживанием понимают микробиологические процессы ассимиляции загрязнений симбиозом микроорганизмов в анаэробных условиях, при этом одновременно со снижением концентрации загрязнителя выделяется так называемый биогаз, состоящий из метана и углекислоты. Анаэробное сбраживание, как правило, используют для первичной очистки высококонцентрированных стоков с содержанием загрязнений от 3000 мг/л ХПК. В отличие от аэробных систем очистки, в анаэробных системах количество основных групп микроорганизмов, участвующих в ассимиляции загрязнений, существенно меньше. По своим пищевым потребностям все микроорганизмы анаэробного циноза можно условно разбить на три группы. Первая группа включает гидролитические микроорганизмы, обеспечивающие первичный гидролиз высокомолекулярных соединений до низкомолекулярных органических кислот. Вторая группа микроорганизмов – гетероацетогенные, синтезирующие уксусную кислоту и водород; третья группа – метаногенные микроорганизмы, образующие метан при ассимиляции водорода и/или уксусной кислоты. Конструкции метантанков в первую очередь определяются тем, для каких целей они используются и на какое количество загрязнений рассчитаны. Самое широкое применение нашли аппараты небольшого объема с умеренной производительностью. Малая интенсивность очистки компенсируется простотой аппарата и низкими капитальными затратами. Эти аппараты, как правило, представляют собой железобетонные емкости с плавающей крышкой, которая одновременно служит как сборник биогаз. Загрузка и выгрузка аппарата осуществляется вручную с недельной периодичностью. Предлагается альтернативный способ переработки фекальных и навозных стоков с помощью микробиологических процессов анаэробного брожения, с получением горячей воды, электроэнергии, обеззараженного удобрения, а главное – предотвращающего выбросы в окружающую среду. *Ключевые слова:* фекальные стоки, навоз, анаэробные процессы.

Запобігання скиданню фекальних стоків в Азовське море з використанням анаеробних процесів. Бутенко Е.О., Капустін О.Є.

Одним із способів очищення стічних вод є анаеробне зброджування. Під анаеробним зброджуванням розуміють мікробіологічні процеси асиміляції забруднень симбіозом мікроорганізмів в анаеробних умовах, при цьому одночасно зі зниженням концентрації забруднювача виділяється так званий біогаз, що складається з метану і вуглекислоти. Анаеробне зброджування, як правило, використовують для первинного очищення висококонцентрованих стоків із вмістом забруднень від 3000 мг/л ХСК. На відміну від аеробних систем очищення, в анаеробних системах кількість основних груп мікроорганізмів, що беруть участь в асиміляції забруднень, істотно менша. За своїми харчовими потребами всі мікроорганізми анаеробного цинозу можна умовно розбити на три групи. Перша група включає гідролітичні мікроорганізми, що забезпечують первинний гідроліз високомолекулярних сполук до низкомолекулярних органічних кислот. Друга група мікроорганізмів – гетероацетогенні, які синтезують оцтову кислоту і водень; третя група – метаногенні мікроорганізми, що утворюють метан під час асиміляції водню і/або оцтової кислоти. Конструкції метантанк насамперед визначаються тим, для яких цілей вони використовуються і на яку кількість забруднень розраховані. Саме широкі застосування знайшли апарати невеликого обсягу з помірною продуктивністю. Мала інтенсивність очищення компенсується простотою апарату і низькими капітальними витратами. Ці апарати, як правило, являють собою залізобетонні ємності з плаваючою кришкою, яка одночасно служить як збірник біогаз. Завантаження і вивантаження апарату здійснюється вручну з тижневою періодичністю. Пропонується альтернативний спосіб переробки фекальних і гнійових стоків за допомогою мікробіологічних процесів анаеробного бродіння, з отриманням гарячої води, електроенергії, незараженого добрива, а головне – із запобіганням викидам у навколишнє середовище. *Ключові слова:* фекальні стоки, гній, анаеробні процеси.

Prevention of the discharge of fecal effluents into the Sea of Azov using anaerobic processes. Butenko E., Kapustin O.

One way of wastewater treatment is anaerobic digestion. Under anaerobic digestion is understood the microbiological processes of assimilation of pollution by symbiosis of microorganisms under anaerobic conditions, while at the same time, the so-called biogas consisting of methane and carbon dioxide is released. Anaerobic digestion, as a rule, is used for the primary treatment of highly concentrated effluents, with a pollution content of 3000 mg/l COC. Unlike aerobic purification systems in anaerobic systems, the number of major groups of microorganisms involved in the assimilation of pollution is significantly less. According to their nutritional needs, all microorganisms of anaerobic cynosis can be divided into three groups. The first group includes hydrolytic microorganisms, which provides primary hydrolysis of high molecular weight compounds to low molecular weight organic acids. The second group

of microorganisms is heteroacetogenic, synthesizing acetic acid and hydrogen, the third group is methanogenic microorganisms that form methane during the assimilation of hydrogen and/or acetic acid. Designs of methane tanks are primarily determined by the purpose for which they are used and how much pollution they are designed for. The most widely used devices are small volume, with moderate performance. Low cleaning intensity is compensated by the simplicity of the apparatus and low capital costs. These devices, as a rule, are reinforced concrete tanks with a floating lid, which simultaneously serves as a biogas collector. The device is loaded and unloaded manually at weekly intervals. An alternative method of processing fecal and manure wastes using microbiological processes of anaerobic fermentation, with the production of hot water, electricity, disinfected fertilizer, and most importantly, preventing emissions into the environment, is proposed. *Key words:* fecal runoff, manure, anaerobic processes. One way of wastewater treatment is anaerobic digestion. Under anaerobic digestion is understood the microbiological processes of assimilation of pollution by symbiosis of microorganisms under anaerobic conditions, while at the same time, the so-called biogas consisting of methane and carbon dioxide is released. Anaerobic digestion, as a rule, is used for the primary treatment of highly concentrated effluents, with a pollution content of 3000 mg/l. Unlike aerobic purification systems in anaerobic systems, the number of major groups of microorganisms involved in the assimilation of pollution is significantly less. According to their nutritional needs, all microorganisms of anaerobic cynosis can be divided into three groups. The first group includes hydrolytic microorganisms, which provides primary hydrolysis of high molecular weight compounds to low molecular weight organic acids. The second group of microorganisms is heteroacetogenic, synthesizing acetic acid and hydrogen, the third group is methanogenic microorganisms that form methane during the assimilation of hydrogen and/or acetic acid. Designs of methane tanks are primarily determined by the purpose for which they are used and how much pollution they are designed for. The most widely used devices are small volume, with moderate performance. Low cleaning intensity is compensated by the simplicity of the apparatus and low capital costs. These devices, as a rule, are reinforced concrete tanks with a floating lid, which simultaneously serves as a biogas collector. The device is loaded and unloaded manually at weekly intervals. An alternative method of processing fecal and manure wastes using microbiological processes of anaerobic fermentation, with the production of hot water, electricity, disinfected fertilizer, and most importantly, preventing emissions into the environment, is proposed. *Key words:* fecal runoff, manure, anaerobic processes.

Постановка проблемы. Побережье Азовского моря представляет собой территорию, плотно застроенную пансионатами, домами отдыха и другими подобными сооружениями. К сожалению, большая часть не подключена к централизованной канализационной сети, что приводит к непосредственному попаданию абсолютно неочищенных фекальных стоков в море. К тому же стоки попадают прямо в район пляжей, с большим количеством отдыхающих, а также находящихся в курортно-лечебных учреждениях. Фекальные стоки, попадающие в воду в теплое время года, приводят к резкому удельному увеличению содержания патогенных микроорганизмов. Количество сбрасываемых в Азовское море фекальных неочищенных стоков неизвестно из-за отсутствия достоверных данных об оборудовании предприятий отдыха, но, по нашим приблизительным оценкам, составляет порядка 100 тысяч тонн только по побережью, находящемуся в пределах Донецкой области.

Кроме предприятий отдыха, в прибрежной зоне находятся сельскохозяйственные предприятия, связанные с разведением крупного рогатого скота, свиней, птицы. Практически ни одно из этих предприятий не оборудовано системой очистки, в результате чего навозные стоки также попадают в Азовское море. Данные по этим загрязнениям также не достоверны, но их количество сравнимо с фекальными загрязнениями.

Актуальность исследования. Из-за неорганизованных и неочищенных биологических сбросов происходит сильнейшее загрязнение микроорганизмами, самыми опасными из которых являются гельминты. Как показал опыт сооружения канализационного коллектора Ялта-Мариуполь, в настоящее время сооружение разветвленной канализационной сети на побережье маловероятно из-за значительных капита-

ловложений, общего состояния экономики и периодической работы большинства предприятий отдыха.

Нами предлагается альтернативный способ переработки фекальных и навозных стоков с помощью микробиологических процессов анаэробного брожения, с получением горячей воды, электроэнергии, обеззараженного удобрения, а главное – с предотвращением выбросам в окружающую среду.

Анализ последних исследований и публикаций. Одним из способов очистки сточных вод является анаэробное сбраживание. Под анаэробным сбраживанием понимают микробиологические процессы ассимиляции загрязнений симбиозом микроорганизмов в анаэробных условиях, при этом одновременно со снижением концентрации загрязнителя выделяется так называемый биогаз, состоящий из метана и углекислоты [1; 2].

Анаэробное сбраживание, как правило, используют для первичной очистки концентрированных стоков с содержанием загрязнений от 3000 мг/л ХПК.

В отличие от аэробных систем, в анаэробных количество групп микроорганизмов, участвующих в ассимиляции загрязнений, существенно меньше. По пищевым потребностям все микроорганизмы анаэробного циноза можно разбить на три группы. Первая включает гидролитические микроорганизмы, обеспечивающие первичный гидролиз высокомолекулярных соединений до низкомолекулярных кислот. Вторая группа микроорганизмов – гетероацетогенные, синтезирующие уксусную кислоту и водород; третья группа – метаногенные микроорганизмы, образующие метан при ассимиляции водорода и/или уксусной кислоты [1–3].

Все перечисленные группы микроорганизмов образуют единый биоценоз, где продукты жизнедеятельности каждой группы являются субстратом для других групп. Численный и видовой состав попу-

ляций в симбиозе может меняться в зависимости от условий, задаваемых при проведении процесса очистки и в зависимости от состава питательной среды – загрязнителя.

К условиям, влияющим на развитие тех или иных форм микроорганизмов, в первую очередь относятся такие: температура, рН среды и наличие в среде культивирования в различных концентрациях серы и азота.

Системы очистки могут работать в различных температурных режимах – психрофильном (менее 20 °С), мезофильном (20–45 °С), термофильном (50–65 °С). Скорость очистки существенно зависит от температуры и наиболее эффективными являются термофильные методы очистки, однако часто преимущество в скорости очистки не может компенсироваться тем количеством тепла, которое необходимо подводить к системе [4]. Зато при термофильном режиме сбраживания практически полностью погибают микроорганизмы энтерогруппы (кишечные палочки) и яйца гельминтов.

Так как каждая из групп микроорганизмов, участвующих в анаэробном процессе очистки имеет свои оптимумы рН, отличающиеся между собой, то целесообразно либо проводить процесс при среднем значении рН, либо осуществлять несколько стадийную очистку с изменяющимися значениями кислотности.

Выделение не решенных ранее частей общей проблемы, которым посвящается данная статья. Системы для анаэробной очистки стоков существуют достаточно давно, и максимальное их количество приходится на страны Юго-Восточной Азии, например, в Китае насчитывается, по одним данным, более 7 миллионов, по другим данным, около миллиона систем очистки. В Индии систем для анаэробной очистки насчитывается более миллиона. Это обусловлено климатическими условиями, позволяющими без дополнительного подвода тепла, только за счет жизнедеятельности микроорганизмов поддерживать достаточно высокую температуру и, как следствие, высокую скорость очистки.

Конструкции метантанков в первую очередь определяются тем, для каких целей они используются и на какое количество загрязнений рассчитаны [4].

В Китае, Индии нашли широкое применение аппараты небольшого объема – до 6 м³, с производительностью по биогаз 1–3 м³ в сутки. Малая интенсивность очистки компенсируется простотой аппарата и низкими капитальными затратами – около \$200 США. Эти аппараты, как правило, представляют собой железобетонные емкости с плавающей крышкой, которая одновременно служит как сборник биогаз. Загрузка и выгрузка аппарата осуществляется вручную с периодичностью 7–12 дней [3; 5].

Аппаратурное оформление процессов анаэробной очистки в европейских странах более разнообразно, но все типы реакторов можно классифицировать в зависимости от типа задержания биомассы в объеме реактора и способа контакта биомассы с очища-

емой жидкостью на следующие группы: анаэробные биофильтры; реакторы со стационарным нисходящим потоком; реакторы с расширяющимся и псевдоожиженным слоем. Анализ конструкций реакторов и способов очистки показывает, что наибольшая степень очистки и наибольшая глубина очистки достигается в случае применения реакторов с максимальной возможной плотностью активного ила.

Экспериментальная часть. В процессе исследований проводили определение ХПК бихроматным методом. Определение микроорганизмов энтерогруппы проводили с использованием агаризованной диагностической среды Эндо. Количественное определение гельминтов проводится по методу Столла.

Эксперименты по сбраживанию навоза и фекальных стоков проводились в периодических условиях. Исследуемый навоз анализировали на ХПК, содержание гельминтов и энтеробактерий; после чего загружали в реактор, задавали температуру и перемешивание, во всех случаях, если не оговорено отдельно, интенсивность перемешивания составляла 100 об/мин, при амплитуде перемешивания 3 мм.

Изложение основного материала. После прогрева инкубационной смеси в течение 1 часа и ее дегазации замерялось нулевое значение выделившегося газа. Данная точка считалась началом эксперимента. После этого вводилась культура микроорганизмов. В ходе эксперимента фиксировалось количество выделившегося газа (два раза в сутки) и анализировался его состав. После того, как процесс брожения оканчивался, в навозе определяли ХПК, содержание гельминтов и микроорганизмов энтерогруппы. В ходе эксперимента определяли кислотность среды, по показанию рН метра.

Количество выделяющегося биогаза определяли по количеству воды, вытесненной за определенный интервал времени из газгольдера. Качественный состав газа анализировали хроматографически.

Разработанный нами реактор-метантенк представлял собой цилиндрическую емкость с внутренней обрешеткой, устройством для механического перемешивания сбора газа, загрузочного и разгрузочного устройств.

Перед началом эксперимента в суспензии навоза определяли рН среды, начальное значение ХПК, общую обсемененность, содержание гельминтов. Температуру сбраживания варьировали в диапазоне от 25 до 65 °С.

После начала прогрева навоза в течение 24–25 часов образование биогаза практически не наблюдается, при этом происходит закисление среды культивирования с рН = 6,4 до рН = 4,6. Далее начинается образование биогаза. Количество биогаза возрастает экспоненциально и заканчивается через 47–49 часов. Общее количество биогаза, образовавшееся при этом, составляет 28–30 объемов от объема загружаемого навоза. Хроматографический анализ газа показал, что состав газа меняется в зависимости

от фазы развития микроорганизмов; на первых этапах в начальный момент газообразования состав газа 64% метана, 35% углекислого газа и примеси водорода и CO. В середине фазы и в конце процентное содержание метана возрастает до 70–73%, а углекислого газа снижается, соответственно, до 26–29%.

Изменение рН среды культивирования и газовыделение свидетельствуют о двухступенчатом процессе разложения органических загрязнений: на первой стадии происходит разложение высокомолекулярных соединений до кислот – уксусной, пропионовой, масляной; далее непосредственно метановое брожение с выделением метана и углекислого газа.

Изменение ХПК в ходе процесса и газообразования прямо пропорциональны. При начальных концентрациях ХПК 4500 мгО /л в конце процесса очистки ХПК составило 900 мгО /л.

В процессе периодического культивирования были определены титр энтеробактерий и концентрация гельминтов. Титр энтеробактерий в процессе культивирования снижался с 50 кл/мл до 10 кл/мл в конце процесса. Содержание гельминтов в сброженном навозе равно нулю при среднем начальном количестве гельминтов 60–80 кл/мл.

Последовательное развитие микрофлоры анаэробных микроорганизмов – кислотных и метанобразующих – делает периодический процесс очистки малоэффективным. Нами были предприняты попытки проведения процесса очистки в отъёмно-доливном режиме, когда часть сбродившего навоза удаляется из реактора и добавляется равная часть «свежего» навоза. При этом оставшийся навоз служит источником анаэробных микроорганизмов.

При проведении такого процесса варьировали долю оставляемого навоза 10, 15, 20%, количество повторных циклов составляло 4. Все остальные

параметры процесса – температура, интенсивность перемешивания, объем инкубационной смеси, оставались постоянными.

Данные по сбраживанию навоза приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, продолжительность процесса очистки с увеличением доли оставляемого сброженного навоза, который служит инокулятом, снижается. В каждом последующем цикле продолжительность фазы кислотного гидролиза также снижается, то есть происходит адаптация микрофлоры активного ила, развивающегося в метантенке.

Влияние температуры на процесс сбраживания очень существенно. Различают процессы сбраживания при температурах 35–37 °С, 45–47 °С и 55–65 °С, Проведение сбраживания при температурах 55–65 °С считается самым перспективным. Нами были проведены процессы сбраживания во всех приведенных интервалах температур.

Процессы сбраживания происходят при всех температурах, но скорость сбраживания резко отличается. Так при проведении сбраживания при комнатной температуре (без термостатирования) продолжалось в течении 4 недель, при этом выход газа снижался с 28–30 об/об. жидкости до 5–8 об/об. жидкости. Состав газа при этом был: метана – 63%, углекислого газа – 36%. При низких температурах наблюдалась и достаточно высокое значение остаточного ХПК=2800 мгО/л.

При температуре 63–66 °С процесс очистки не проходил в течении 7 суток, что может свидетельствовать о полной гибели микрофлоры навоза.

Существенным является то, что при различных температурах очистки титр энтеробактерий и содержание гельминтов различно. Так, при температурах ниже 37 °С количество энтеробактерий даже возрас-

Таблица 1

Сбраживание навоза при различных реакционных условиях

№ цикла	Время гидролиза, час	Время брожения, час	Количество биогаза, л/л	ХПК конечное, мгО/л
10% остатка навоза				
1	25	25	28	980
2	18	21	24	965
3	15	18	25	920
4	12	15	25	925
15% остатка навоза				
1	25	25	30	945
2	16	20	25	955
3	14	16	26	990
4	12	13	26	895
20% остатка навоза				
1	25	25	29	965
2	15	18	23	860
3	13	15	24	830
4	11	13	24	845

тает в сравнении с начальными значениями, увеличивается и содержание гельминтов. Увеличение температуры до 45 °С приводит к гибели гельминтов, но в навозе еще присутствует достаточно большое количество энтеробактерий, и лишь при температуре 55 °С содержание энтеробактерий резко снижается.

Проведение реального процесса очистки сопровождается колебаниями температуры, поддерживаемой в аппарате. Снижение температуры ниже оптимального значения не приводит к необратимым процессам для хода очистки, при этом лишь снижается скорость и может увеличиться количество энтеробактерий и гельминтов. Повышение же температуры до 65–70 °С в течение 1 часа приводит к резкому снижению скорости очистки и процесс газообразования не возобновляется в течении 4 суток.

Резкое снижение температуры приводит к остановке процесса сбраживания уже через 10–15 минут после охлаждения. Повторный прогрев реактора и вывод температуры на заданный уровень приводили к возобновлению брожения, однако по мере увеличения времени охлаждения увеличивалось время, необходимое клеткам для выхода из температурного стресса. При продолжительности охлаждения 1 час, выход клеток из температурного шока составил 1,5 часа, при 5–6 часов, при 24 – 12–16 часов. Кратковременное охлаждение не привело к последующему изменению в количественных характеристиках процесса очистки.

Одним из приемов увеличения интенсивности скорости очистки является снижение концентрации загрязнений за счет разбавления навоза водой. Для проверки этого были проведены исследования по изучению скорости сбраживания разбавленных стоков. Стоки разбавляли водопроводной водой в соот-

ношениях «вода–навоз»: 10–90, 20–80, 40–60. Резкое снижение скорости очистки при разбавлении стоков водой объясняется тем, что в водопроводной воде присутствует в достаточном количестве кислород, который полностью и необратимо ингибирует процессы брожения, так как микрофлора, развивающаяся в метантенках, является строгим анаэробом и не переносит даже незначительных концентраций кислорода. При соотношении «вода – навоз» 40–60 процесс брожения не начался в течение 7 суток.

Необратимые изменения микрофлоры метантенка при контакте с кислородом воздуха подтверждены в экспериментах с принудительным аэрированием. Проведение аэрирования навоза в течение 5 мин приводило к необратимым последствиям. Скорость сбраживания снижалась до нуля и сбраживание не возобновлялось в течение 4 суток.

Главные выводы. Исследованные смеси свиного навоза и фекальных стоков показали возможность совместного сбраживания с образованием биогаза и существенным снижением загрязнений.

Оптимальной температурой процесса сбраживания можно считать 54–55 °С – скорость достаточно высока и обеспечивается полная гибель гельминтов.

Необходимо использовать либо отъемно-доливной, либо непрерывный способы организации процесса. Стоки перед направлением в метантенк не должны долго контактировать с воздухом.

Конструкция разработанного метантенка позволяет проводить процесс с высокой эффективностью.

Разработанная схема микробиологической переработки позволяет при непрерывном проведении процесса обеспечивать полную переработку отходов с получением горячей воды, электроэнергии и обеззараженного удобрения.

Литература

1. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. Москва : Акварос, 2003. 512 с.
2. Duncan M., Nigel H. The Handbook of Water and Wastewater Microbiology. London : Academic Press, 2003. 628 p.
3. Хенце М. Очистка сточных вод. Москва : Мир, 2004. 480 с.
4. Fdz-Polanco F. Spatial distribution of heterotrophs and nitrifiers in a submerged biofilter for nitrification. *Water Research*. 2000. Vol. 34. № 16. P. 4081–4089.
5. Okabe S., Hiratia K., Ozawa Y. Spatial microbial distribution of nitrifiers and heterotrophs in mixed-population biofilms. *Biotechnology and bioengineering*. 1996. Vol. 50. № 1. P. 24–35.