

ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

УДК 625.5:502.55

Волошин В.С.¹, Данилова Т.Г.², Аксёнова О.Н.³

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОТХОДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ

Рассмотрен процесс очистки биосреды от нитратов и хроматов. Даны основные закономерности технологии биологической очистки.

Любой процесс очистки среды или компонентов от примесей, загрязнений можно представить как технологический процесс со своими закономерностями, продукцией в виде чистой среды или очищенных компонентов и, одновременно, базы отходов в виде сконцентрированных исходных примесей или загрязнений. Отличительной чертой этого процесса является следующее. Чем больше здесь отходов, тем эффективнее этот процесс. Универсальный показатель эффективности здесь – отношение разности начальной и конечной концентрации к ее начальному значению

$$E = \frac{\Delta C_{H,K}}{C_H} . \quad (1)$$

В строгом понимании технологического отхода остаточное содержание загрязнения в очищенной среде также может быть отнесено к потерям чистой среды и отнесено к невыделенным отходам, которые снижают эффективность основной продукции.

Если применять к таким технологиям понятие теоретического минимума отходообразования по методике, изложенной в [1], то он должен включать в себя интегральный показатель отходообразования – эффективность очистки (1), включающий все отходообразующие потоки.

Целью работы является анализ изменения окислительно-восстановительного потенциала и разности концентрации на активной и приёмной сторонах мембраны при одновременной сепарации нитрата и хромата.

В качестве примера рассмотрим процесс очистки биосреды от нитратов и хроматов. Для этих целей используют различные мембранные реакторы [2], например, в виде полимерных мембран с нанесением на их активную сторону пленок из агар-агара и с внедренной на их поверхности культурой бактерий в виде биокатализатора. Мембрану располагают в диализной камере без доступа кислорода. Биологическая активность бактерий поддерживается за счет органического углерода в реакторе.

Такие биологические реакторы используются, в частности, для денитрификации, хромат- и сульфат-редукции органического субстрата т.е. нейтрализации нитратов, хроматов и сульфатов в органической среде. Биологическую очистку обеспечивают два параллельно протекающих процесса – диффузии органики через мембрану и отделения от биомассы, например, нитратов с восстановлением их анионных молекул до молекулярного азота за счет окислительно-восстановительных процессов. Диффундирующий поток через мембрану определяется разницей концентраций нитратов, сульфатов, хроматов и некоторых других включений в органические субстраты. На активной стороне мембраны располагается субстрат с исходным содержанием вредных компонентов, а на принимающей стороне мембраны – очищенная с определенной степенью биологическая масса и молекулярный азот, хром, сера.

¹ПГТУ, д-р техн. наук, проф.

²ПГТУ, канд. техн. наук, доц.

³ПГТУ, ст. препод.

Сразу обратим внимание на зону активной реакции перед мембраной, как на сильно неравновесную часть производственной системы. Об этом свидетельствует значительное изменение окислительно-восстановительного потенциала (в 50 – 400 раз). И на зону после мембраны (приемную сторону), как слабо неравновесную систему, для которой изменение окислительно-восстановительного потенциала незначительно (в 2 – 7 раз) [2].

В связи с этим сделаем замечание в формуле (1): C_H – концентрация компонента на активной стороне мембраны; C_K – концентрация компонента на приемной стороне мембраны. В работе [3] были исследованы механизмы отдельной и одновременной денитрификации и хромат-редукции в мембранных биореакторах с применением бактерий *Pseudomonas*, способных в анаэробной среде восстанавливать окислы азота и шестивалентного хрома до их молекулярного состояния. В биореакторе использовались ультрафильтрационные мембраны C005F, C030F и C100F с указанием размера ячейки в микронах. Для нас эти исследования важны, прежде всего, тем, что они позволяют оценить не только эффективность очистной технологии, но определить максимально возможную степень редукции. Воспользуемся ими.

Обособленное восстановление нитратов на протяжении 60 часов осуществляется с переменной эффективностью (рис. 1, кривая 1) в небольшом пределе. При этом разница концентраций на активной и приемной сторонах снижается (рис. 1, кривая 2), что свидетельствует о устойчивой репродуктивности компонентов процесса. Обособленное восстановление хромата более продуктивно (рис. 1, графики 3 и 4), при этом время очистки вдвое меньше. При неизменно высокой эффективности очистки – существенное снижение разности концентраций ($C_H - C_K$). Если принимать в качестве потерь концентрацию нитратов на приемной стороне мембраны, то она в процессе очистки имеет тенденцию даже к возрастанию (рис. 1, кривая 6). Аналогичные данные для процессов хромат-редукции.

При одновременном восстановлении нитрата и хромата в мембранном реакторе энергетика покрытия мембраны существенно меняется и зависит от ячеистости мембраны, собственного стандартного электродного потенциала и местонахождения элемента в окислительно-восстановительном ряду [3]. Восстановление шестивалентного хрома, имеющего более высокие показатели, в присутствии нитратов осуществляется быстрее и интенсивнее (рис. 2, кривая 4). При этом нитраты просто диффундируют через мембрану без восстановления. Зато, по окончании восстановления хрома процесс образования молекулярного азота идет даже более интенсивно, чем при раздельном восстановлении (рис. 2, кривая 2).

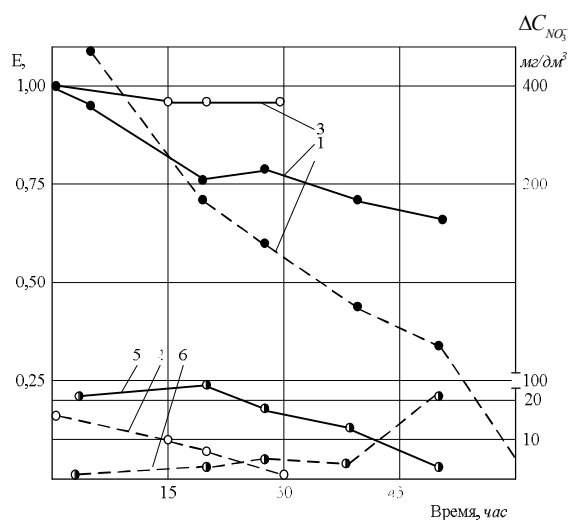


Рис. 1 – Изменение окислительно-восстановительного потенциала E (1, 3, 5) и концентрации NO_3^- на активной (2) и приемной (4, 6) стороне мембраны COOSF и CO3OF

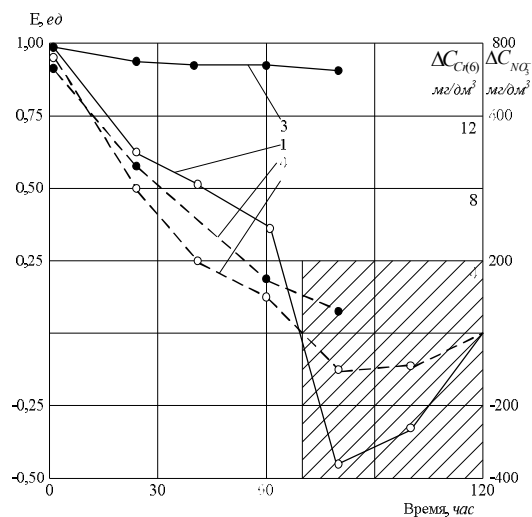


Рис. 2 – Изменение окислительно-восстановительного потенциала E (1 и 3) и разности концентрации на активной и приёмной сторонах мембраны (2 и 4) при одновременной сепарации нитрата и хромата

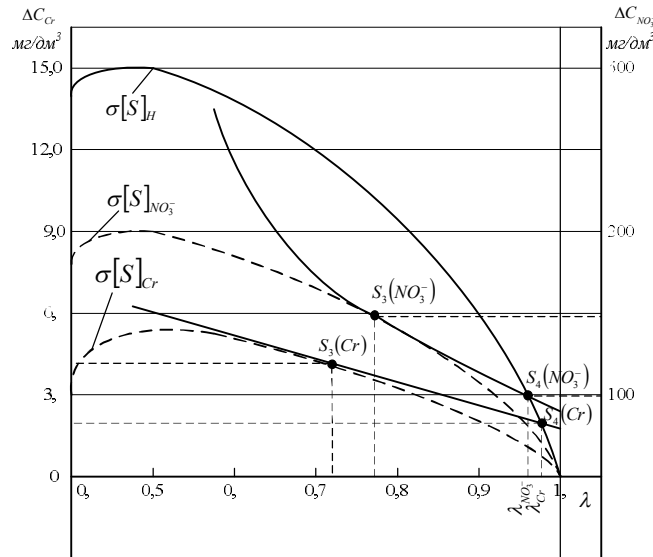


Рис. 3 – График для расчёта теоретического минимума отходообразования в системе мембранобиоочистки нитратов и хроматов

Теперь, когда известны основные закономерности технологии биологической очистки, можно рассматривать энергетику процесса, которая определяет теоретический минимум отходов в данной технологии.

Как следует из [1], безусловным и необходимым условием теоретического минимума отходов для любой производственной системы является соотношение $\sigma[\delta Z] = 0$, при котором в балансе избыточная энтропия не только не увеличивается, но достигает минимума, т.е. выполняется условие

$$\delta(\rho e) = \delta P_{ij} \frac{v_{ij}}{v_i}, \quad (2)$$

где $\delta(\rho e)$ – бесконечно малое приращение источника плотности энергии, приходящейся на единицу массы;

$\delta P_{ij} \frac{v_{ij}}{v_i}$ – бесконечно малое приращение силового тензора в направлении вектора приложения силы

Важным моментом здесь является то, что это условие выполняется только при неизменных потоках, что применимо к нашим условиям

В качестве энергетической составляющей окислительно-восстановительного процесса на мембране рассмотрим потерю мощности на мембране, как на электрическом сопротивлении ($I \Delta E_{hi} \cdot t = X_{hi}$). При этом часть ее ($I \Delta E'_{hi} \delta t = X'_{hi}$) направлена на редукцию хроматов и нитратов. Весовой коэффициент $\lambda = \frac{X'_i}{X_i}$ в выражении для производства энтропии

$$\sigma[S] = \sum_i J_i X_i = \sum_{ij} L_{ij} X'_i X''_j = \lambda(1-\lambda) \sum_{ij} L_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

при условии $\frac{\partial(\sigma[S])}{\partial X} = 0$ отражает соотношение энергетических параметров системы, одновременно производящей продукцию (X'_i) и отход (неочищенную часть биомассы) – $X'' = (X_i - X'_i)$.

Расчетные значения распределения энергии между процессами получения продукции и отхода приведены в табл. 1. Это исходные данные для определения базовой феноменологической кривой $\sigma[S]_H$ (рис. 3). В качестве следа силового тензора в уравнении (2) принимаем разность концентраций компонента на активной и приемной сторонах мембраны ($\Delta C_{NO_3^-}$) и ($\Delta C_{Cr(6)}$) соответственно.

Таблица 1 – Потеря мощности при изменении окислительно-восстановительного потенциала между активной и принимающей сторонами мембраны

ΔE_{hi} , мВ	0	125	140	120	135
t , час	–	6	10	14	22
$\Delta E'_{hi}$, мВ	0	125	160	210	350
δt , час	–	0,2	0,4	0,4	0,5
X_{hi}	–	750	1400	1680	2970
X'_{hi}	–	25	64	84	175
λ	–	0,033	0,045	0,050	0,059

В сопоставлении тензорных характеристик с данными расчетной феноменологической кривой (рис. 3) можно получить следующие выводы. В условиях одновременной сепарации при реальном отхообразовании до $195 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (точка S_3) для нитратов и до $4,3 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (точка S_3) для хроматов их параметрическая область находится в пределах $0,77 < \lambda_{NO_3}^\phi < 1$ и $0,72 < \lambda_{Cr(6)}^\phi < 1$ соответственно. Сильно неравновесную область феноменологической кривой, относящихся к точкам (S_4) обозначим, как $0,94 < \lambda_{NO_3}^T < 1$ и $0,98 < \lambda_{Cr(6)}^T < 1$. В пересчете на параметр $X'' = (1 - \lambda)X$ получаем, что реальный уровень отхообразовании по нитратам в $(1 - 0,77)/(1 - 0,94) = 3,8$ раза и по хроматам в $(1 - 0,72)/(1 - 0,98) = 14$ раз превышает условный теоретически возможный уровень отходов в данном технологическом процессе. Уровень, который в расчетном варианте составляет $195/3,8 = 51 \text{ мг}/\text{дм}^3$ по нитратам и $4,3/14 = 0,3 \text{ мг}/\text{дм}^3$ по хроматам. Именно такое количество исследуемых веществ теоретически может проникнуть через мембрану в процессе сепарации. Вероятно, этот условный предел может меняться в зависимости от типа мембраны (рис. 1), ее ячеистости, совмещения или разъединения процессов денитрификации и хроматоредукции (рис. 2) в одном мембранном реакторе и других особенностей технологического процесса.

Выводы

1. Рассмотрена энергетика процесса, которая определяет теоретический минимум отходов в данной технологии.
2. В условиях одновременной сепарации при реальном отхообразовании до $195 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (точка S_3) для нитратов и до $4,3 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (точка S_3) для хроматов их параметрическая область находится в пределах $0,77 < \lambda_{NO_3}^\phi < 1$ и $0,72 < \lambda_{Cr(6)}^\phi < 1$ соответственно.

Перечень ссылок

1. Волошин В.С. Природа отхообразовании / В.С. Волошин. – Мариуполь: Рената, 2007. – 667 с.
2. Giorno L. Biocatalytic membrane reactor: applications and perspectives / L. Giorno, E. Drioli // Trends Biotechnology: 2000. № 18. – P. 339 – 349.
3. Dmitrenko G. The Successive Reduction of Cr(6) and NO_3^- or Mn(4) Ions Present in the Cultivation Medium of Denitrifying Bacteria / G. Dmitrenko, V. Konovalova, T. Ereshko // Microbiology. – 2006. – № 75. – P. 125 – 128.

Рецензент: И.И. Бухаров
канд. техн. наук, доц., ПГТУ

Статья поступила 11.03.2007