

Invenția se referă la procedeele biochimice de epurare a apelor reziduale ce conțin substanțe organice poluante și poate fi utilizată în industria prelucrătoare și cea alimentară.

Este cunoscut procedeul de epurare anaerobă a apelor reziduale conform căruia procesul de tratare a lor se efectuează pe un filtru conținând material granulat, gazul biologic degajat fiind recirculat prin apa tratată [1]. Dispozitivul pentru realizarea acestui procedeu conține un bioreactor cu umplutură din material granulat în care este amplasată o țevă, prin care circulă o parte de gaz biologic. Ca rezultat al procesului biochimic de fermentare anaerobă a impurităților organice, efectuat de microflora fixată, are loc degajarea gazului biologic conținând preponderent metan (CH₄) (55...65%), el fiind un component inflamabil, precum și cantități importante de dioxid de carbon (CO₂) (30...35% vol.) și alte componente cu conținut de sulf, preponderent de sulfură de hidrogen (H₂S) în limitele cuprinse între 0,3 și 1,0%, care reprezintă componente neinflamabile și agresive (corozive), ceea ce complică utilizarea gazului biologic.

Soluția cunoscută asigură circulația biomasei datorită efectului de aerolift al gazului biologic în interiorul țevii, însă nu permite epurarea gazului biologic și ameliorarea indicilor calitativi ai lui pentru utilizare.

Cel mai apropiat conform esenței și rezultatului obținut este procedeul de epurare anaerobă a apelor reziduale care include tratarea lor în condiții mezofile de fermentare pe microfloră fixată cu degajarea și utilizarea gazului biologic pentru asigurarea amestecării apei tratate [2]. În acest caz, gazul biologic conținând preponderent dioxid de carbon, care se degajă la prima etapă a fermentării anaerobe, se utilizează pentru circulație cu scopul amestecării și corectării pH-ului apei tratate.

Însă, acest procedeu este inefficient, întrucât nu asigură majorarea gradului de epurare anaerobă a apelor reziduale și a productivității acestui procedeu și nu ameliorează indicii calitativi ai gazului biologic pentru utilizarea acestuia.

Cel mai apropiat conform esenței și rezultatului obținut este dispozitivul pentru epurarea anaerobă a apelor reziduale, ce conține un corp cilindric în care este amplasată o umplutură volumetrică pentru atașarea microflorei, ștuțuri de admisiune și de evacuare a apelor reziduale tratate și de evacuare a gazului biologic, o țevă centrală dotată cu un sistem de amestecare și un injector pentru dispersarea gazului [3].

Însă, acest dispozitiv nu asigură epurarea completă a gazului biologic pentru utilizarea lui repetată și nu permite utilizarea totală a dioxidului de carbon ca produs intermediar al fermentării mezofile anaerobe a substratului organic al apelor reziduale.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în sporirea productivității procedeuului și a gradului de epurare anaerobă a apelor uzate, precum și în majorarea indicilor calitativi ai gazului biologic pentru utilizarea acestuia.

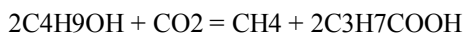
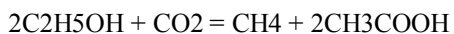
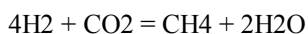
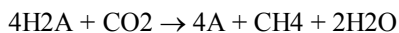
Procedeul de epurare anaerobă a apelor reziduale, conform invenției, include tratarea lor în curent continuu în condiții mezofile de fermentare metanică cu microfloră fixată, eliminarea selectivă din gazul biologic degajat a dioxidului de carbon prin interacțiunea acestuia cu mono- și/sau dietanolamină, regenerarea periodică a compușilor carbonici ai etanolaminei prin încălzirea până la 100...105°C cu recircularea dioxidului de carbon degajat prin apa tratată și cu utilizarea căldurii degajate pentru încălzirea apei reziduale până la 20...35°C.

Dispozitivul pentru realizarea procedeuului solicitat conține un corp cilindric în care este amplasată o umplutură volumetrică pentru fixarea microflorei, o țevă centrală pentru debitarea apei reziduale dotată cu un sistem de amestecare amplasat în partea inferioară a țevii, ștuțuri de evacuare a apei epurate și a gazului biologic, un ștuț pentru debitarea dioxidului de carbon, o conductă de intrare cuplată cu ajutorul unor ventile dirijate cu două adsorbere etanolaminice dotate cu schimbătoare de căldură, încălzitoare și barbotoare și cuplate prin intermediul unei conducte cu țeava centrală, adsorberele etanolaminice sunt cuplate prin ștuțuri și ventile dirijate cu ștuțul de evacuare a gazului biologic, cu un indicator al conținutului gazului biologic și cu ștuțul pentru debitarea dioxidului de carbon, încălzitoarele sunt cuplate prin ștuțuri și ventile dirijate cu o sursă de căldură, totodată fiecare din ventilele dirijate și indicatorul conținutului gazului biologic sunt cuplate printr-un amplificator de semnale cu un aparat de comandă.

Rezultatul invenției constă în sporirea gradului de epurare anaerobă a apelor reziduale și în majorarea indicilor calitativi ai gazului biologic obținut.

Acest rezultat se realizează datorită eliminării selective din componența gazului biologic și utilizării repetate a dioxidului de carbon, el constituind un produs nutritiv intermediar, utilizat incomplet, al microorganismelor anaerobe rezultate din fermentarea substratului organic și regenerând în continuare în metan în procesul activității biologice a bacteriilor metanice și sintezei substanțelor celulare ale lor. Mai mult decât atât, datorită dezvoltării intense a microflorei în condițiile mezofile ale activității biologice a ei, se asigură un grad mult mai înalt de epurare a apelor reziduale. În cadrul eliminării selective a dioxidului de carbon din componența gazului biologic are loc îmbogățirea lui cu metan ca component inflamabil principal, ceea ce ameliorează condițiile și puterea calorică de ardere a lui în cazane-recuperatoare. Simultan, căldura degajată la regenerarea adsorberilor dioxidului de carbon se utilizează pentru încălzirea apei destinate epurării și crearea condițiilor optime ale fermentării mezofile cu un indice de oxidoreducere mult mai redus al mediului nutritiv al substratului organic.

Mecanismul procesului biochimic de formare a gazului biologic, degajat ca rezultat al activității biologice a bioorganismelor metanice, este asociat cu etapa intermediară de formare și degajare a dioxidului de carbon, constituind un mediu nutritiv pentru dezvoltarea microorganismelor metanice care produc metan conform reacțiilor de tip general ce urmează:

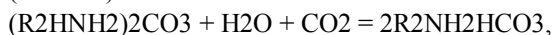
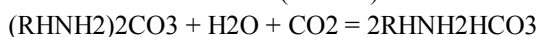


unde H₂A este orice compus pentru care organismul respectiv emite un ferment de dehidrogenază. Astfel, cu ajutorul microorganismelor anaerobe CO₂ se regenerează în metan și se consumă pentru formarea substanței celulare a bacteriilor metanice (*Mb. omelianski* și *Methanosarcina*).

Astfel, dioxidul de carbon ce intră împreună cu metanul în componența gazului biologic poate fi considerat ca produs al interacțiunii biologice incomplete a microflorei imobilizate cu componentele organice ale apelor reziduale.

Totodată, gazul biologic destinat arderii în cazangerii trebuie să conțină pe cât e posibil mai puține componente neinflamabile, din această cauză el trebuie purificat de dioxid de carbon și de componentele cu conținut de sulf.

Conform soluției revendicate gazul biologic este trecut prin adsorbierii etanolaminici, în care în urma reacțiilor conform schemelor următoare:

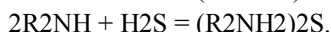
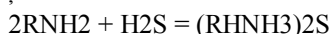


unde R este radicalul -CH₂CH₂(OH), dioxidul de carbon intră într-un cuplu cu mono- și/sau dietanolamină, formând astfel compuși carbonați și bicarbonați, iar metanul penetrează stratul de umplutură etanolaminică și în stare purificată se debitează la utilizare.

În așa mod, ca rezultat al acestor procese la etapa finală se formează săruri bicarbonate ale etanolaminelor, reacțiile chimice derulând relativ rapid, iar la temperatura de 40...50°C producându-se practic momentan.

Încălzind sărurile carbonice și bicarbonate ale etanolaminelor până la 105°C, etanolaminele regenerează rapid degajând dioxidul de carbon care este orientat în bioreactorul anaerob pentru intensificarea reacției biochimice de formare a metanului.

Concomitent cu dioxidul de carbon, cu etanolaminele poate fi legată și sulfura de hidrogen, formând o sare de asemenea fiind încălzită până la 105°C se descompune degajând sulfura de hidrogen și etanolamina inițială. Interacțiunea etanolaminelor cu sulfura de hidrogen are loc conform schemelor următoare:



Etanolaminele se referă la clasa aminoalcoolilor și constituie baze slabe, în legătură cu aceasta ele pot fi aplicate în calitate de adsorbanți ușor regenerabili ai gazelor acide (CO₂, H₂S etc.). Monoetanolamina – H₂NCH₂CH₂OH, dietanolamina – HN(CH₂CH₂OH)₂ și trietanolamina – N(CH₂CH₂OH)₃ sunt lichide higroscopice vâscoase care se amestecă foarte bine cu apa. Temperaturile lor de fierbere, corespunzător, sunt egale cu 171,1, 271 și 360°C, iar densitatea cu 1,018, 1,092 și 1,126 g/cm³. Solubilitatea la echilibru a dioxidului de carbon în monoetanolamină este de două ori mai înaltă decât în dietanolamină, în timp ce în trietanolamină ea este aproape de 40 de ori mai redusă, de aceea pentru aceste scopuri este preferabil de a utiliza mono- și dietanolaminele. Absorbția dioxidului de carbon se efectuează la temperatura până la 40...50°C în amestecul de mono- și dietanolamine, regenerarea lor se derulează ușor prin descompunerea sărurilor carbonice încălzindu-se până la temperatura de 100...105°C.

Invenția se explică prin desenele din figură, în care este reprezentată schema dispozitivului de realizare a procedurii revendicate.

Dispozitivul include corpul 1 al bioreactorului anaerob cu umplutura 2 pentru atașarea microflorei, o țevă centrală 3 pentru debitarea apelor reziduale, un ștuț 4 de evacuare a apei purificate, un ștuț 5 de evacuare a gazului biologic și un ștuț 6 pentru debitarea CO₂ cu un sistem de amestecare 7, precum și o conductă de intrare 8 cuplată cu ajutorul unor ventile dirijate VI și V4 cu adsorberi 9, 9', care sunt dotați cu schimbătoare de căldură 10, 10', încălzitoare 11, 11' și barbotoare 12, 12', 4/5 din volumul lor fiind umplute cu etanolamină 13, 13' și cuplate prin intermediul conductei 14 cu bioreactorul 1.

Adsorberii 9 și 9' conțin ștuțuri 15 și 15' cu ventile dirijate V2 și V3 pentru debitarea gazului biologic, ștuțurile 16 și 16' cu ventile V5 și V7 pentru evacuarea CH₄ la indicatorul 17 al componenței gazului biologic și pentru evacuarea lui la utilizare, precum și ștuțurile 18 și 18' cu ventile dirijate V6 și V8 pentru evacuarea CO₂ în ștuțul 6 al

bioreactorului 1. Încălzitoarele 11 și 11' conținând ventile dirijate V9 și V11, precum și V10 și V12, sunt cuplate cu o sursă de căldură 19, toate ventilele dirijate V1-V12, precum și indicatorul 17 al componentei gazului biologic sunt cuplate prin amplificatorul de semnale 20 cu aparatul de comandă 21.

Dispozitivul funcționează în modul următor.

În poziție inițială până la începutul procesului de epurare biochimică a apelor reziduale toate ventilele dirijate sunt închise. În adsorberii 9 și 9' se toarnă etanolamină până la 4/5 din volumul lor, cu ajutorul aparatului de comandă 21 se deschid ventilele V1, V9 și V11 și se debitează vapori supraîncălziți de la sursa de căldură 19, apoi prin conducta 8, schimbătorul de căldură 10 și conducta 14 se debitează apa reziduală prin țeava centrală 3 în corpul 1 al bioreactorului umplându-l. Totodată temperatura apei tratate în bioreactorul 1 atinge condițiile mezofile de fermentare ($32 \pm 2^\circ\text{C}$) și se începe procesul de fermentare metanică cu degajare de gaz biologic conținând CH₄ (55...65%), CO₂ (35...40%) și parțial H₂S (0,5...1%). Dioxidul de carbon (CO₂) poate fi considerat ca produs al transformării metanice fermentative incomplete a substanțelor organice compuse în substanțe mult mai simple. La accelerarea procesului de fermentare contribuie microflora fixată pe umplutura 2.

După umplerea bioreactorului 1 temperatura în el atinge valoarea 32°C , ventilul dirijat V1, prin intermediul aparatului de comandă 21, se închide și se deschide ventilul V3, datorită cărui fapt gazul biologic degajat începe să intre prin barbotorul 12' în adsorberul 9' umplut cu etanolamină 13', în care CO₂ cum și H₂S interacționează ușor cu mono- și/sau dietanolamina, formând compuși carbonici și bicarbonați, precum și compuși cu conținut de H₂S. Metanul (CH₄) în stare purificată prin ștuțul 16, ventilul V7 se orientează spre utilizare trecând prin indicatorul 17 care înregistrează conținutul de CH₄ și cantitatea reziduală de CO₂ din gazul biologic, indicatorul 17 fiind reglat la un conținut rezidual minim de CO₂ în amestecul gazos.

Atunci când conținutul de CO₂ în gazul purificat depășește valoarea prestabilită, indicatorul 17 cu ajutorul amplificatorului de semnale 20 lansează un semnal la aparatul de comandă 21 care dă comanda de închidere a ventilelor V1, V3, V7, V9 și V11 și deschidere a ventilelor V2, V4, V5, V8, V10 și V12, datorită cărui fapt etanolamina 13' din adsorberul 9' se încălzește până la 100...105°C, ca rezultat începe procesul desorbției în cadrul căruia compușii carbonici ai etanolaminelor se distrug rapid degajând CO₂ care prin injectorul 6 și sistemul de amestecare 7 în bioreactorul 1 se dizolvă în apa tratată și interacționează cu componentele fermentării metanice, transformându-se în CH₄. Mai mult decât atât, debitarea dioxidului de carbon gazos în bioreactor asigură majorarea suprafeței de contact a fazelor lichidă și gazoasă grație amestecării lor, ceea ce contribuie la ameliorarea procesului de fermentare anaerobă.

În această perioadă adsorberul 9, unde temperatura etanolaminei este redusă până la 20...40°C, începe să funcționeze în regimul adsorbției de CO₂ și H₂S, asigurând evacuarea metanului în stare pură până la momentul în care va avea loc un salt al CO₂ în el, depășind valoarea prestabilită înregistrată de indicatorul 17. Semnalul lansat de la el prin amplificatorul 20 la aparatul de comandă 21 generează comanda de deschidere și închidere a ventilelor dirijate corespunzătoare pentru trecerea adsorberului 9' în regimul desorbției, în care etanolamina se răcește datorită curentului de apă destinată epurării din schimbătorul de căldură 10'.

Funcționarea alternativă a adsorberilor 9 și 9' cu comutarea automată a regimurilor lor de lucru, de adsorbție și desorbție, asigură continuitatea procesului biochimic de epurare a apelor reziduale și degajarea metanului purificat pentru utilizare repetată. În acest caz, etanolamina practic nu se consumă, întrucât se asigură regenerarea ei periodică în regimurile de încălzire și răcire. Regimul de încălzire în sursa de căldură 19 poate fi asigurat prin folosirea parțială a metanului format la etapa epurării biochimice a apelor reziduale.

În calitate de indicator al componentei gazului biologic (conținutul de CO₂ și CH₄) poate fi aplicat analizatorul de gaze standard tip ПГА-1 sau ПГА-2.

Astfel, adsorberii 9 și 9', funcționând în regim alternativ, execută o serie de funcții: 1) - ca reactoare chimice de adsorbție a CO₂ cu formarea compușilor carbonici ai etanolaminelor; 2) - ca mijloc de epurare a metanului de compuși străini; 3) - ca regeneratoare de CO₂ în ciclul încălzirii etanolaminei, care se introduce repetat în bioreactor pentru ridicarea eficacității funcționării lui; 4) - ca recuperator al energiei termice pentru optimizarea regimului de temperaturi al fermentării metanice anaerobe a impurităților organice din apele reziduale.

Dioxidul de carbon regenerat, redebitat în bioreactor, prezintă un mediu nutritiv pentru activitatea biologică a microorganismelor fermentării metanice, accelerează procesul de fermentare, contribuind la creșterea randamentului procesului biochimic și la ameliorarea indicilor calitativi ai purificării apelor reziduale de impuritățile organice. Metanul degajat se menține în stare purificată, întrucât sunt separate incluziunile neinflamabile, datorită cărui fapt el are o putere calorică de ardere mult mai înaltă și poate fi folosit mult mai eficient în procesele arderii lui în calitate de sursă de căldură pentru procesele de regenerare a CO₂ și optimizare a regimurilor de epurare anaerobă a apelor reziduale conform soluției revendicate sau pentru alte scopuri, de exemplu pentru procesele sintezei chimice. În acest caz, și datorită asigurării purificării gazului biologic de compușii sulfului, care sunt otrăvuri catalitice, apar posibilități de aplicare a unor procese mult mai eficiente de ardere catalitică sau de utilizare a lui pentru sinteză chimică catalitică.

Regimul automat de comutare a adsorberilor în adsorbție-desorbție cu ajutorul ventilelor dirijate și aparatului de comandă conform indicilor analizatorului de gaze standard folosit în calitate de indicator al componenței gazului biologic face posibil de a realiza procesul epurării anaerobe a apelor reziduale într-o manieră simplă, el fiind dirijat și stabil.

Exemplu. Apa reziduală de la o întreprindere vinicolă cu valorile inițiale ale consumului chimic al oxigenului (CCO) și consumului biologic al oxigenului (CBO) egale cu 1240 mg O₂/L și 585 mg O₂/L, respectiv, a fost supusă epurării anaerobe conform condițiilor propuse. Concomitent, pentru comparare, s-a efectuat procesul de tratare a apelor reziduale conform condițiilor celei mai apropiate soluții. În calitate de bază pentru imobilizarea microflorei s-a aplicat o pânză împletită din polietilenă.

Analizele indicilor CCO și CBO se efectuau după metode standard. Productivitatea procesului se aprecia conform gradului de epurare a apelor reziduale în funcție de viteza lineară a curentului de apă purificată, iar puterea calorică de ardere a gazului biologic se aprecia în condiții comparabile conform vitezei de creștere a temperaturii în timp într-un calorimetru standard de laborator, umplut cu apă distilată în volum de 1 L, consumul de gaz biologic fiind stabil și constituind 1 dm³/min.

Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în următorul tabel.

Tabel

Indicii eficienței proceselor	Viteza lineară a curentului de apă tratată, cm/h					
	Conform invenției			Conform celei mai apropiate soluții		
Componența apei tratate, mg O ₂ /L:						
- CCO	81,5	101,0	105,0	112,0	125,8	150,5
- CBO	35,0	48,5	55,0	58,6	76,5	109,5
Componența gazului biologic, % vol.:						
- CH ₄	94	93,8	93,9	72	64	60
- CO ₂	4,8	4,8	4,7	25	31	34
- H ₂ S	0,1	0,1	0,11	0,9	1,2	1,5
- alte impurități	1,1	1,3	2,09	2,1	3,8	4,5
Puterea calorică de ardere a gazului biologic (timpul în care apa atinge temperatura de fierbere în calorimetru), min	12,3	12,5	13,2	26,8	31,5	35,0

După cum urmează din datele prezentate, productivitatea procesului de epurare anaerobă a apelor reziduale conform procedurii revendicată este mai înaltă de 1,2...1,5 ori decât a celui din cea mai apropiată soluție, iar în componența gazului biologic format intră cantitatea minim posibilă de componente neinflamabile, ceea ce determină puterea calorică de ardere mai mare de 2 ori. Mai mult ca atât, s-a stabilit suplimentar că cantitatea reziduală a dioxidului de carbon în gazul biologic pentru utilizarea lui egală cu 4,7...4,8% vol. este suficientă, întrucât aceasta nu reduce vădit puterea lui calorică de ardere. De aceea, indiferent de posibilitatea reducerii ulterioare a conținutului de CO₂ în gazul biologic conform condițiilor propuse, aceasta este inoportun, întrucât astfel se mărește ciclul de sorbție-desorbție a lui.

Astfel, indicii obținuți ai eficienței procesului de epurare a apelor reziduale și indicii mult mai ridicați ai arderii gazului biologic obținuți conform condițiilor revendicate, confirmă avantajele acestor condiții de tratare a apelor reziduale în raport cu cele cunoscute din soluția cea mai apropiată.