

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ БИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

И. А. Большаков, В. М. Лысиakov, В. М. Ачкасов

(ОАО “Салаватнефтеоргсинтез”)

При сегодняшнем уровне развития техники самым эффективным дешевым и достаточно простым в управлении остается биохимический метод очистки сточных вод в аэротенках. Вместе с этим биохимический метод имеет много внутренних резервов для его интенсификации путем управления биохимическими показателями активного ила, изыскание которых имеет большой теоретический и практический интерес.

В настоящей статье представлены результаты исследований влияния биохимических параметров ила на эффективность очистки сточных вод в лабораторных и опытно-промышленных аэротенках, а также результаты использования найденных закономерностей на биохимических очистных сооружениях мощностью 73 млн. м³/год.

Известно [1], что главным лимитирующим фактором эффективности биохимической очист-

ки сточных вод является возраст микроорганизмов активного ила (как и для всех живых организмов). За возраст активного ила принимается среднее значение времени его пребывания в системе "аэротенк-отстойник". Для оценки возраста существует ряд эмпирических расчетных формул, из которых наиболее достоверные значения дают рекомендации фирмы ATV (Германия) [2]. Во все расчетные формулы входят значения биохимического потребления кислорода (БПК) поступающих сточных вод, которые определяются известным методом только через 20 сут. В результате 20-суточное запаздывание расчета от реального процесса делает практически невозможным его использование для управления последним и он носит только констатирующие функции.

Авторами разработан оперативный экспериментальный метод определения возраста актив-

ного ила в любой текущий момент с продолжительностью анализа не более одного часа, основанный на том, что возраст культуры микроорганизмов, как и любых живых клеток, линейно связан с концентрацией в ней липидов. Сущность метода определения липидов заключается в расщеплении биомассы ила концентрированной серной кислотой с образованием из молекул липидов ненасыщенных жирных кислот карбониевых анионов, взаимодействии последних с карбонильными группами фосфата ванилина с образованием окрашенного комплекса и фотоколориметрическим измерением оптической плотности раствора последнего. Возраст ила определяется из экспериментально устанавливаемой графической зависимости концентрации липидов в иле от его возраста, рассчитанного по рекомендациям ATV [2]. При этом специальные исследования показали, что зависимость имеет одинаковый вид для биологических очистных сооружений предприятий нефтепереработки и нефтехимии.

Согласно использованным литературным данным (за исключением [3]), при биохимической очистке сточных вод вначале протекают процессы окисления органических веществ гетеротрофными бактериями и только по окончании последних начинаются процессы нитрификации (окисление аммонийного азота в нитриты и нитраты нитрифицирующими бактериями). Проведенные авторами исследования показали, что при определенных условиях (прежде всего возраст ила должен быть в пределах 7-12 сут) оба процесса протекают параллельно.

Дальнейшие исследования влияния возраста ила на процессы, протекающие при биохимической очистке сточных вод, привели к следующим выводам. При малом возрасте ила (несколько суток) гетеротрофные углеродокисляющие бактерии интенсивно потребляют органические загрязнения сточных вод, но они идут в основном на прирост собственной биомассы, а не на окисление до элементарных соединений, т. е. образуется много избыточного ила. Иными словами, идет превращение одних загрязнителей в другие. Кроме того, при небольшом возрасте ила мало биополимеров, т. е. почти нет зооглейных скоплений, а такой ил имеет высокий иловый индекс ("вспухает") и выносится из вторичных отстойников. Таким образом, при малом возрасте эффект изъятия органических загрязнителей сводится на нет большим выносом ила с вторичным загрязнением очищенных стоков. В противном случае — возрасте ила в десятки суток — в клетках микроорганизмов резко снижена скорость обменных процессов, почти нет прироста, потребляются только легкоокисляющиеся за-



грязнители на удовлетворение небольших энергетических потребностей клеток. С дальнейшим увеличением возраста ила начинается массовый спад биомассы (стабилизация) со вторичным загрязнением сточных вод. Особое место принадлежит нитрифицирующим бактериям *Nitrosomonas* и *Nitrobakter*, окисляющим аммонийный азот в две стадии соответственно до нитритов и нитратов без потребления органических веществ. При возрасте до четырех суток эти бактерии ведут неподвижный образ жизни и потребляют преимущественно неорганические соединения на прирост собственной биомассы. При возрасте семь-девять суток образуются зооглейные скопления нитрификаторов и начинается интенсивное окисление аммонийного азота для обеспечения внутренних энергетических потребностей. Таким образом, при возрасте ила менее семи суток нитрификаторы просто "вымываются" с очищенными стоками и количество изъятого аммонийного азота не превышает 10-17 мг/дм³. Это количество идет на прирост собственной биомассы гетеротрофных бактерий.

Исследования также показали, что для сточных вод ОАО "Салаватнефтеоргсинтез" наиболее оптимальным является возраст ила 7-12 сут. При этом достигается съем аммонийного азота до 50 мг/дм³ [4], тогда как установленный в [5] лимит при одноступенчатой очистке — 25 мг/дм³. Степень очистки сточных вод по БПК — 98 % (при этом также должны обеспечиваться оптимальная нагрузка и концентрация растворенного кислорода по ниже описанным, найденным авторами критериям). Кроме того, удельный прирост активного ила не превышает 0,2 г/дм³ сут., ил хорошо отделяется в отстойниках и содержание взвешенных веществ в очищенных стоках не превышает 15 мг/дм³. Для сравнения при возрасте 3,6 сут количество изъятого азота аммонийного — 11,5 мг/дм³, степень

очистки стоков по БПК — 70 %, а при возрасте 19 сут. — соответственно 22 мг/дм³ и 66 %.

Возраст активного ила в оптимальных пределах можно поддерживать путем регулирования степени отбора возвратного ила с вторичных отстойников и количества выводимого избыточного ила.

Общеизвестно, что для эффективной стабильной биохимической очистки сточных вод необходима стабильная нагрузка, как по качеству, так и по количеству. Однако регулирование количества и качества сточных вод для крупных предприятий — затруднительная задача. Поэтому для оптимизации нагрузки напрашивается регулирование дозы ила. Существующие расчетные методы оптимизации нагрузки (СНиП и др.) в конкретных промышленных условиях не обеспечивают глубокой очистки сточных вод. Поэтому авторами разработан экспериментальный метод коррекции дозы ила в аэротенках до оптимальной нагрузки. Он основан на следующем: ферменты, в том числе и окислительные дегидрогеназы, вырабатываются микроорганизмами ила в ответ на поступление питания (загрязнители стоков). Чем больше нагрузка на ил, тем выше в определенных пределах должна быть их концентрация (исключая случаи токсичных стоков) и наоборот. Следовательно, удельная дегидрогеназная активность ила, определенная в существующей иловой смеси смесителя аэротенка ($\text{ДАИ}_{\text{исх.}}$), показывает его окислительную способность при существующей нагрузке. Удельная дегидрогеназная же активность ила, определенная с отделением надиловой жидкости добавлением избытка неочищенных сточных вод и питательного раствора глюкозы ($\text{ДАИ}_{\text{ст.}}$), должна указывать на оптимальные возможности конкретного ила. Тогда отношение

$$\frac{\text{ДАИ}_{\text{исх.}}}{\text{ДАИ}_{\text{ст.}}} = K_{\text{ДАИ}} \quad (\text{коэффициент}$$

нагрузки), показывает степень отклонения фактической нагрузки от оптимальной и чем оно ближе к единице, тем выше должна быть степень очистки сточных вод. Чем выше значение ДАИ микроорганизмов ила, тем меньше необходимо количество последнего (концентрация ила), то отношение следовательно:

$$\frac{\text{ДАИ}_{\text{исх.}}}{\text{ДАИ}_{\text{ст.}}} = K_{\text{ДАИ}} = \frac{C_{\text{опт.}}}{C_c},$$

где $C_{\text{опт.}}$ и C_c — соответственно оптимальная и существующая дозы ила, г/дм³.

Отсюда $C_{\text{опт.}} = K_{\text{ДАИ}} \cdot C_c$.

Использование этого уравнения для практической коррекции дозы ила до оптимального уровня для конкретных сточных вод в лабора-

торных экспериментах обеспечило повышение степени очистки сточных вод от органических веществ на 30-40 %.

На крупных предприятиях практически невозможно полностью исключить кратковременные эпизоды сброса токсичных веществ. Токсичность сточных вод определяется известным методом [6] по ингибиции вышеуказанной ДАИ. Однако существующий метод показывает токсичность в среднем для всех бактерий ила, а наиболее чувствительными к ядам являются нитрифицирующие бактерии. И на практике часто при нарушении нитрификации известный метод показывает отсутствие токсичности, поэтому он усовершенствован авторами для определения токсичности избирательно для нитрифицирующих бактерий ила (T_h). Краткая его сущность заключается в том, что ДАИ определяется под воздействием избытка неочищенных сточных вод в присутствии питательного компонента для всех видов бактерий ($\text{ДАИ}_{\text{ст.}}$), в присутствии питательного компонента для нитрифицирующих бактерий (раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) с угнетением деятельности гетеротрофных бактерий ($\text{ДАИ}_{\text{к.н.}}$) и под воздействием избытка неочищенных сточных вод в присутствии питательного компонента для всех видов бактерий ила и полном ингибиции нитрифицирующих бактерий ($\text{ДАИ}_{\text{г.ст.}}$). При этом, если разность значений $\text{ДАИ}_{\text{ст.}}$ и $\text{ДАИ}_{\text{г.ст.}}$ больше $\text{ДАИ}_{\text{к.н.}}$, $T_h = 0$, если же указанная разность меньше $\text{ДАИ}_{\text{к.н.}}$, то T_h вычисляют по формуле:

$$T_h = \frac{\text{ДАИ}_{\text{к.н.}} - (\text{ДАИ}_{\text{ст.}} - \text{ДАИ}_{\text{г.ст.}})}{\text{ДАИ}_{\text{к.н.}}} \cdot 100.$$

Биохимически токсичными для нитрифицирующих бактерий являются сточные воды со значением T_h больше 20 %.

При обследовании промышленных аэротенков установлено, что после гибели нитрифицирующих бактерий от указанного воздействия сточных вод на естественное восстановление нитрификации уходит 1,5-2 месяца, так как содержание нитрифицирующих бактерий в производственных сточных водах ничтожно и размножаются они крайне медленно делением клеток пополам через 7-9 сут. Авторами также установлено, что нитрифицирующие бактерии в сточных водах, содержащих различные органические вещества (за исключением токсичных), функционируют одинаково и экспериментально доказано, что для быстрого восстановления нитрификации (за пять-семь суток) можно к травмированному илу добавить активный ил из другой любой системы с развитой нитрификацией.

Другим фактором, обеспечивающим интенсификацию процесса биохимической очистки

сточных вод, естественно, является концентрация растворенного кислорода. Однако в литературе приведены самые разнообразные значения оптимальной концентрации растворенного кислорода от (0,5 до 5 мг/дм³) и даже без ограничения верхнего предела. Такой разброс данных свидетельствует о том, что исследователи работают с какими-то определенными стоками и илом в конкретном биохимическом состоянии.

Предварительные исследования показали, что недостаток кислорода, естественно, не обеспечивает полной очистки сточных вод и может даже привести к гибели микроорганизмов ила в результате предельной восстановленности дыхательной системы. Но и избыток растворенного кислорода значительно ухудшает степень очистки сточных вод и приводит даже к частичной гибели ила. Последний факт можно объяснить тем, что при избытке растворенного кислорода образуются ядовитые перекисные соединения, отравляющие и разрушающие клетки микроорганизмов, а внутренний защитный механизм клеток — выработка ферментов каталаз, разрушающих перекиси, — уже не справляется с нагрузкой. Поэтому для каждого стока и конкретного ила должна быть оптимальная концентрация растворенного кислорода, обеспечивающая максимальную эффективность очистки сточных вод.

Авторами разработан метод коррекции концентрации растворенного кислорода до оптимального уровня, учитывающий конкретные биохимические параметры активного ила. Он основан на определении в микроорганизмах активного ила концевых группировок — более насыщенных кислородом карбоксильных (COOH) и менее насыщенных кислородом гидроксильных (OH) дыхательных систем и соотношения их концентраций

$$\frac{[COOH]}{[OH]} = K_k,$$

где K_k — индекс кислородсодержащих функциональных групп.

Сущность определения заключается в замещении водорода карбоксильных групп на Ca⁺² при действии уксуснокислого кальция в слабощелочной среде и титровании выделившейся уксусной кислоты, эквивалентной концентрации карбоксильных групп, раствором гидроксида натрия; в замещении одновременно карбоксильных и гидроксильных групп на Ba⁺² при действии гидроксида бария в щелочной среде и обратном титровании избытка последнего; в вычислении концентрации гидроксильных групп по разности между суммой концентраций карбоксильных и гидроксильных групп и концентрацией карбоксильных групп; в вычислении K_k .

Установлено, что при повышении концентра-

ции растворенного кислорода в аэротенках K_k увеличивается, при понижении — уменьшается, а при оптимальной концентрации растворенного кислорода с максимальной степенью биохимической очистки сточных вод конкретным активным илом $K_k = 0,06-0,10$. Лабораторные эксперименты показали, что при регулировании K_k подачей воздуха повышается эффективность очистки сточных вод и от аммонийного азота и на 20 % от органических веществ, в том числе и фенолов, а в промышленных условиях это даст еще и существенную экономию электроэнергии за счет меньшего числа используемых компрессоров воздуха.

С другой стороны, в аэротенках-смесителях с регенераторами в последних происходит процесс переработки адсорбированных трудноокисляемых веществ и продуктов распада отмершей биомассы. Естественно, что на этот процесс нужно оптимальное время, зависящее от конкретного стока и ила, так как при недостаточной продолжительности регенерации ила эффективность очистки сточных вод будет невысокой, а при повышенной — после переработки накопленных загрязнителей микроорганизмы в борьбе за питание начнут поедать сами себя, т. е. ряд необходимых бактерий исчезнет из биоценоза и нарушится процесс эффективной очистки сточных вод.

Так как в процессе регенерации ила важную роль играют ферменты микроорганизмов — каталазы, то авторами разработан метод определения каталазной активности микроорганизмов применительно к активному илу. Его сущность заключается в добавлении к пробе ила пероксида водорода, разложении последнего каталазами при инкубации пробы и последующем потенциометрическом титровании избытка пероксида водорода раствором марганцевокислого калия по изменению окислительно-восстановительного потенциала. Далее специальными исследованиями установлено, что при оптимальной продолжительности регенерации ила со стабильной эффективной работой аэротенков значения соответственно дегидрогеназной (ДАИ) и каталазной (КА) активностей ила на выходе из регенераторных частей аэротенков составляют в пределах 1-3 мг/г и 1-5 ммоль/г · мин. При более высоких значениях ДАИ и КА продолжительность регенерации недостаточна. При оптимальной же ДАИ (или меньше 1) и повышенном значении КА (указывает на интенсивный распад биомассы) процесс регенерации затянут и продолжительность следует сократить до оптимальных значений ДАИ и КА. Также установлено, что поддержание оптимальной продолжительности регенерации ила наряду с другими вышеупомянутыми показателями обеспечивает стабильный высокоэффективный процесс биохимической очистки сточных вод.

Во всех представленных исследованиях и найденных закономерностях расчеты производились на общую концентрацию активного ила, что вполне оправдано, так как зольность ила и концентрация биополимеров в нем имеют практически постоянные значения.

Однако в отдельные периоды содержание в иле доли собственно живой биомассы может изменяться (в паводковый период из-за увеличения зольности, при травмировании ила из-за гибели микроорганизмов). Поэтому для более точного управления процессом биохимической очистки сточных вод в указанные периоды разработан метод определения живой биомассы применительно к активному илу. Его сущность заключается в особой промывке пробы ила, щелочном гидролизе нуклеиновых кислот, их экстракции и разделении на холоде, и измерении экстинкции экстрактов в ультрафиолетовой области спектра. Вычисление доли живой биомассы в активном иле основано на том, что живые микроорганизмы имеют постоянную концентрацию дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК), а ДНК погибших организмов быстро разлагаются.

На последующем этапе найденные закономерности управления процессом были апробированы в промышленных аэротенках с получением положительных результатов. Была составлена производственная инструкция по управлению иловым режимом в аэротенках по биохимическим показателям, которая стала внедряться в производство.

Описанное регулирование процесса биохимической очистки (а не обычное ожидание, когда система "активный ил-сточные воды" отрегулируется сама), а также сокращение количества сточных вод, ремонт всех сооружений, ввод специальных сооружений большой мощности для первичной очистки сточных вод от нефтепродуктов и некоторые организационно-технические мероприятия по сокращению или полному исключению сброса токсичных веществ с производств обеспечили весьма значительное повышение эффективности биохимической очистки сточных вод и сокращение сброса загрязнителей с очищенными водами в водоем (таблица).

При этом в 2002 г. общий сброс загрязнителей в водоем по сравнению с 1988 г. сократился на 2442,7 т или на 7 %, а по сравнению с 1995 г. на 38,5 %. Если из 34-х нормируемых загрязнителей нормы на сброс не выполнялись в 1995 г. по 13-ти ингредиентам, то 2002 г. — по семи, а 2003 г. — только по пяти. Причем в последнем случае — из-за высокого фонового загрязнения водоема, или из-за сопоставимости степени превышения норматива с погрешностью самого анализа (за исключением сульфат-ионов, по которым в ОАО пока нет решения).

Снижение валового сброса отдельных ингредиентов в водоем по сравнению с 1995 г. и 1998 г. (по состоянию на 2002 г.), %

Загрязнители	С 1995 г.	С 1998 г.
Взвешенные вещества	48,5	32,0
Хлориды	49,3	9,9
Сульфиды	20,0	16,8
Ионы аммония	86,8	58,3
Нитриты	70,8	54,2
Сульфаты	46,9	-
Фенолы	88,9	85,0
Анионогенные ПАВ	87,7	43,9
Фосфаты (по фосфору)	35,0	28,0
Нефтепродукты	13,6	13,6
Неионогенные ПАВ	100,0	100,0
Цинк	98,5	51,7
Медь	-	25,9
Марганец	-	-
Алюминий	-	-
Кобальт	-	26,3
Сухой остаток	34,8	8,7
БПК	80,4	67,5

Кроме того, за счет оптимизации растворения кислорода в аэротенках с уменьшением числа используемых компрессоров воздуха получена экономия электроэнергии 8,76 млн. кВт. ч/год.

Таким образом, в настоящее время биохимическая очистка сточных вод по прежнему остается самым эффективным и дешевым способом очистки сточных вод, которую можно значительно интенсифицировать (вплоть до достижения значений ПДК для рыбохозяйственных водоемов по целому ряду ингредиентов) путем управления режимов по микробиохимическим показателям.

Л и т е р а т у р а

1. Яковлев С. В., Карюхина Т. А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. — М: Стройиздат, 1980. — С.65,66.
2. Хаммер М. Технология обработки природных и сточных вод. — М.: Стройиздат, 1979.
3. Голбовская Э. К.. Биохимические основы очистки сточных вод. — М: Высшая школа, 1978, — С. 118,120
4. Лысиков В. М., Павлычев В. Н., Ермолаева Н. С. //Интенсификация биохимической очистки сточных вод от азота аммонийного /Бессточные системы промышленного водопользования. Применение окислительных методов для очистки сточных вод. — Челябинск, 1983.
5. Гербер В. Я., Горобец Л. Д., Иоакимис Э. Г.. Влияние аммонийного азота на биохимическую очистку сточных вод НПЗ//Химия и технология топлив и масел. — 1979. № 4 — С. 24-26.
6. Кирпатовский И. П. Охрана природы. — М.: Химия, 1980. — 235 с.