

УДК 628.33; 66.098:546.11

**Н.Б. Голуб, Е.А. Щурская, М.В. Троценко**

**АНАЭРОБНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД  
ПИВОВАРЕННЫХ ЗАВОДОВ С ОДНОВРЕМЕННЫМ  
ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА**

Национальный технический ун-т Украины  
"Киевский политехнический институт"  
golubnb@ukr.net

*Исследованы процессы очистки сточных вод пивоваренных заводов при последовательном использовании ферментативного и биоэлектрохимического методов. Двухступенчатая ферментация повышает скорость утилизации субстрата и продуцирования водорода. Степень очистки в первом ферментере составляет 55 – 65, во втором – 65 – 72% по ХПК. Концентрация водорода в биогазе достигает 65%. Органические кислоты, полученные в анаэробном ферментативном процессе, являются субстратом для экзоэлектрогенных микроорганизмов биоэлектрохимического топливного элемента, в котором происходит доочистка сточной воды до значений ХПК 200 – 400 мг/дм<sup>3</sup>. Сочетание ферментативного процесса получения водорода с биоэлектрохимическим позволяет увеличить его выход в два – четыре раза и достичь 7–9 моль H<sub>2</sub> на 1 моль глюкозы.*

**Ключевые слова:** анаэробный процесс, биоэлектрохимический топливный элемент, водород, сточная вода, экзоэлектрогенные микроорганизмы.

**Введение.** Восстановление природных ресурсов и их сохранение для будущих поколений является глобальной проблемой современности. Особого внимания требует очистка и сохранение водного бассейна, поскольку значительная антропогенная нагрузка на природные водоемы происходит за счет сброса в них недостаточно очищенных бытовых и промышленных сточных вод. На многих пивоваренных заводах Украины локальную очистку сточных вод не проводят, что увеличивает нагрузку на муниципальные очистные сооружения.

© Н.Б. Голуб, Е.А. Щурская, М.В. Троценко, 2014

Вследствие высоких концентраций органических веществ в сточных водах (ХПК – 3000 – 6000 мг/дм<sup>3</sup>) и требований к составу сточных вод, сбрасываемых в комплекс сооружений систем водоотведения, вопрос о строительстве на предприятиях локальных очистных сооружений и интенсификации работы существующих является достаточно актуальным. Последнее может быть обеспечено внедрением новых технологических процессов или сочетанием различных методов очистки [1].

Ограниченность энергетических ресурсов и растущая в них потребность, постоянный рост цен на нефть и газ, повышение концентрации СО<sub>2</sub> в атмосфере приводят к необходимости поиска возобновляемых энергоносителей. Единственным экологически безопасным энергоносителем является водород, который, по прогнозам специалистов, станет топливом будущего [2]. Сырьем для его получения могут быть сточные воды предприятий. Поэтому необходима разработка технологии очистки этих вод с одновременным получением водорода, поскольку при внедрении такой технологии уменьшается антропогенная нагрузка на окружающую среду и производится экологически чистый энергоноситель.

На современном пивоваренном заводе образуется от 4 до 7 дм<sup>3</sup> сточной воды на каждый 1 дм<sup>3</sup> произведенного пива. При этом наблюдаются значительные колебания количества сточных вод и резкие перепады в них концентрации загрязняющих веществ в течение года. В состав сточных вод входят: производственная (техническая) вода; растительные твердые остатки (пивная дробина, солодовый крахмал, просо, рис, зерна злаков и их обработанные и необработанные остатки); растворенные остатки растительного происхождения с углеводами, крахмалом, белком; органические кислоты; моющие средства и др. ХПК таких сточных вод колеблется в диапазоне 3000 – 6000 мг/дм<sup>3</sup>, концентрации взвешенных веществ – 200 – 600, а иногда до 2000 мг/дм<sup>3</sup>, соединений азота в органической и неорганической формах – 50 – 100 мг/дм<sup>3</sup>. рН таких вод находится в диапазоне 4,5 – 11.

Для очистки высококонцентрированных сточных вод используют физико-химические, аэробные, анаэробные и комбинированные биологические методы.

Применение анаэробных методов позволяет снижать концентрацию загрязняющих веществ на 75 – 90% (до показателей, пригодных для аэробной очистки) и одновременно получать энергоноситель – биогаз [3]. Преимуществами анаэробной ферментации перед аэробной также является незначительное образование ила (0,05 – 0,10 г биомассы

на 1 г ХПК, в 10% – образующейся при аэробной очистке). Анаэробный ил уплотняется (до 50 г/дм<sup>3</sup>) и обезвоживается эффективнее, чем аэробный, что наряду с низкой производительностью по биомассе уменьшает объем избыточного ила в 15 – 25 раз. Скорость утилизации субстрата повышается в 10 – 20 раз. Снижение концентрации субстратов в анаэробном процессе позволяет уменьшить расходы на аэрацию, объемы сооружений и эксплуатационные затраты в аэробном процессе [4, 5]. Однако сочетание анаэробных и аэробных методов при очистке указанных вод дает возможность наиболее полно использовать преимущества каждого метода, исключать их недостатки, тем самым увеличивая эффективность и производительность процесса в целом [1].

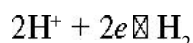
Известны следующие технологические решения по очистке сточных вод: анаэробно-аэробная (BIOMAR ASB-OSB) [3] и анаэробная системы биологической очистки (PENECO) [6]. Последняя отличается от предыдущей применением двухступенчатой анаэробной технологии для максимального продуцирования биогаза. При этом получают биогаз, состоящий на 60 – 75% из метана; доочистку воды проводят в аэробном процессе, при котором необходимы энергозатраты на аэрацию, составляющие 4 кВт·ч/кг БПК [7].

Использование метана в качестве энергоносителя приводит к образованию CO<sub>2</sub>, который, как и сам метан, относится к газам, вызывающим парниковый эффект. Одним из исходных соединений для биологического продуцирования метана является водород, поэтому при изменении технологических условий анаэробного брожения можно получать экологически чистый энергоноситель – водород. В работах [8,9] исследована возможность продуцирования водорода при использовании бытовых сточных вод и сточных вод после переработки картофеля, яблок, винограда и производства кондитерских изделий. Высокий выход водорода (0,21 моль H<sub>2</sub>/г ХПК) был получен при использовании сточных вод после переработки картофеля [9].

В работах [10,11] показана возможность получения электрической энергии при очистке сточных вод с помощью биоэлектрохимического топливного элемента (БТЭ). На аноде за счет метаболизма иммобилизованных экзоэлектрогенных микроорганизмов в анаэробных условиях происходит перенос электронов на токопроводящую подложку, в результате чего продуцируется ток в элементе и одновременно извлекаются органические соединения из сточных вод.

При использовании дополнительного напряжения в БТЭ для очистки сточных вод одновременно можно получить на катоде водород [12 – 14]. В [15, 16] показано, что при использовании органических кислот в качестве субстрата и дополнительного напряжения, составляющего 0,25 В, происходит выделение водорода.

В БТЭ напряжение открытой цепи на аноде составляет около – 0,3 В. Для получения водорода при рН 7 на катоде по реакции



необходимо создать потенциал – 0,42 В относительно нормального водородного электрода. Теоретически в БТЭ водород может быть получен созданием дополнительного напряжения 0,12 В (–0,3 В – (–0,42 В)), что эквивалентно энергии 0,26 кВт·ч/м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>. Количество электроэнергии, необходимой для электролиза воды, превышает энергию, которую получают при сжигании водорода (33,5 кВт·ч/кг Н<sub>2</sub> или 3 кВт·ч/м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>) [3]. То есть в анаэробных условиях получение водорода в БТЭ происходит при значительно меньших затратах энергии. При очистке сточных вод предприятий по переработке картофеля в БТЭ (степень удаления ХПК – 79%) получают 0,74 м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>/м<sup>3</sup> [6]. Таким образом, использование БТЭ позволит осуществлять доочистку воды после ферментации и дополнительно получать водород.

Цель данной работы – исследование очистки сточной воды пивоваренного завода при использовании ферментационных и биокаталитических процессов с одновременным получением водорода.

**Методика эксперимента.** Использовали сточную воду пивоваренного завода ПАТ "Carlsberg", г. Киев, химический состав которой следующий:

ХПК <sub>общ</sub> , мг/дм <sup>3</sup> .....	3000 – 6000
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup> .....	200–600
Азот, мг/дм <sup>3</sup> .....	50 – 100
Фосфаты, мг/дм <sup>3</sup> .....	2,0 – 10,0
Температура, °С.....	15.....35
рН.....	4,5 – 11,0
Синтетические ПАВ, мг/дм <sup>3</sup> .....	0,5 – 2,0
Хлориды, мг/дм <sup>3</sup> .....	100 – 200
Железо общее, мг/дм <sup>3</sup> .....	до 2,0

Ферментативную очистку проводили с помощью двух реакторов для деструкции сырья и получения водорода. В первый реактор объемом 1 дм<sup>3</sup> вносили 200 см<sup>3</sup> ила и 500 см<sup>3</sup> сточной воды (ХПК воды – 4000 – 5000 мг/дм<sup>3</sup>). Активный ил для деструкции сырья использовали из метантенка предприятия. Ассоциацию анаэробных микроорганизмов для получения водорода выделяли из компоста. Для инактивации метаногенных бактерий суспензию почвы (50 г почвы и 250 см<sup>3</sup> водопроводной отстоянной воды) нагревали в течение 30 мин на водяной бане (90°C). Полученный таким образом инокулят вводили во второй реактор в соотношении с водой 1 : 5. Для полной инактивации метаногенных бактерий реакторы запускали в атмосфере воздуха.

Процессы протекали в анаэробных условиях при  $35 \pm 5^\circ\text{C}$  в сухо-воздушном термостате ТС-80М (Россия) в периодическом режиме. Степень анаэробности среды исследовали по изменению окраски раствора резазурина квалификации "х.ч." (0,15 г/дм<sup>3</sup>), который добавляли в количестве 1 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>. рН раствора измеряли с помощью ионометра И-160 МИ (Россия).

Состав газа, синтезированного при микробиологической деструкции органических соединений, определяли с использованием газового хроматографа ЛХМ-8-МД (Московский опытный завод "Хроматограф", Россия) по стандартной методике [17]. Состав сточной воды изучали при помощи масс-спектрофотометра Хромас марки TSQ QUANTUM XLS ("Thermo Fisher Scientific", Германия).

В БТЭ анодное и катодное пространства были разделены протон-проводящей мембраной Nafion 117 ("Dupont Co", Delaware, США). Анод – пористая стеклоуглеродная ткань типа АУВМ "Днепр" (Украина); катод – изготовлен из углеродистого войлока, специально обработанного наноразмерным катализатором – платиной на углеродном порошке (Pt/C).

Активный ил для формирования биопленки использовали из метантенка предприятия. Биопленку экзоэлектрогенов формировали на аноде в проточном режиме подачи раствора субстрата (ХПК – 1000 мг/дм<sup>3</sup>) при дополнительном напряжении на электродах 0,3 В в течение 10 сут. При перемешивании среды в анаэробных реакторах использовали мешалки ММ-5 (СССР).

Отбор проб для определения ХПК проводили каждый час. Активный ил удаляли с помощью центрифугирования при 2000 об/мин (центрифуга ЦЛК-1, Украина). Значение ХПК измеряли по стандартной методике [18].

**Результаты и их обсуждение.** Для развития анаэробных микроорганизмов оптимальным соотношением концентраций органического вещества, азота и фосфора является БПК : [N] : [P] = 100 : 5 : 1 [5]. Сточные воды пивоваренного завода полностью соответствуют таким требованиям и нет необходимости в введении дополнительных питательных элементов. Для интенсификации процесса очистки воды и образования водорода в зону реактора добавляли пивную дробину (влажность 80%) в количестве 1 г/дм<sup>3</sup>, которая являлась адсорбционным центром для создания гранул активного ила.

Поскольку разложение высокомолекулярных веществ и твердых остатков, содержащихся в сточной воде пивоваренного завода, более интенсивно происходило при рН 4 – 6, а продуцирование водорода – при рН 7 ± 0,5, то анаэробную ферментативную очистку сточной воды проводили в две стадии. Использование двухступенчатой биологической очистки на каждой стадии способствовало развитию специфического биоценоза за счет автоселекции наиболее приспособленных к данным условиям микроорганизмов, что позволило повысить скорость биоразложения веществ и интенсифицировать очистку сточных вод. рН первого ферментера поддерживали образованием органических кислот за счет деструкции органических веществ микроорганизмами. При начальном значении рН сточной воды > 6 для его снижения проводили барботирование среды СО<sub>2</sub>, который получали в результате спиртового брожения сахара.

На рис. 1 показана зависимость изменения ХПК от продолжительности нахождения воды после предварительной адаптации активного ила в первом (кривая 1) и втором (кривая 2) реакторах в течение соответственно двух и трех суток.

На первой стадии процесса ферментации происходит разложение нерастворимых органических соединений на более простые растворимые с участием ассоциации гетеротрофных микроорганизмов родов *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* и *Clostridium*. При этом образуются аминокислоты, органические кислоты, глюкоза, спирты и др. Резкое снижение ХПК (до 40%) в первые два часа пребывания сточной воды в реакторе объясняется биосорбцией загрязняющих веществ на поверхности гранул при участии полисахаридного геля активного ила. Гидролиз высокомолекулярных соединений происходит за счет экзоферментов.



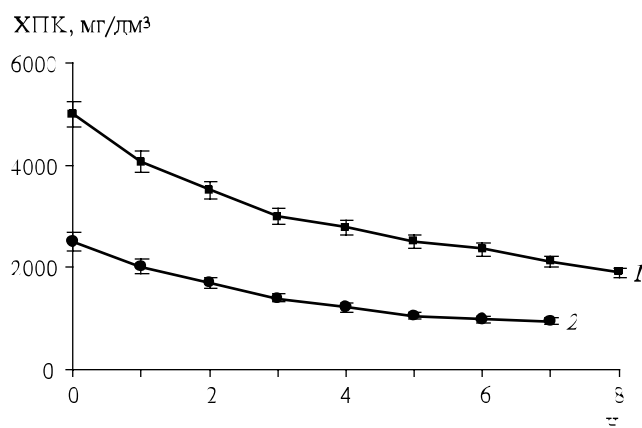
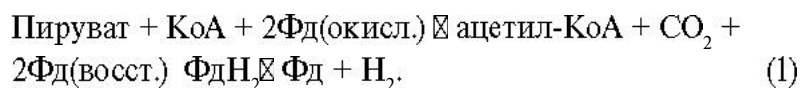


Рис. 1. Зависимость изменения ХПК от продолжительности нахождения сточной воды в первом (1) и втором (2) реакторах.

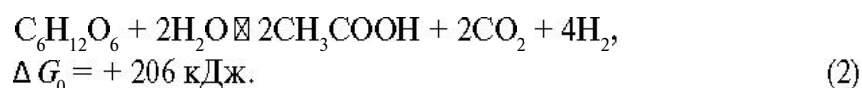
Последующий процесс диффузии продуктов разложения сквозь полупроницаемые мембраны клеток и их окисление эндоферментами до органических кислот, таких, как уксусная, пропионовая, масляная и другие короткоцепочечные жирные кислоты, спирты,  $\text{CO}_2$ , имеет линейную зависимость от продолжительности нахождения воды в реакторе и длится от 2 до 6 ч. Как видно из рис.1, кривая 1, за 8 ч показатель ХПК уменьшается на 55 – 65%.

За счет низких значений рН (4 – 5) в первом реакторе происходит гибель метанообразующих микроорганизмов, что положительно влияет на процесс образования водорода.

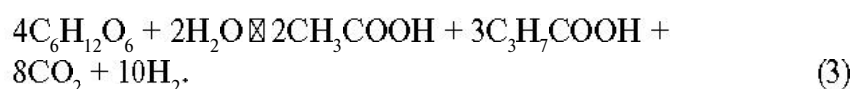
Перед введением воды во второй реактор необходимо нейтрализовать синтезированные кислоты щелочью, поскольку образование водорода происходит при рН  $7 \pm 0,5$ . При ферментативных процессах в этом реакторе образуются преимущественно уксусная кислота и водород. Большую часть биологического водорода при катаболизме различных субстратов можно получить в результате анаэробного метаболизме пирувата по реакции



Максимальный выход водорода во время брожения наблюдается при образовании ацетата из глюкозы:



В случае протекания других типов брожения выход водорода снижается. При использовании смешанных культур реакцию синтеза водорода в анаэробном процессе можно представить следующим образом:



Образующийся водород постоянно отводится из зоны реактора, поскольку при повышении его парциального давления меняется метаболизм микроорганизмов-продуцентов водорода в сторону образования этанола, лактата, формиата, пропионовой и масляной кислот [19]. Образование водорода происходит в результате жизнедеятельности преимущественно микроорганизмов родов *Clostridium* – *Clostridium butyricum*, *Clostridium acetobutyricum*, *Clostridium beijerinckii* и др.; *Enterobacteriaceae* – *Escherichia*, *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Proteus*, *Enterobacter* и др.; *Bacillus* [21].

Изменение зависимости ХПК от времени во втором ферментере показано на рис.1, кривая 1. В течение 4 – 6 ч ХПК снижается на 56 – 68% по отношению к значению ХПК сточной воды на выходе из первого реактора. Метаболизм водородпродуцирующих бактерий протекает быстрее, чем метаногенных, что уменьшает продолжительность пребывания сточной воды в реакторе при достижении максимальных скоростей очистки и выхода водорода. ХПК на выходе составляет 600 – 800 мг/дм<sup>3</sup> после нахождения воды в реакторе в течение 6 ч. За счет использования гранулированного активного ила в первом биореакторе концентрация биомассы микроорганизмов по сухому веществу достигает 8 – 10, во втором – 6 – 7 г/дм<sup>3</sup>, зольность биомассы в обоих биореакторах составляет 30%. Удельную скорость окисления органических веществ определяют в мг ХПК на 1 г беззольного вещества биомассы за один час. Удельная скорость окисления в первом биореакторе составляет 28 – 31, во втором – 18 – 21 мг ХПК/(г·ч). Степень очистки по ХПК в первом биореакторе – 55 – 65, во втором – 65 – 72% (таблица). Высокая интенсивность очистки воды в анаэробных реакторах достигается благодаря использованию гранулированного активного ила.



*Показатели очистки сточной воды пивоваренного завода при использовании ферментативного и биоэлектрохимического методов*

Показатели	Первый реактор	Второй реактор	БТЭ
	на входе		
Продолжительность пребывания воды в реакторе, ч	8	6	4
pH	4,5 – 5,5	7 ± 0,5	7 ± 0,5
XПК, мг/дм <sup>3</sup> на входе	4200 – 5000	1470 – 2250	420 – 790
Степень очистки воды по XПК, %	55 – 65	65 – 72	45 – 55
Выход водорода, г/г XПК	–	0,012	0,1
Нагрузка по органическому веществу, мг XПК/(г·ч)	28 – 31	18 – 21	–
Концентрация биомассы, г/дм <sup>3</sup>	8 – 10	6 – 7	–
Зольность ила, %	30	30	–

На рис. 2 показана зависимость продуцирования водорода от продолжительности нахождения воды в реакторе. Снижение выхода водорода после четырех часов пребывания сточной воды в реакторе объясняется снижением концентрации питательных веществ и, соответственно, изменением метаболических путей превращения органических соединений. По данным хроматографического анализа концентрация водорода в газовой смеси составляет 55 – 65%. При этом можно получить до 0,22 дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub> на 1 дм<sup>3</sup> сточной воды.

При помощи масс-спектрофотометрии был установлен состав сточной воды после ферментации. В результате протекания метаболических процессов образуются: 45 – 56% уксусной кислоты, 5 – 10% этанола, 15 – 25% бутановой (масляной), 3 – 5% пропионовой, 1 – 3% молочной кислот и др.

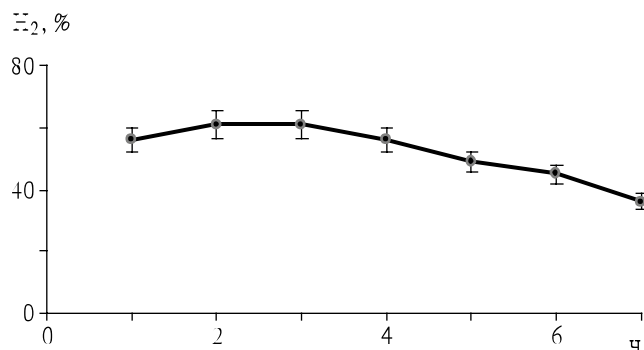


Рис. 2. Продуцирование водорода в зависимости от продолжительности нахождения воды в реакторе.

Доочистку сточной воды и одновременное получение водорода проводили при использовании БТЭ, для работы которого органические кислоты служили субстратом.

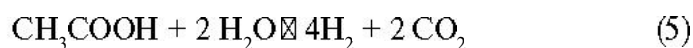
В [20] показано, что максимальная кулоновская эффективность катодной рекомбинации водорода возможна при условии наложения дополнительного напряжения, составляющего 0,6 В. При этой величине проводили доочистку сточных вод пивоваренного завода. Одновременно на катоде образовывался водород. Дополнительное напряжение также способствовало гибели метанообразующих микроорганизмов.

Общее теоретическое количество водорода  $v$ , которое может быть выделено на основе удаленного ХПК, рассчитаем следующим образом:

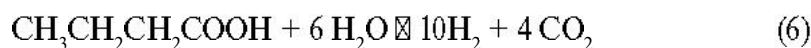
$$v = \frac{b_{H_2/S} \cdot V_L \cdot \Delta \text{ХПК}}{M_S}, \quad (4)$$

где  $b_{H_2/S} = 5,7$  моль на 1 моль субстрата – максимально возможный стехиометрический выход водорода для состава сточной воды после второго ферментера;  $\Delta \text{ХПК}$  – разность значений ХПК в начале и конце процесса, г ХПК/дм<sup>3</sup>;  $M_S$  – молекулярная масса субстрата (68 г/моль);  $V_L$  – объем жидкости в анодном пространстве.

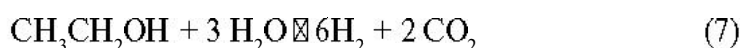
При получении водорода с использованием уксусной кислоты



выход водорода составляет 4 моль на 1 моль субстрата, с использованием масляной кислоты



выход водорода – 10 моль на 1 моль субстрата, а с использованием этанола



выход водорода – 6 моль на 1 моль субстрата.

При использовании сточной воды после второго реактора и снижении ХПК на 400 – 500 мг/дм<sup>3</sup> в один час (рис.3) можно получить 0,02 моль или 0,448 дм<sup>3</sup> водорода.

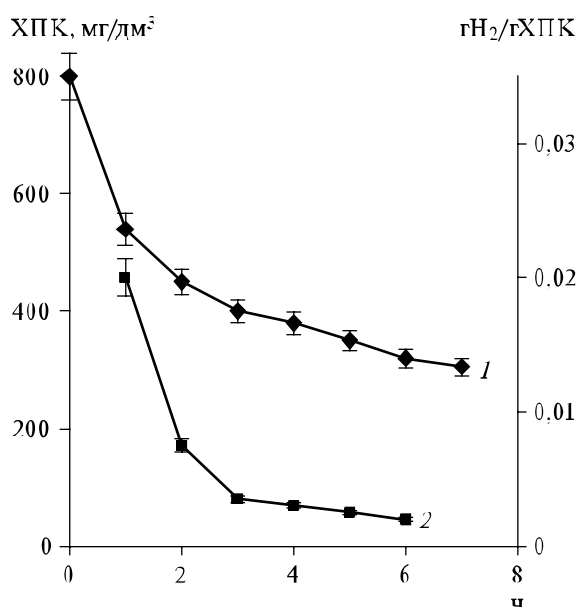


Рис. 3. Зависимость степени очистки воды (1) и выхода водорода (2) от продолжительности нахождения субстрата в анодной камере.

Уменьшение количества водорода со временем происходит за счет уменьшения количества субстрата и снижения его доступа к микроорганизмам, которые содержатся в пленке. При выборе условий процесса необходимо учитывать равновесие между количеством выделенного водорода и качеством очистки сточной воды, поскольку при умень-

шении количества субстрата снижается мощность БТЭ. Присутствие субстрата в реакторе в течение четырех часов приводит к утилизации первого на 45 – 55%.

Таким образом, использование анаэробной ферментативной очистки в сочетании с БТЭ позволяет очищать сточные воды пивоваренного завода на 90 – 95% (см. таблицу) с одновременным получением экологически чистого энергоносителя – водорода. Расход электроэнергии в БТЭ составляет 1,3 кВт·ч/кг ХПК при интенсивности очистки 400 мг/дм<sup>3</sup> ХПК в один час. Получение водорода с использованием БТЭ происходит при значительно меньшем напряжении между электродами (0,6 В) по сравнению с традиционной электрохимической технологией получения водорода на платиновом электроде. Сочетание ферментативных процессов с биоэлектрохимическим дает возможность повысить выход водорода до 7 – 9 моль на 1 моль глюкозы.

**Выводы.** Использование двух ферментеров при анаэробной очистке сточных вод пивоваренных заводов позволяет повысить выход водорода за счет создания разных условий, что повышает эффективность биологических процессов, влияет на степень разложения органических соединений, темпы роста микроорганизмов и их метаболизм. В первом ферментере происходят деструкция высокополимерных соединений и кислотообразование (рН 4 – 6), во втором – образование ацетата и водорода (рН 7 ± 0,5). При этом повышаются скорость утилизации субстрата и продуцирования водорода, а также степень извлечения загрязняющих веществ; концентрация водорода в биогазе возрастает до 65%.

Органические кислоты, полученные при метаболизме организмов второго ферментера, являются субстратом для экзогенных микроорганизмов БТЭ. В последнем происходит доочистка сточной воды пивоваренных заводов до показателей ХПК 200 – 400 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует требованиям по сбросу производственных сточных вод в комплекс сооружений систем водоотведения (500 мгО/дм<sup>3</sup>). Одновременно с очисткой сточных вод в анодном пространстве происходит синтез водорода на катоде. При этом энергозатраты, составляющие 1,3 кВт·ч/м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub> в БТЭ за счет дополнительного напряжения (0,6 В), подаваемого на электроды, значительно ниже затрат (4 – 5 кВт·ч/м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>) при современном электрохимическом производстве водорода.

Сочетание процесса ферментации с биоэлектрохимическим для получения водорода позволяет увеличить его продуцирование в два – четыре раза и достичь 7 – 9 моль Н<sub>2</sub> на 1 моль глюкозы.

**Резюме.** Досліджено очищення стічних вод пивзаводів при поєднанні ферментативного та біоелектрохімічного процесів. Двоступенева ферментація збільшує швидкість утилізації субстрату та продукування водню, ступінь очищення у першому ферментері 55 – 65, у другому – 65 – 72% за ХСК. Концентрація водню у біогазі досягає 65%. Органічні кислоти, що одержані у анаеробному ферментативному процесі, є субстратом для екзогенних мікроорганізмів біоелектрохімічного паливного елемента, в якому відбувається доочищення стічної води до значень ХСК 200 – 400 мг/дм<sup>3</sup>. Поєднання ферментаційного процесу одержання водню з біоелектрохімічним при очищенні стічної води пивзаводів дає змогу збільшити його продукування у 2 – 4 рази і досягти 7 – 9 моль Н<sub>2</sub> на 1 моль глюкози.

*N.B. Golub, K.O. Shchurska, M.B. Trotsenko*

## **ANAEROBIC BREWERY WASTEWATER TREATMENT WITH SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION**

### Summary

Breweries wastewater treatment in fermentative and bioelectrochemical combination processes was studied. Two-step fermentation increased the rate of substrate utilization and hydrogen production, the degree of treatment in the first fermenter was 55 – 65% of COD, the second was 65 – 72% of COD. The hydrogen concentration in the biogas reached 65%. Organic acids produced in anaerobic enzymatic process were the substrate for exoelectrogenic microorganisms in bioelectrochemical fuel cell, where the additional wastewater treatment to COD 200 – 400 mg/dm<sup>3</sup> took place.

### Список использованной литературы

- [1] *Благодарная Г.И., Шевченко А.А., Лунин С.В.* // Науч.-техн. сб. "Коммунальное хозяйство городов". – 2010. – № 93. – С.176 –182.
- [2] *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В.* // Рос. хим. журн. – 2006. – L, №6. – С. 1 – 13.
- [3] *Нестеренко Е.В., Шеренков И.А.* // Наук. вісн. буд-ва. – 2009. – 54. – С.319 – 323.
- [4] *Саблій Л.А., Гвоздяк П.І., Бляшина М.В.* /Там же. – 2012. – 67. – С. 320 – 328.

- [5] Колесников В.И., Вильсон Е.В. Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях. – Ростов-на-Дону: Изд-во "Юг", 2005. – 212 с.
- [6] Саблій Л.А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод. – Рівне: НУВГП, 2013. – 292 с.
- [7] Березин С.Е. // Водоснабж. и сан. техника. – 2012. – № 3. – С.55–58.
- [8] Igi Karapinar Kapdan, Fikret Kargi. // Enzyme and Microbiol. Technol. – 2006. – 38. – P.569–582.
- [9] Van Ginkel S.V., Oh S.E., Logan B.E. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2005. – 30. – P.1535–1542.
- [10] Feng Y., Wang X., Logan B.E., Lee H. // Appl. Microbiol. and Biotechnol. – 2008. – N 78. – P.873–880.
- [11] Kim B.H., Park H.S., Kim H.J., Kim G.T., Chang I.S., Lee J., Phung N.T. // Ibid. – 2004. – N 63. – P.672–681.
- [12] Kiely P.D., Cusick R., Call D.F., Selembo P.A., Regan J.M., Logan B.E. // Biores. Technol. – 2011. – N 102. – P.388–394.
- [13] Wagner R.C., Regan J.M., Oh S.E., Zuo Y., Logan B.E. // Water Res. – 2009. – 43, N5. – P.1480–1488.
- [14] Cusick R.D., Bryan B., Parker D.S., Merrill M., Mehanna M., Kiely P.D., Liu G., Logan B.E. // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2011. – 89, N 6. – P.2053–2063.
- [15] Liu H., Grot S., Logan B.E. // Environ Sci. and Technol. – 2005. – 39, N 11. – P.4317–4320.
- [16] Van Ginkel S.V., Logan B.E. // Ibid. – 2005. – 39, N 23. – P. 9351 – 9356.
- [17] Хроматограф лабораторный ЛХМ-8МД: техническое описание, инструкция по эксплуатации / Опытный завод "Хроматограф". – М., 1992. – 50 с.
- [18] КНД 211.1.4.020-95. Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в природних і стічних водах. – К., 1995.
- [19] Голуб Н.Б., Шурська К.О., Троценко М.В. // Новини енергетики. – 2013. – № 2. – С. 24 – 33.
- [20] Шурська К.О., Зубченко Л.С., Кузьмінський Є.В. Д //Наук. вісті НТУУ "КПІ". – 2012. – № 3. – С.88–92.
- [21] Кондратьева Е.Н., Гоготов И.Н. Молекулярный водород в метаболизме микроорганизмов. – М.: Наука, 1981. – 340 с.

Поступила в редакцию 05.02.2013 г.