

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК АЗОТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІММОБІЛІЗОВАНИХ МІКРООРГАНІЗМІВ

В.С. Жукова, Л.А. Саблій

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ
e-mail: larisasabliy@mail.ru

Запропоновано і досліджено анаеробно-аеробну технологію очищення стічних вод від сполук азоту, яка передбачає застосування іммобілізованих на капроновому волокнистому носії мікроорганізмів і забезпечує високі ефекти очищення за амонійним азотом - 96-98,6%, концентрації нітратів і нітритів в очищеній воді - у відповідності до норм скиду у природні водойми. В результаті очищення стічних вод утворюється мала кількість осаду – 0,2-0,4 г/(м³·доб) з високою мінеральною часткою – 38-48%.

Ключові слова: стічні води, сполуки азоту, іммобілізовані мікроорганізми.

Вступ

Основною причиною забруднення водних басейнів є скид неочищених та недостатньо очищених міських і виробничих стічних вод. У водні об'єкти України потрапляє 34-46% стічних вод, якість яких не відповідає нормам.

За останні 20-30 років частка надходження у водойми сполук азоту у складі стічних вод збільшилася, у ряді водойм на території України зафіксовано перевищення норм скиду азоту амонійного – у 2-15 разів, нітратів - у 7-20 разів [1]. Це пов'язано із зменшенням водоспоживання, зміною хімічного складу та нерівномірністю надходження стічних вод на очисні споруди за витратою і концентраціями забруднень. Підвищення концентрації сполук азоту в стічних водах призвело до погіршення якості поверхневих водойм, які є основним джерелом господарсько-питного водопостачання для переважної більшості українців. Наслідком такого забруднення є евтрофікація, яка обумовлюється наявністю надмірної кількості біогенних елементів у поверхневих шарах води, гіпертрофованим розвитком водоростей («цвітіння»), зниження вмісту розчиненого у воді кисню, забруднення прилеглих ґрунтових вод. Аміак, амонійні сполуки, нітрити, а особливо нітрати створюють несприятливі умови не тільки для гідробіонтів, а й здійснюють негативний вплив на здоров'я людини.

В галузі біологічного очищення стічних вод великий внесок зробили такі вчені, як: Н.А. Базякіна, С.В. Яковлев, Н.А. Залетова, А.А. Бондарев, В.Н. Швецов, І.В. Скірдов, Ц.І. Роговская, В.А. Вавілін, Т.А. Карюхіна, Ю.А. Феофанов, Є.С. Разумовський, П.І. Гвоздяк, М.І. Куліков, І.М. Таварткіладзе, М. Henze, P. Hartemooß, W. Guijer, W. Abma та ін.

Переважає більшість існуючих в Україні очисних споруд біологічного очищення стічних вод не може сьогодні забезпечити необхідну якість очищеної води за сполуками азоту, адже проектами, за якими вони збудовані здебільшого в 70-80рр., передбачалось видалення органічних сполук за БСК до норм скиду у природні водойми, тоді як вміст сполук азоту до уваги не брали. Проте в даний час ситуація змінилась: в міських стічних водах міститься до 50 мг/дм³ амонійного азоту, азотвмісні органічні речовини та продукти їх деструкції і не зважати на це вже не можна.

Сучасні технології біологічного очищення, які вже використовуються на очисних спорудах в ряді країн Європи (UCT, MUCT, JHB та ін.) та які розробляються (Aparthox, CANON, OLAND, SHARON), дозволяють ефективно (87-98%) видалити сполуки азоту, але характеризуються високими енерго- та матеріаловитратами, труднощами при експлуатації споруд і обладнання [2-5].

Як показує практика застосування анаеробно-аеробних технологій біологічного очищення стічних вод, однією з основних перешкод в їх широкому використанні є низька

концентрація біомаси у спорудах, значні витрати електроенергії на рециркуляцію активного мулу. Цю проблему дозволяє вирішити використання волокнистих носіїв для іммобілізації мікроорганізмів [6, 7].

Метою досліджень є підвищення ступеня очищення стічних вод від сполук азоту шляхом використання іммобілізованих мікроорганізмів у проточній системі біореакторів з чергуванням різних кисневих умов і розробка такої біотехнології, яка забезпечить мінімальні енерговитрати, найменшу кількість відходів, високу ефективність видалення сполук азоту та якість очищеної води відповідно до діючих нормативів.

Матеріали та методи досліджень

Запропоновану технологію розроблено на кафедрі екобіотехнології та біоенергетики, досліджено на лабораторній установці та реалізовано на очисних спорудах солодового заводу. За технологією очищення стічних вод здійснюють в біореакторах з різними кисневими умовами: анаеробними та аеробними, за прямою схемою руху води та з влаштуванням волокнистих носіїв «ВІЯ» для іммобілізації мікроорганізмів.

В лабораторних умовах було використано модельний розчин із початковою концентрацією амонійного азоту 5-15 мг/дм³, значенням ХСК в межах 600-1400 мг/дм³, який імітував стічні води солодового заводу. Встановлено, що після проходження анаеробної стадії (1,2 біореактор) концентрація амонійного азоту в стічних водах, які далі надходять на аеробну стадію (3-5 біореактори) зростає в 2-3 рази, а концентрація органічних забруднень за ХСК зменшується на 80-90%. Отже, на початку аеробної стадії технології концентрація амонійного азоту становила вже 10-30 мг/дм³. Дослідження процесів видалення зі стічних вод амонійного азоту проведено для стадій з аеробними умовами, в яких і відбуваються основні перетворення сполук азоту: амонійного, нітритів, нітратів (рис. 1).

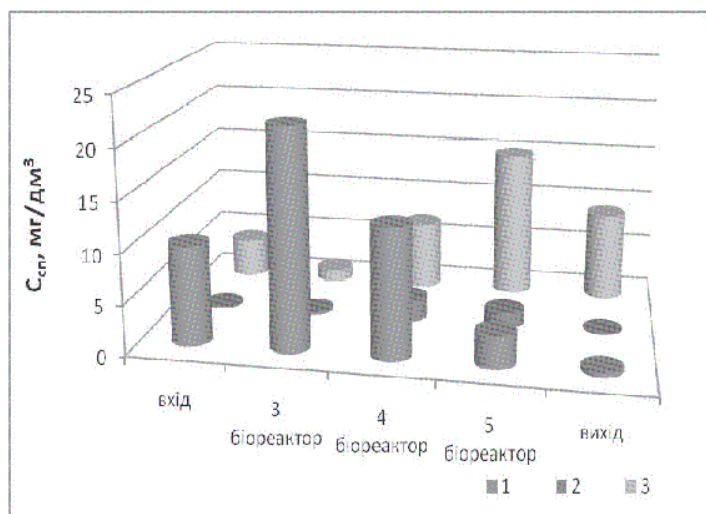


Рис. 1. Зміна концентрацій сполук азоту ($C_{сп}$) в процесі очищення стічних вод в аеробних біореакторах 3-5: 1 - NH_4^+ ; 2 - NO_2^- ; 3 - NO_3^- .

Перша стадія аеробного процесу характеризується такими показниками: найвищою концентрацією амонійного азоту; присутністю органічних речовин (10-15% від початкової концентрації ХСК, яка залежить від вхідної концентрації, тривалості анаеробного процесу); низькою концентрацією нітритів та нітратів; концентрацією розчиненого кисню, який йде на окиснення сполук азоту, нижчою, ніж в наступних аеробних стадіях, адже кисень насамперед використовують гетеротрофи для окиснення органічних речовин; рН становить 6-6,8, температура - на 5-7% вища за початкову. Зниження концентрації амонійного азоту становить 30-45% відносно величини на вході в аеробні біореактори.

Друга аеробна стадія характеризується малою концентрацією органічних речовин; концентрацією кисню, який йде на нітрифікацію та дорівнює кількості кисню, що поступає з повітрям через систему аерації; концентрацією нітриту, більшою на 5-8%, нітрату - на 33-38%; величиною показника рН 6,8-7,1 та незмінною температурою. Зниження концентрації амонійного азоту становить 35-45%.

Третя аеробна стадія характеризується схожими до другої стадії величинами параметрів, але відрізняється процесами. Концентрація нітритів знижується на 80-99%. Величина показника рН становить 7,1-8,2. Ступінь зниження концентрації нітратів становить 20-40%, амонійного азоту - 10-21%.

Концентрація сполук азоту в очищеній стічній воді задовольняє не тільки вітчизняні вимоги, але і вимоги країн Європи, де контролюють концентрацію загального азоту в очищеній стічній воді, яка має бути не більше 10 мг/дм³.

Завдяки використанню капронових волокнистих носіїв «ВІЯ» з іммобілізованими мікроорганізмами в усіх біореакторах досягається висока окисна потужність за амонійним азотом, що дозволяє зменшити їх розміри в 3-5 разів порівняно з класичними аеротенками (рис. 2). Максимальна окисна потужність при високому навантаженні за амонійним азотом становить 100-110 г/(м³·доб) в порівнянні з окисною потужністю за амонійним азотом для аеротенка 20-50 г/(м³·доб).

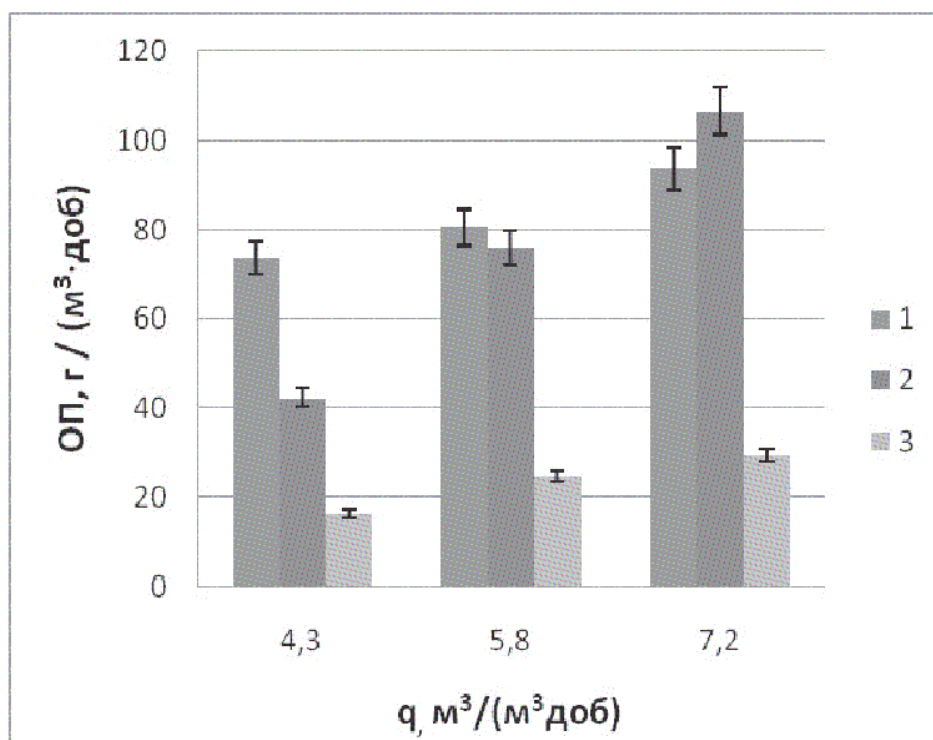


Рис. 2. Залежність окисної потужності (ОП) за амонійним азотом від гідравлічного навантаження (q) на аеробні біореактори (за рухом води) при початковій концентрації амонійного азоту $C_{\text{поч}} = 14 \text{ мг/дм}^3$: 1 - біореактор 3; 2 - біореактор 4; 3 - біореактор 5.

Результати досліджень

В результаті мікроскопіювання проб біологічної плівки та вільноплаваючого мулу встановлено, що на першій аеробній стадії серед найпростіших спостерігали, в основному, інфузорій і представників саркодових - *Arcella*. У наступному біореакторі збільшилась чисельність коловерток, що свідчить про проходження обох стадій нітрифікації. Наявність малоцетинкових черв'яків свідчить про високу мінералізацію біомаси та утворення трофічного

ланцюга гідробіонтів. На останній стадії аеробного процесу активну участь в очищенні стічних вод та переробці біомаси приймають коловертки, малоцетинкові черви та декілька рядів інфузорій.

Визначено раціональні значення гідравлічного навантаження на біореактори – 5,5-5,8 м³/(м³·доб) на кожній стадії аеробного процесу (рис. 3), у порівнянні із біофільтрами – 1-2 м³/(м³·доб). Величина ефекту очищення від амонійного азоту при таких гідравлічних навантаженнях становить близько 96-98,6% (рис. 4).

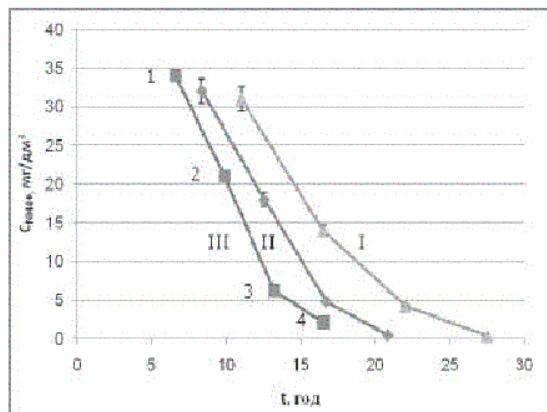


Рис. 3. Залежність концентрації амонійного азоту (\tilde{N}_{NH_4}) від тривалості очищення (t) при гідравлічних навантаженнях, м³/(м³·доб): I - 4,3; II - 5,8; III - 7,2. Точки на графіках: 1, 2, 3 – на вході, відповідно, у 3-5 аеробні біореактори; 4 – в збірнику очищеної води.

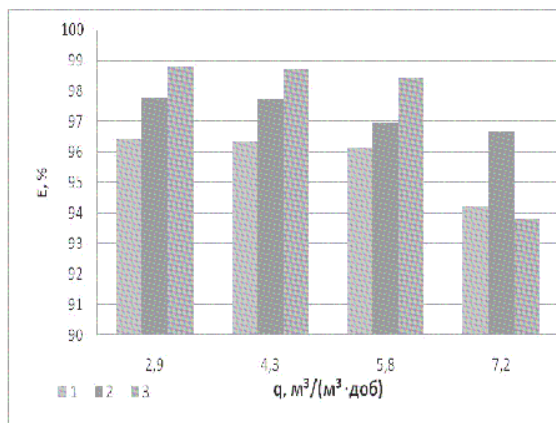


Рис. 4. Ефективність (E) видалення амонійного азоту на аеробній стадії при концентраціях амонійного азоту на початку аеробної стадії: 1 – 11 мг/дм³; 2 – 22 мг/дм³; 3 – 32 мг/дм³.

Обчислено константи $V_{max} = 0,95$ і $k_s = 0,07$ рівняння швидкості окиснення амонійного азоту в аеробних умовах на завершальній стадії очищення. На кожному ступені аеробного процесу було проведено розрахунки з визначенням лімітуючого фактору, які показали, що перші два ступеня працюють при обмеженому доступі кисню у біоплівку, а третій ступінь – при обмеженні доступу амонійного азоту вглиб біоплівки. Це свідчить про те, що на перших двох стадіях у глибині біоплівки, де обмежений доступ кисню, відбуваються аноксидні та аеробні процеси за умови достатньої кількості нітратів, органічних речовин (денітрифікація) або нітритів (анамокс). Рівняння масового балансу при обмеженому доступі кисню (1) або амонійного азоту (2):

$$C_2 = C_1 - \frac{A \cdot \left(\frac{k_1^{1/2}}{V}\right) \cdot C_1^{1/2}}{V \cdot q}, \quad (1)$$

$$C_2^{1/2} = C_1^{1/2} - \frac{A \cdot k_1^{1/2} - \sqrt{A \cdot k_1^{1/2} - 4 \cdot V^2 \cdot q^2 \cdot C_1}}{2 \cdot V \cdot q}, \quad (2)$$

де C_1, C_2 – концентрація амонійного азоту на вході та на виході з біореактора, відповідно, мг/дм³;

V – об'єм біореактора, м³;

q – гідравлічне навантаження у біореакторі, м³/(м³·доб);

A – площа носія для іммобілізації мікроорганізмів у біореакторі, м²;

C_o – концентрація кисню, мг/дм³;

k_0 -константа швидкості реакції для кисню, $г^{1/2}/(м^{1/2} \cdot доб)$;
 V - стехіометричний коефіцієнт, $\bar{a}_1, / \bar{a}_{NH_4}$;

k_a - константа швидкості реакції для амонійного азоту, $г^{1/2} / (м^{1/2} \cdot доб)$.

В експериментальних дослідженнях процесів анаеробно-аеробного очищення стічних вод від сполук азоту здійснено перевірку адекватності математичного опису процесу. Величина похибки 0,2-3,4% свідчить про те, що результати розрахунків процесу видалення амонійного азоту з використанням іммобілізованих мікроорганізмів у прямооточних біореакторах, корелюють з експериментальними даними, отриманими в лабораторних умовах. Застосування балансових рівнянь (1, 2) дає можливість визначити кінцеву концентрацію амонійного азоту та лімітуючий фактор на кожній стадії аеробного процесу при відомих величинах початкової концентрації амонійного азоту, гідравлічного навантаження та площі поверхні носія.

В результаті досліджень впливу розміщення системи аерації в біореакторах на ступінь видалення амонійного азоту та окисну потужність біореакторів за амонійним азотом встановлено, що для ефективного видалення сполук азоту іммобілізованими мікроорганізмами в аеробних умовах потрібно в достатній кількості насичувати стічну воду киснем, який необхідний для життєдіяльності аеробних бактерій. Використання дрібнобульбашкової аерації забезпечує таку потребу, але через особливості дихання мікроорганізмів частина кисню не встигає затриматися на поверхні клітин. Для покращення захоплення кисню мікроорганізмами важливий не тільки розмір самої бульбашки, але і швидкість, з якою вона рухається.

Для порівняння використано традиційну для аеротенків систему аерації, влаштовану вздовж коридору, та запропоновану систему аерації, перпендикулярну до руху стічних вод [8]. Встановлено, що перпендикулярне розміщення аераторів забезпечує вищі значення окисної потужності за амонійним азотом на 30-40% на початковій стадії аеробного процесу у порівнянні з поздовжнім розміщенням аераторів, що дозволяє зменшити розміри споруд та збільшити ступінь видалення сполук азоту зі стічних вод. Таке явище можна пояснити тим, що іммобілізовані на носії мікроорганізми мають більший доступ до розчиненого кисню завдяки створеному ламінарному руху бульбашок повітря від аераторів, розташованих паралельно касетам з носіями та перпендикулярно руху стічних вод.

Дослідження, проведені на виробничо-експериментальній установці, влаштованій на очисних спорудах ПАТ «Славутський солодовий завод», підтвердили здатність іммобілізованих на волокнистих носіях мікроорганізмів адаптуватись до умов низьких зимових температур (до $-32^{\circ}C$) і відновлювати свої очисні властивості весною при збільшенні температури навколишнього середовища.

В результаті експериментальних досліджень анаеробно-аеробної технології отримано наступні значення технологічних параметрів: гідравлічне навантаження на біореактори - 5,5-5,8 $м^3/(м^3 \cdot доб)$; навантаження за амонійним азотом на біомасу і швидкість окиснення амонійного азоту (в розрахунку на 1 г беззольної речовини біомаси), відповідно, 8-20 $мг/(г \cdot доб)$ і 4-12 $мг/(г \cdot доб)$; окисну потужність біореакторів за амонійним азотом - 40-80 $г/(м^3 \cdot доб)$.

Техніко-економічні розрахунки розробленої технології і технології УСТ показали, що при продуктивності очисної станції 2000 $м^3/добу$ експлуатаційні витрати для першої на 62% менші, ніж для другої. Очікуваний економічний ефект в результаті впровадження розробленої технології - 1 млн. 98 тис. грн. на рік.

Висновки

Отже, застосування саме прямооточної схеми та іммобілізованих мікроорганізмів для видалення сполук азоту із стічних вод дозволяє відмовитися від рециркуляції активного мулу та стічних вод, а створення в біореакторах просторової сукцесії мікроорганізмів і трофічного ланцюга іммобілізованих гідробіонтів дозволяє зменшити приріст біомаси. При використанні розробленої анаеробно-аеробної технології ефекти очищення стічних вод за амонійним азотом становлять 96-98,6%, концентрації нітратів і нітритів в очищеній воді відповідають нормам

скиду у природні водойми, утворюється мала кількість осаду – 0,2-0,4 г/(м³·доб) з високою мінеральною часткою - 38-48%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

В.С. Жукова, Л.А. Саблий

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,
г. Київ, e-mail: larisasabliy@mail.ru

Предложено и исследовано анаэробно-аэробную технологию очистки сточных вод от соединений азота, которая предусматривает применение иммобилизованных на капроновом волокнистом носителе микроорганизмов и обеспечивает высокие эффекты очистки по аммонийному азоту - 96-98,6%, концентрации нитратов и нитритов в очищенной воде - в соответствии с нормами сброса в природные водоемы. В результате очистки сточных вод образуется малое количество осадка – 0,2-0,4 г/(м³·сут) с высокой минеральной долей – 38-48%.

Ключевые слова: сточные воды, соединения азота, иммобилизованные микроорганизмы.

EXPERIMENTAL STUDIES RESULTS OF WASTEWATER TREATMENT FROM NITROGEN COMPOUNDS TECHNOLOGY USING IMMOBILIZED MICROORGANISMS

V. Zhukova, L. Sabliy

National Technical University of Ukraine “Kiev Polytechnical Institute”, Kiev
e-mail: larisasabliy@mail.ru

Anaerobic-aerobic wastewater treatment technology by nitrogen compounds are proposed and investigated. In it provides use of immobilized on a nylon fibrous support of microorganisms and provides a high cleaning effect of ammonium nitrogen - 96-98,6%, the concentration of nitrate and nitrite in the treated water is in accordance with discharge into natural water. As a result produced a small amount of sewage sludge - 0.2-0.4 g/(m³·d) with high mineral part – 38-48%.

Keywords: microorganisms immobilization, wastewater treatment, nitrogen compounds.

Список літератури:

1. Мальований А.М. Законодавчі та технологічні аспекти вилучення біогенних елементів із побутових стоків в Україні та європейському союзі / Мальований А.М., Ятчишин Й.Й., Мальований М.С. // Вісник КДУ імені Михайла Петроградського, 2010. — Випуск 5 (64). — Частина 1. — С. 151—158.
2. Liu Y. Study of operational conditions of simultaneous nitrification and denitrification in a Carrousel oxidation ditch for domestic wastewater treatment / [Liu Y. [and others] // *Bioresour Technol.*, 2010. — 101(3). — P. 880 — 901.
3. Irizar I. Optimizing nitrogen removal in the BioDenitro process / [Irizar I, Suescun J, Plaza F, Larrea L.] // *Water Sci Technol.*, 2003. — 48. — P. 11— 12.
4. Strous M. Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation / M. Strous, J.G. Kuenen, M.S.M. Jetten // *Appt. Environ. Microbiol.* — 1999. — 65 (7). — P. 3248 — 3250.

5. *Загорский В.А.* Опыт промышленного внедрения технологий биологического удаления азота и фосфора / [Загорский В.А., Данилович Д.А., Козлов М.Н. [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. — 2001. — №12. — С. 21—27.
6. *Любченко О. А.* Влияние волокнистой насадки на активность нитрификации в очистке воды / О. А. Любченко, Н.Ф.Могилевич, П.И. Гвоздяк // Химия и технология воды. — 1996. — Т.18, № 3. — С. 323 — 328.
7. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Нац. Академия Наук Украины, Ин-т коллоид. химии и химии воды им. А.В. Думанского ; Ред. В. В. Гончарук. — К. : Наукова думка, 2005. — 399 с.
8. Патент України на винахід № 97747 , МПК С02F 3/02. Спосіб аеробного біологічного очищення стічних вод / Гвоздяк П.І., Глоба Л.І., Саблій Л.А., Капарник А.І., Борисенко О.О., Жукова В.С.: заявник та патентоутримувач Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – № а201014394; заявл. 01.12.10 ; опубл. 12.03.12, Бюл. №5.