

Комбинированная биолого-химическая очистка сточных вод производства хлебопекарных дрожжей

С.В. КАЛЮЖНЫЙ, М.А. ГЛАДЧЕНКО

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Е.А. СТАРОСТИНА, С.С. ЩЕРБАКОВ

Московский государственный университет пищевых производств

Б. ВЕРСПРИЛЛЕ

«Биотан Системс Интернейшнл» (Делфт, Нидерланды)

Действующие заводы по производству хлебопекарных дрожжей имеются практически в каждом регионе России, и все вместе они производят около 56 млн м³ сточных вод в год [1]. Основным сырьем для производства хлебопекарных дрожжей является свекловичная меласса, поэтому образуемые сточные воды содержат высокие концентрации органических загрязнений (10–80 г ХПК/л), соединений азота (0,5–1,5 г общего азота/л) и сульфата (2–10 г/л), переменные (часто следовые) концентрации соединений фосфора, а также ряд устойчивых к биологическому разложению веществ и сильно окрашенных компонентов (меланоиды и др.) [2]. В настоящее время предприятия, вырабатывающие дрожжи, сталкиваются с немалыми проблемами по безопасному сбросу своих стоков. Сброс подобного

рода стоков в открытые водоемы приводит к заражению грунтовых вод и запрещен на большей части территории России. На сегодняшний день большинство муниципальных очистных станций требуют проведения предобработки сточных вод на предприятиях перед сбросом последних в городскую канализацию. Целью данной работы являлась разработка эффективной технологии очистки дрожжевых стоков до норм сброса, устанавливаемых водоканалами. Наиболее трудно достижимыми параметрами для обработанных дрожжевых стоков являются следующие (мг/л, исключая цветность): ХПК (химическое потребление кислорода) — 800; SO₄²⁻ — 500; общий азот — 100; N-NH₃ — 50; P-PO₄³⁻ — 3,5; порог цветности 1:128 (оптическая плотность менее 0,2 ед. при характеристической длине волны). На пер-

вом этапе лабораторных исследований был применен UASB-реактор (Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor — анаэробный реактор с восходящим потоком через слой гранулированного ила), функционирующий при 35 °С, для удаления основной части биоразлагаемого ХПК и сульфатов в результате сопутствующей биологической сульфат-редукции. На последующем этапе доочистки был использован биофильтр, работающий при ~20 °С в перемежающемся аэробно-аноксическом режиме (рабочий цикл — 1 ч), для удаления остаточного БПК и соединений азота. На заключительном этапе проводили коагуляцию биологически (анаэробно-аэробно) очищенного стока с помощью ионов Fe (III), Al и Ca для достижения норм сброса по концентрациям ХПК, фосфата и цветности.

Таблица 1

Параметры	Дата отбора				
	13.11.02	20.12.02	23.01.03	21.02.03	13.03.03
pH	5,44	5,68	5,6	4,99	4,01
ХПК _{общее} , г/л	20,79	22,33	17,93	20,25	31,14
ХПК _{взвешенных веществ} , г/л	2,72	2,72	1,02	0,95	2,93
ХПК _{коллоидное} , г/л	1,70	1,28	1,91	0,82	1,57
ХПК _{растворимое} , г/л	16,37	18,32	15,00	18,48	26,64
Восстанавливающие сахара, г ХПК/л	0,601	0,993	0,380	2,060	2,933
ЛЖК, г ХПК/л	0,659	0,389	0,363	0,353	0,404
Белок по Бредфорду, мг/л	Н.о.	356	41	39	72
Азот общий, мг/л	Н.о.	993	998	1075	1651
Азот аммонийный, мг/л	316	202	186	235	450
Азот нитратный, мг/л	Н.о.	101	45	111	182
Фосфор общий, мг/л	Н.о.	23,2	11,6	13,2	78,30
Фосфаты, мг/л	3,8	2,3	1,8	5,6	32,40
Сульфат, мг/л	682	3028	1917	1245	2267
Сумма фенольных соединений, мг/л	Н.о.	760	860	713	1167
Характеристика цвета					
Характеристическая длина волны, нм	Н.о.	580	580	580	580
Оптическая плотность при 580 нм	Н.о.	1,17	0,76	0,755	0,880
Насыщенность цвета, %	Н.о.	48,0	45,7	48,0	52,8
Яркость цвета, %	Н.о.	40,6	49,6	50,2	46,15
Анаэробный этап, где использовано	—	1	2–4	5	—
Н.о. — не определяли					

Сточные воды. На предприятиях дрожжевых производств наиболее значительным стоком по объему (~30 % от общего объема образующихся сточных вод) и степени загрязнения является отработанная культуральная жидкость (ОКЖ) после первой ступени сепарации дрожжей [1]. Именно ОКЖ с Московского дрожжевого завода была использована в наших исследованиях. Еще одной причиной использования в работе ОКЖ является то, что она более постоянна в своем составе, нежели объединенные сточные воды завода. Некоторые характеристики ОКЖ после первой ступени сепарации, отобранной с Московского дрожжевого завода с ноября 2002 г. по март 2003 г., представлены в табл. 1. Гельфильтрационный анализ необработанной ОКЖ (рисунок 1, а) показал, что вещества, ответственные за цветность в видимой области (D₅₈₀), имеют симметричное гауссовое распределение по молекулярной массе (Mr) от 0 до 30 кДа с максимумом от 6 до 8 кДа (при этом более 60 % цветности связано с веществами с Mr от 2,6 до 14 кДа). Напротив, вещества, содержащие ароматическую структуру (D₂₈₀), имеют несимметричное распределение по молекулярной массе со сдвигом максимума в низкомолекулярную область (с максимумом от 2,6 до 4,5 кДа; при этом более 82 % поглощения в ультрафиолетовой области связано с веществами с Mr

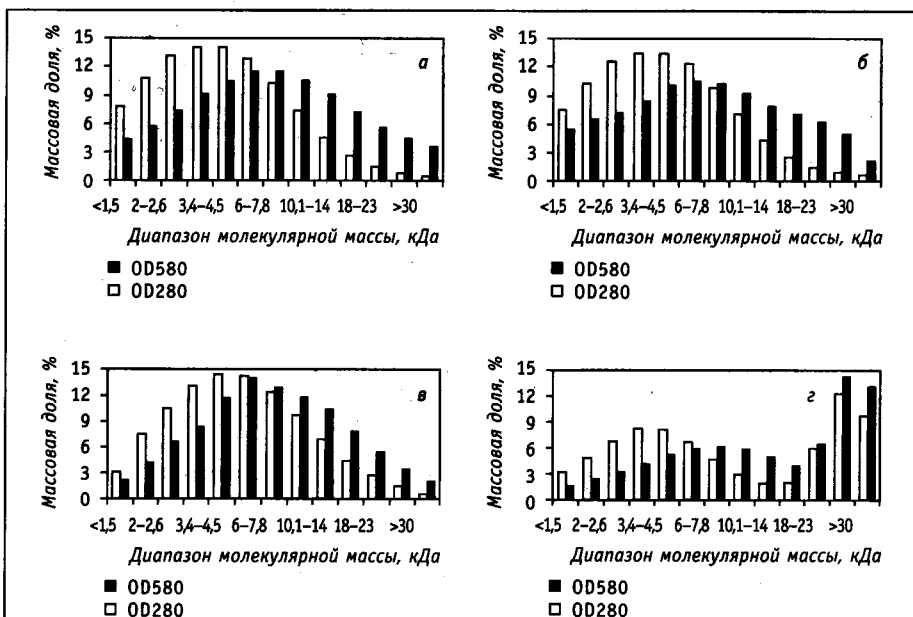


Рис. 1. Распределение по молекулярной массы соединений, вызывающих поглощение света при 580 и 280 нм в необработанной ОКЖ (а); анаэробно обработанной ОКЖ (б); анаэробно-аэробно обработанной ОКЖ (в); в конечном стоке после коагуляции (г)

менее 8 кДа). Такой характер распределения подтверждает, что за цветность ответственны не только ароматические соединения, например фенольные вещества.

Гельфильтрационный анализ. Сефадекс G-50 (Pharmacia, Sweden) уравнивали 0,1 N раствором хлорида натрия (рН 7,6), который затем применяли в качестве мобильной фазы в гельфильтрационной колонке. Для калибровки колонки использовались растворы бихромата калия (полностью проникающий в гель) и декстрана голубого (полностью не проникающий в гель). Исходя из элюционного объема V_e веществ, используемых для калибровки, нами было выведено следующее уравнение для определения M_r (V_e бихромата калия и декстрана голубого были отнесены к рабочим пределам колонки — 1500 и 30 000 Да, соответственно): $M_r = \exp(12,521 - 0,1303V_e)$.

Необработанную и обработанные ОКЖ пропускали через гельфильтрационную колонку и собирали фракции объемом 2,1 см³. В каждой фракции измеряли оптические плотности D при 580 нм (характеристическая длина волны для ОКЖ) и 280 нм (характеристическая длина волны для ароматических соединений).

UASB-реактор. Был использован лабораторный UASB реактор (прямоугольное поперечное сечение 33,64 см², высота 82 см, общий рабочий объем 2,73 л), изготовленный из прозрачного пластика и оборудованный шестью пробоотборниками по высоте реактора. Реактор, термостатируемый при 35 ± 1 °C, был инокулирован гранулированным илом [66,5 г беззольного вещества биомассы (БВБ), ацетокластическая активность 0,3 г ХПК/г БВБ/сут при 30 °C] из промышленного реактора, обра-

батывающего сточные воды на пивоваренном заводе «Эфес-Москва». Определение ацетокластической активности анаэробного ила и анаэробной биodeградельности ОКЖ проводили с помощью методик, описанных в работе [4].

Аэробно-аноксический биофильтр.

Был использован биофильтр цилиндрической формы (диаметр 5 см, высота 55 см, рабочий объем 0,7 л, загрузка — гранитный гравий с размером частиц 0,5–2 см), изготовленный из стекла и функционирующий в перемежающемся аэробно-аноксическом режиме для обработки анаэробно обработанного стока при комнатной температуре (20 ± 3 °C). Операционная схема представляла собой часовой цикл, включающий 4 фазы. В течение первой фазы осуществлялась аэрация реактора (поток воздуха — 0,8 л/мин) через внешнюю петлю биофильтра с помощью компрессора. В течение второй фазы аэрация отключалась и осуществлялся только высокоскоростной рецикл обрабатываемого стока (0,125 л/мин) для эффективного перемешивания и потребления остаточного кислорода в реакторе. На протяжении первых двух фаз происходили процессы нитрификации и доокисления органических соединений. На третьей фазе в течение 2–3 мин осуществлялась подача субстрата, сопровождаемая перемешиванием с помощью рецикла обрабатываемого стока. Четвертая фаза (7–28 мин) включала только перемешивание с помощью рецикла стока и была переменной, чтобы завершить часовой рабочий цикл программируемого многоканального таймера, контролирующего воздушодувку и насосы подачи сточной воды и рецикла стока. На протяжении последних двух фаз происходили процессы денитрификации.

В середине внешней петли биофильтра был установлен электрический сенсор («Датчик», Россия) для постоянного мониторинга растворимого кислорода. В ходе предыдущих исследований [7] в биофильтре была сформирована прикрепляющаяся активная нитри-денитрифицирующая биопленка, которую мы и использовали для обработки анаэробно обработанного стока. Избыток биомассы периодически сбрасывался путем интенсивной обратной промывки биофильтра.

Коагуляция. Коагуляцию анаэробно-аэробно обработанного стока проводили в условиях постоянного перемешивания и контроля значений pH. Коагулянты (растворы $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3$ и $CaCl_2 \cdot H_2O$) вносили в различных концентрациях и поддерживали значения pH в диапазоне от 7,2 до 7,5 путем добавления 3 M раствора гидроксида натрия.

Анализ. Отбор проб обработанного стока для анализов обычно начинался после трех смен рабочего объема реактора для того, чтобы обеспечить его работу в квазистационарных условиях. Общее и фракционированное ХПК, общий азот и фосфор анализировали спектрофотометрически, используя тест-наборы фирмы «Nach». Характеристики цветности (характеристическая длина волны, насыщенность и яркость цвета) в необработанной и обработанной ОКЖ определяли по методикам АРНА [5]. Сумму фенольных соединений, содержание белков и восстановливающих сахаров определяли с помощью методов Фолина-Чокальтеу, Бредфорда и Шомоди-Нельсона соответственно [6]. Все другие анализы выполняли по методикам, описанным ранее [7]. Все измерения для газов пересчитаны на нормальные условия (1 атм, 0 °C). Статистическая обработка полученных данных проводилась при помощи программы Microsoft Excel.

Анаэробная обработка производственных сточных вод с помощью UASB-реактора. Предварительные эксперименты показали, что необработанная ОКЖ вполне биоразлагаема в анаэробных условиях (>90 % по ХПК). Обобщенные результаты анаэробной обработки ОКЖ при мезофильных (35 °C) и квазистационарных условиях представлены в табл. 2. Из данных таблицы видно, что постепенное уменьшение времени пребывания (ВП) стока в реакторе с 4,9 до 2 сут [нагрузка по органическому веществу (НОВ) в итоге составила 10 г ХПК/л/сут] практически не повлияло на эффективность удаления ХПК, которая составляла 60–70 %. Полученные результаты согласуются с литературными данными по анаэробной очистке сточных вод дрожжевых заводов [3, 8, 9, 10, 11]. В анаэробно обработанном стоке присутствовали только следовые количества летучих жирных кислот (ЛЖК). Однако такое истощение биоразлагаемого ХПК в стоке

Таблица 2

Параметры	Этапы				
	1	2	3	4	5
ВП, сут	4,86±0,08	4,9±0,09	3,28±0,03	2,41±0,02	1,98±0,11
Период отбора проб, сут	10	10	8	6	4
НОВ, г ХПК _{общ} /л/сут	4,67±0,03	3,66±0,02	5,50±0,01	7,42±0,09	10,26±0,61
ХПК _{общ} — вход, г/л	22,33	17,93	17,93	17,93	20,25
ХПК _{общ} — выход, г/л	7,57±1,07	6,42±0,46	6,63±0,62	7,09±0,04	6,72±0,12
Удаление ХПК _{общ} , %	66,1±4,8	64,2±2,6	62,2±2,9	60,5±0,2	66,8±0,6
ХПК _{фильтров.} — вход, г/л	19,61	16,91	16,91	16,91	19,3
ХПК _{фильтров.} — выход, г/л	6,28±0,95	5,43±0,27	6,05±0,37	6,85±0,18	5,86±0,08
Удаление ХПК _{фильтров.} , %	68,0±4,8	67,9±1,6	63,5±2,1	59,5±1,1	69,7±0,4
pH — вход	5,68	5,61	5,61	5,61	4,99
pH — выход	8,16±0,11	8,23±0,13	8,17±0,09	8,14±0,04	7,95±0,10
Метан в биогазе, %	68,2±1,1	66,4±0,7	66,2±0,3	67,1±0,1	71,7±0,2
Выход метана, л/л _{реактора} /сут	0,74±0,20	0,69±0,03	1,22±0,05	1,53±0,02	1,92±0,02
N _{общ} — вход, мг/л	992,7	997,5	997,5	997,5	1074,6
N-NH ₃ — вход, мг/л	201,5	186,2	186,2	186,2	234,9
N-NH ₃ — выход, мг/л	702±25	847±30	783±12	762±76	729±30
P _{общ} — вход, мг/л	23,15	11,6	11,6	11,6	13,2
P-PO ₄ — вход, мг/л	2,3	1,8	1,8	1,8	5,6
P-PO ₄ — выход, мг/л	11,1±1,6	3,1±0,2	4,8±1,5	6,5±0,14	4,2±0,1
Фенольные вещества — вход, мг/л	760	860	860	860	713
Фенольные вещества — выход, мг/л	1063±240	820±66	960±90	896±34	891±41
SO ₄ — вход, мг/л	3028	1917	1917	1917	1245
SO ₄ — выход, мг/л	448±76	197±103	41±25	13±3	Следы
Удаление сульфата, %	85,2±2,5	89,7±5,4	97,9±1,3	99,3±0,2	~100
Сульфид в реакторе, мг S/л*	468±81	511±29	500±22	486±8	362±9
% конверсии SO ₄ в S ²⁻ *	49,4±3,8	87,2±0,7	80,0±4,2	76,6±1,2	87,1±2,2
D ₅₈₀ — вход	1,11±0,09	0,76	0,76	0,76	0,755
D ₅₈₀ — выход	0,86±0,14	Н.о.	0,735	Н.о.	Н.о.
Снижение D ₅₈₀ , %	22,4±6,4	Н.о.	3,3	Н.о.	Н.о.

*5-й пробоотборник от дна UASB-реактора (зона «sludge blanket»).

Н.о. — не определяли.

Таблица 3

Параметры	Начало эксперимента	Конец эксперимента
БВБ в реакторе, г	66,5	115,6
СВ биомассы в реакторе, г	101,6	181,2
БВБ/СВ, %	65,5	63,8
Ацетокластическая активность, г ХПК/г БВБ/сут	0,30	0,35

может создать проблемы для последующего удаления из них соединений азота. Невзирая на кислые значения pH входящей сточной воды, обработанный сток имел значения pH около 8 в результате потребления ЛЖК и минерализации соединений азота до аммония. Данные по удельному выходу метана были на уровне или немного выше ожидаемых теоретических значений, рассчитанных по удалению ХПК и учитывающих сопутствующие процессы сульфат-редукции (конверсии сульфатов в сульфид). Это объясняется присутствием в ОЖК легко биоразлагаемого вещества —

бетаина, который не определяется стандартными методами измерения ХПК [11], а при вычислении теоретического значения удельного выхода метана образование последнего из бетаина не учитывали. Концентрация фосфата возросла (исключая этап 5) в анаэробно обработанном стоке за счет минерализации фосфорных соединений. Активное развитие процесса сульфат-редукции на протяжении всего эксперимента приводило к почти полному удалению сульфата в сточной воде. В результате этого в реакторе в зоне анаэробного ила накапливались значительные количе-

ства сульфида (табл. 2), которые, впрочем, не были ингибирующими для микроорганизмов [12, 13]. Однако содержание сульфида в емкости, куда поступал обработанный сток, было значительно ниже за счет его химического и микробиологического окисления в элементарную серу (белесые осадки наблюдались на границе раздела жидкой и газовой фаз в UASB-реакторе, на его стенках и соединительных трубках, а также в приемнике стока). Такое явление, по-видимому, связано с малым объемом лабораторного UASB-реактора, и оно маловероятно при промышленной эксплуатации реактора с большим объемом. Концентрация фенольных соединений увеличивалась в процессе анаэробной обработки. Возможно, это происходило из-за гидролиза полимерных веществ, содержащих ароматические группы (белки и т. п.), которые также вступали в реакцию при определении фенольных веществ с помощью реактива Фолина-Чокальтеу. Снижение цветности на данном этапе было незначи-

Таблица 4

тельным (см. табл. 2). Как показал геле-фильтрационный анализ (рисунок 1, б), анаэробная обработка, не внесла существенных изменений в молекулярно-массовое распределение окрашенных и ароматических веществ, что свидетельствует об устойчивости последних в анаэробных условиях. Характеристика мезофильного анаэробного ила, обрабатывающего ОКЖ представлена в табл. 3. На протяжении всего эксперимента (примерно 70 дней) количество анаэробного ила в UASB-реакторе увеличилось почти вдвое, удельная ацетокластическая активность немного возросла, а соотношение БВБ к сухой массе биомассы (СМ) немного уменьшилось.

Аэробная обработка анаэробно обработанного стока в биофильтре. В разрабатываемой схеме по очистке сточных вод планировалось на первой стадии обрабатывать концентрированные стоки ОКЖ в анаэробном UASB-реакторе, затем анаэробно обработанный сток смешивать с остальными (низкоконцентрированными) стоками и обрабатывать в аэробно-аноксическом биофильтре. Чтобы смоделировать планируемый сток, для аэробного реактора анаэробно обработанный сток разбавляли в 2 раза водопроводной водой перед подачей в биофильтр. После оптимизации аэробной и аноксической фаз в биофильтре были получены следующие результаты обработки смоделированного стока (табл. 4).

Видно, что степень удаления общего ХПК и аммонийного азота составила 68 и 94 % (табл. 4, этап 1), соответственно. Однако выходящий из биофильтра сток имел повышенные концентрации нитрата (207 мг N/л, в среднем), что объясняется дефицитом ХПК в подаваемом на обработку стоке для процесса денитрификации, так как часть ХПК была не биоразлагаемой (~1,15 г/л). Для балансировки отношения ХПК/N 10–11 % последрожевой бражки добавляли к анаэробному стоку в течение этапов 2–3. В результате существенно снизилась концентрация нитрата, но слегка повысилось содержание аммонийного азота (табл. 4, этапы 2–3). Вероятно, вряд ли возможно достигнуть более низкого уровня аммония в стоке из-за присущих недостатков этой относительно простой конструкции биофильтра, где подача очищаемого стока и отбор обработанного стока осуществляются одновременно при интенсивном перемешивании. Более высокая эффективность удаления аммонийного азота может быть достигнута при разделении фаз подачи и отбора стока подобно тому, как это реализуется в реакторе типа SBBR (Sequencing Batch Biofilm reactor). В результате доочистки в течение этапов 2–3 концентрация неорганических соединений азота в обработанном стоке приблизилась к 70 мг N/л. Обработанный сток также содержал значительные концентрации органического азота (52–65 мг N/л) (возможно, небiorазлагаемого), что в сумме составило 120–140 мг N_{общ}/л, т. е. немного выше по

Параметры	Этапы		
	1	2*	3*
Температура, °C	20,4±2,0	22,6±0,7	22,4±0,8
Аэробная фаза, мин	25	35	40
Перемешивание после аэрации, мин	14	9	4
Подача стока в реактор, мин	3	3	2
Перемешивание после подачи стока, мин	18	13	14
ВП, сут	3,11±0,07	3,12±0,04	4,35±0,44
Длительность отбора проб, сут	9	13	10
НОВ, г ХПК _{общ} /л/сут	1,16±0,16	1,52±0,03	1,73±0,03
ХПК _{общ} — вход, г/л	3,59±0,48	4,7±0,05	7,9±0,04
ХПК _{общ} — выход, г/л	1,15±0,17	1,49±0,10	2,30±0,02
Удаление ХПК _{общ} , %	68,1±1,7	68,3±2,0	71,0±0,2
pH — вход	8,14±0,18	7,54±0,06	7,39±0,07
pH — выход	7,83±0,1	8,52±0,04	7,63±0,12
N _{общ} — вход, мг/л	474±10	353±3	636±11
N _{общ} — выход, мг/л	290±7	121±2	140±5
Удаление N _{общ} , %	38,8±3,5	65,7±0,8	78,0±1,0
N-NH ₃ — вход, мг/л	416±21	299±2	558±3
N-NH ₃ — выход, мг/л	25±5	61±4	64±5
Удаление N-NH ₃ , %	94,0±0,9	79,7±1,4	88,5±1,0
N-NO ₃ — выход, мг/л	207±31	8±1	12±2
N-NO ₂ — выход, мг/л	Следы	Следы	Следы
#Эффективность денитрификации, %	47,1±6,5	96,6±1,5	86,4±1,1
N _{неорг} — выход, мг/л	232±35	69±4	76±6
N _{орг} — выход, мг/л	58±4	52±1	65±1
P-PO ₄ — вход, мг/л	3,2±0,8	6,4±0,2	7,7±0,1
P-PO ₄ — выход, мг/л	3,1±1,2	1,7±0,3	4,1±0,8
Фенольные вещества — вход, мг/дм ³	456±39	333±3	869±12
Фенольные вещества — выход, мг/дм ³	222±21	105±10	322±20
Удаление фенол, в-в, %	51,1±5,6	68,4±2,9	62,9±2,1
SO ₄ — вход, мг/л	17±15	130±7	164±3
SO ₄ — выход, мг/л	246±35	285±45	453±41
Оптическая плотность — вход (λ = 580)	0,381±0,012	0,23	0,532±0,001
Оптическая плотность — выход (λ = 580)	0,325±0,005	0,21±0,01	0,41±0,01
Снижение оптической плотности (λ = 580), %	11,2±0,9	7,9±0,1	22,5±1,2

* 10 % последрожевой бражки было добавлено к анаэробным эффлюентам для того, чтобы сбалансировать отношение ХПК/N для денитрификации;

* 11 % последрожевой бражки было добавлено к анаэробным эффлюентам для того, чтобы сбалансировать отношение ХПК/N для денитрификации;

* Эффективность денитрификации рассчитывали по формуле:

$$\left(1 - \frac{[N-NO_3]_{\text{вх}} + [N-NO_2]_{\text{вх}}}{[N-NH_3]_{\text{вх}} - [N-NH_3]_{\text{вых}}} \right) \cdot 100$$

сравнению с нормами сброса в канализацию (100 мг N_{общ}/л). Остаточное содержание ХПК_{общ} в стоке (табл. 4, этапы 2–3) превышало нормы сброса в канализацию (800 мг/л). Концентрация сульфата во время обработки возросла благодаря окислению сульфидов во время аэрации, однако конечная концентрация сульфатов не превысила значений по нормам сброса в городскую канализацию (500 мг/л), что может быть также связано с предварительным осаждением элементарной серы на анаэробной стадии. Так как подобное осаждение трудно реализуемо в промышленных

условиях, то высокое содержание сульфата в стоках дрожжевых производств может вызывать затруднения в биологической обработке подобного рода стоков. Содержание фосфатов в аэробно-аноксически обработанном стоке не превышало нормы сброса в канализацию (3,5 мг P/л). Несмотря на 63%-ное удаление фенольных соединений в течение аэробно-аноксической доочистки, цветность снижалась только на 8–23 % (табл. 4, этапы 2–3). Как было установлено в результате геле-фильтрационных исследований (рисунок 1, в) аэробно-аноксическая обработка привела к сдвигу молекулярно-мас-

Таблица 5

Параметры	Коагулянты								
	Fe			Al			Ca		
Действующая концентрация иона, мг/л	0	99	196	0	195	375	0	463	1790
ХПК _{общ} , мг/л	1310	1110	800	1810	1040	800	1810	1620	1490
Фенольные вещества, мг/л	234	208	107	122	79	67	122	58	49
P-PO ₄ , мг/л	4,7	3,1	1,4	1,79	0,14	<0,1	1,79	<0,1	<0,1
N _{общ} , мг/л	120	101	82	121	90	78	121	Н.о.	61
N-NH ₃ , мг/л	34	25	16	61	60	50	61	56	50
D ₅₈₀	0,325	0,298	0,17	0,219	0,138	0,122	0,219	0,062	0,052
Доминирующая длина волны, нм	578	578	577	578	577	575	578	575	575
Объем ила, % ила*	—	Н.о.	13,7	—	90,7	92,1	—	98,8	32,2
Иловый индекс, мг/г СВ*	—	Н.о.	259	—	501	342	—	402	118
БВБ/СВ ила, %	—	Н.о.	89,6	—	51,2	54,0	—	54,6	38,9

* После 30 мин осаждения;

Н.о. — не определяли.

сового распределения окрашенных веществ в область от 4,5 до 6 кДа, а также к уменьшению содержания веществ с молекулярной массой менее 2 кДа по сравнению с необработанной ОКЖ (см. рисунок 1, а) и анаэробно обработанной (см. рисунок 1, б). Таким образом, цветность стока в основном связана не с фенольными соединениями, а с присутствием других веществ (возможно, это меланоиды [14]).

Коагуляция. Некоторые результаты по применению коагуляции для доочистки аэробно-аноксических эффлюентов приведены в табл. 5. Из таблицы видно, что все исследуемые параметры (ХПК_{общ}, N_{общ}, фосфат, аммоний и цветность) снижаются с повышением действующей концентрации коагулянта, а нормы для сброса в канализацию достигаются при концентрациях 196, 375 и 1790 мг/л для Fe, Al и Ca (исключая ХПК для последнего), соответственно. Цветность стока претерпевала сильные изменения от насыщенно-коричневого до пастельно-желтого при данных концентрациях коагулянтов. Как показал гелефильтрационный анализ (см. рисунок 1, г) коагуляция (в качестве коагулянта использовали соль трехвалентного железа) привела к значительному снижению содержания веществ с молекулярной массой менее 18 кДа (фракции, ответственные за цветность). И, напротив, к увеличению фракций с молекулярной массой более 18 кДа это объясняется образованием крупных агрегатов под воздействием ионов железа. Эти результаты превышают (по отношению к количествам добавленных коагулянтов) литературные данные для анаэробно обработанных дрожжевых стоков [15]. Вероятно, дополнительное удаление ХПК (и частично цветности) на аэробно-аноксической стадии приводит к существенной экономии количеств добавленных коагулянтов. Ил, образованный в результате коагуляции, был относительно объемистым, но имел высокое (~90 % в случае с Fe) содержание БВБ.

Выводы. Анаэробный UASB-реактор достаточно эффективен для удаления основ-

ной массы ХПК (60–70 %) из таких высококонцентрированных стоков, как ОКЖ. Аэробно-аноксический биофильтр может быть использован для удаления остающегося БПК и аммония в анаэробно обработанном стоке. Однако при нехватке ХПК для процесса денитрификации рекомендуется добавлять в сток некоторую часть необработанной ОКЖ для балансировки отношения ХПК/N. Применение коагуляции для доочистки аэробных стоков может довести их до норм сброса в канализацию (даже для цветности, вызываемой труднобиоразлагаемыми меланоидами), однако требуемые количества коагулянтов достаточно высоки.

Авторы благодарят компанию «Биотан Системе Интернейшнл» (Делфт, Нидерланды) за финансовую поддержку этих работ, а также Московский дрожжевой завод за предоставление ОКЖ для исследований.

Список сокращений

ХПК — химическое потребление кислорода; БПК — биологическое потребление кислорода; ОКЖ — отработанная культуральная жидкость после первой ступени сепарации дрожжей; Мг — молекулярная масса; БВБ — беззольное вещество биомассы; ВП — время пребывания стока в реакторе; СМ — сухая масса; НОВ — нагрузка по органическому веществу; ЛЖК — летучие жирные кислоты; Н.о. — не определяли; UASB — Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor — реактор с восходящим потоком жидкости через слой анаэробного ила; SBBR — Sequencing Batch Biofilm reactor — периодический реактор с прикрепленной биопленкой.

ЛИТЕРАТУРА

- Кошель М.И., Шматко Т.И., Каранов Ю.А., Заболотная Г.М., Гасюк С.В. Очистка сточных вод заводов, вырабатывающих хлебопекарные дрожжи. Серия 24. — М.: АгроНИИТЭИП, 1992. Вып. 3. — 28 с.
- Цыганков С.П. Биологическая очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности. — М.: Агропромиздат, 1988.
- Калужный С.В., Гладченко М.А., Старостина Е.А., Щербakov С.С., Кортхаут Д. Анаэробная обработ-

ка сточных вод в производстве хлебопекарных дрожжей//Производство спирта и ликероводочных изделий. 2003. № 3. С. 16–19.

- Hooijmans C. M., Veenstra S., Lubberding H. J. Laboratory course process parameters and microbiology//Int. course in anaerobic waste water treatment/Ed. G. Lettinga. — Delft.: Agricultural University, Wageningen (Holland), 1990. — 44 с.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995). 19th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Dawson R. M. C., Elliott D. C., Elliott W. H. and Jones K. M. (1986). Data for biochemical research. Oxford: Clarendon Press.
- Gladchenko M., Starostina E., Shcherbakov S., Versprille B., Kalyuzhnyi S. (2003). Combined biological and physico-chemical treatment of baker's yeast wastewater including removal of coloured and recalcitrant to biodegradation pollutants. Proc. IWA Intern. Conf. «ECOHazard 2003» (14–17 September 2003, Aachen, Germany), pp. 35/1–35/4.
- Van Der Merwe M. and Britz T. J. (1993). Anaerobic digestion of baker's yeast factory effluent using an anaerobic filter and a hybrid digester. Biores. Technology, 43, 169–174.
- Van Der Merwe-Botha M. and Britz T. J. (1997). Combined pre-degradation and anaerobic digestion for the treatment of a baker's yeast factory effluent. Wat. Sci. Technol., 36 (6–7), 295–301.
- Inane B., Ciner F. and Ozturk I. (1999). Color removal from fermentation industry effluents. Wat. Sci. Technol., 40 (1), 331–338.
- Radrigan P., Versprille A. I., Korthout H. P. (2002). High rate anaerobic treatment for bakery yeast wastewater in Chile. Proc. of poster presentations of the 7th Latin American Workshop and Symp. on Anaerobic Digestion (22–25 October 2002, Merida, Mexico), p. 353–356.
- Lo K. V. and Liao P. H. (1990). Anaerobic treatment of baker's yeast wastewater: I. Start-up and sodium molybdate addition. Biomass, 21, 207–218.
- Lo K. V., Chen A. and Liao P. H. (1990). Anaerobic treatment of baker's yeast wastewater: II. Sulfate removal. Biomass, 23, 25–37.
- Francisca Kalavathi D., Uma L., Subramanian G. (2001). Degradation and metabolism of the pigment-melanoidin in distillery effluent by the marine cyanobacterium Oscillatoria boryana bdu 92. Enzyme Microb. Technol. 29, 246–251.
- Mutlu S. H., Yetis U., Gurkan T., Yilmaz L. (2002). Decolorization of wastewater of baker's yeast plant by membrane processes. Water Res. 36, 609–616.