

О.А. ВАСИЛЕНКО, кандидат технічних наук

О.В. ПОЛІЩУК, кандидат технічних наук

Київський національний університет будівництва і архітектури

І.В. МОЛЬКА, ст. викладач

Полтавський національний технічний університет імені Ю. Кондратюка

ВПЛИВ НА ПРОЦЕС ДЕНІТРИФІКАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Здійснений якісний та кількісний аналіз впливу на процес денітрифікації органічних речовин. Показано вплив на ефективність денітрифікації діапазону відносної концентрації БСК очищуваних стічних вод.

Ключові слова: біологічне очищення стічних вод, сполуки азоту, нітри-денітрифікація, математична модель денітрифікації.

Осуществлен качественный и количественный анализ влияния на процесс денитрификации органических веществ. Показано влияние на эффективность денитрификации диапазона относительной концентрации БПК очищаемых сточных вод.

Ключевые слова: биологическая очистка сточных вод, соединения азота, нитри-денитрификация, математическая модель денитрификации.

The influence of organic substances on denitrification are analyzed.

Key words: biological treatment of wastewater, connections of nitrogen, process of nitrification-denitrification, mathematical model, denitrification.

Постановка проблеми. Якість очистки стічних вод за сполуками азоту і фосфору на більшості міських каналізаційних очисних спорудах України є вкрай незадовільною. Це пов'язано із тим, що останні працюють за „традиційною” схемою біологічної очистки „аеротенк-вторинний відстійник” і не мають у своєму технологічному ланцюгу вузлів по видаленню біогенних елементів. Це в свою чергу призводить до забруднення поверхневих водойм недостатньо очищеними стічними водами з витікаючими з цього наслідками.

Аналіз останніх досліджень. Оптимальним методом видалення зі стічних вод сполук азоту та фосфору з точки зору ефекту очистки та затрат коштів є біологічний метод, що ґрунтується на процесах нітри-денітрифікації та здатності деяких мікроорганізмів за певних умов акумулювати більше фосфору, ніж це необхідно їм на приріст біомаси [1].

Виділення не розв'язаних раніше частин загальної проблеми. В даний час в процесі практичного застосування та експлуатації технології

біологічного видалення сполук азоту та фосфору на вітчизняних очисних спорудах назріває необхідність до більш ґрунтового підходу по врахуванню різних чинників та речовин, що впливають на процес денітрифікації.

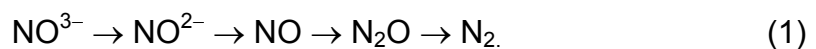
Формулювання цілей статті. Мета даної роботи полягає в здійсненні аналізу впливу органічних речовин на процес денітрифікації.

Виклад основного матеріалу.

Джерелами азоту, який присутній у міських стічних водах, є виділення людських організмів, перемолоте сміття та промислові стічні води, особливо від підприємств харчової промисловості.

Процес дисиміляційної нітрат-редукції (денітрифікації) полягає у відновленні нітритів та нітратів до молекулярного азоту.

Схематично процес денітрифікації можна зобразити наступною послідовністю [2, 5]:



Процес здійснюється в аноксидних умовах (створюються при мінімальній кількості розчиненого кисню та в присутності зв'язаного кисню нітратів та нітритів) та при наявності у стічній воді достатньої кількості органічних речовин.

Здатність до денітрифікації широко розповсюджена серед бактерій [2], але на каналізаційних очисних спорудах зазвичай бактерії-денітрифікатори представлені родами *Pseudomonas*, *Achrombacter*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Aerobacter*, *Alkaligenes*, *Flavobacterium*, *Proteus* та ін. [7, 8, 10]. Ці бактерії є гетеротрофами, у зв'язку з чим найбільш прийнятним донором електронів для них є органічні сполуки. Крім цього вони представляють групу факультативних анаеробів [6, 10]. Тобто, при достатній кількості кисню у середовищі вони окислюють органічні сполуки як звичайні аеробні організми і лише при недостатці розчиненого кисню здійснюють відновлення нітратів до молекулярного азоту [6].

У процесі денітрифікації разом із відновленням нітратів відбувається і видалення органічних речовин. Так, при нітрат-редукції окислюються різні органічні речовини, зокрема вуглеводи, органічні кислоти (можуть бути отримані в результаті кислого бродіння осаду), амінокислоти, спирти, смоли та інші [11, 12]. У якості джерела вуглецю можуть бути використані стічні води багатьох підприємств (виробництва нітроцелюлози, хімічних виробництв, харчової промисловості), побутові стічні води, надлишковий активний мул [4, 11]. Крім цього денітрифікація може здійснюватись за рахунок накопичення забруднень у активному мулі [12]. В якості донорів вуглецю також використовуються оцтова кислота, ацетон, глюкоза, метанол, аланін, лактат, етанол та інші [3, 9]. Летючі жирні кислоти (*acetate*, *butyrate*, *propionate*, *formate* та ін.) здійснюють стимулюючий вплив на нітрат-редукцію [13]. Встановлено, що значна частина процесу денітрифікації при недостатці легкоокислюваної органіки відбувається за рахунок ендогенного дихання [14].

Для успішного протікання процесу денітрифікації необхідно, щоб стічні води мали певне співвідношення C/N. Це співвідношення може бути використано для грубої оцінки процесу і визначення необхідності у додаванні зовнішнього джерела вуглецю. При очищенні стічних вод єдиним активним мулом (так звані одномулові схеми) із розташуванням аноксидної зони перед аеробною співвідношення C/N необхідно підраховувати для потоку, що надходить у денітрифікатор (аноксидну зону) і, навпаки, при постденітрифікації – для потоку, що надходить у нітрифікатор (аеробну зону). Співвідношення C/N виражається як ХПК/ N_{заг} або БПК₅/ N_{заг}.

На спорудах денітрифікації органіка в основному використовується: для перетворення нітрату (нітриту) в газоподібний азот, на приріст мулу та в процесах окислення киснем. Необхідне співвідношення C/N для будь-якої споруди може бути підраховане як сума трьох вищезазначених складових.

Теоретичне співвідношення C/N (тобто величина органіки, що видаляється до величини азоту, що видаляється), підраховане згідно з рівнянням реакції процесу денітрифікації, становить:

$$1,25 \text{ мольХПК/моль } (NO^{-3}-N) = 2.86 \text{ кг ХПК/кг } (NO^{-3}-N) [1].$$

Необхідне відношення C/N для реальних умов знаходять з наступного виразу [1]:

$$(C/N)_{\text{практик}} = (C/N)_{\text{опт}} \cdot \frac{1}{f_{C/N}}. \quad (2)$$

Для міських стічних вод співвідношення C/N у вихідній воді повинно бути достатньо високе для гарантування високої швидкості денітрифікації. У таблиці 1 [1, 11] наводяться встановлені оптимальні співвідношення C/N для різних типів органічних речовин, а в таблиці 2 [1] – коефіцієнти ефективності для різних схем споруд, на яких здійснюється процес денітрифікації.

Таблиця 1

Оптимальне співвідношення C/N при застосуванні для процесу денітрифікації різних типів органічних речовин, що використовуються в процесі денітрифікації

Органіка	(C/N) _{опт.}	Одиниці виміру
1	2	3
Органіка стічних вод	3...3,5	кгБПК ₅ /кгN
	4...5	кгХПК/кгN
Органіка активного мулу	1,5...2,5	кг БПК ₅ /кгN
	2,9...3,2	кгХПК/кгN
Метанол	2,3...2,7	кгMeOH/кгN
	3,5...4,1	кгХПК/кгN
	1,0...1,2	моль MeOH/мольMe
Оцтова кислота	2,9...3,5	кгHAc/кгN
	3,1...3,7	кгХПК/кгN
	0,9...1,1	моль HAc/моль N

Коефіцієнт ефективності $f_{C/N}$ для органічної речовини на різних станціях денітрифікації

Схема	$f_{C/N}$
Роздільна, з попередньою денітрифікацією	0,9...1,0
Постденітрифікація	0,2...0,5
Постденітрифікація (з додатковим введенням вуглецю)	0,8...0,9
Із влаштуванням рециклу	0,4...0,6
По типу окислювальних каналів	0,3...0,5

Якщо співвідношення C/N у вихідних стічних водах дуже низьке, це означає, що процес денітрифікації буде протікати тільки частково або він буде протікати при дуже низькій швидкості, що в багатьох випадках буде визначати низький ефект очистки за нітратом. При низьких значеннях співвідношення C/N буде підвищуватися концентрація на виході проміжних продуктів денітрифікації, наприклад, N_2O [15].

Для аналізу рівня впливу на процес денітрифікації співвідношення органічних речовин до нітратного азоту у вихідних стічних водах скористаємося математичною моделлю денітрифікації [16], згідно якої рівняння по визначенню концентрацій забруднень за БСК₅, а також нітратного азоту на виході з денітрифікатору мають наступний вигляд:

$$N = \left(-2 \cdot \sqrt{D} \cdot \cos\left(u + \frac{2\pi}{3}\right) - \frac{A}{3} \right) \cdot N_0; \quad (3)$$

$$L = \left(1 + \lambda \cdot \left(\left(-2 \cdot \sqrt{D} \cdot \cos\left(u + \frac{2\pi}{3}\right) - \frac{A}{3} \right) - 1 \right) \right) \cdot L_0, \quad (4)$$

де $u = \frac{1}{3} \arccos\left(\frac{R}{\sqrt{D^3}}\right)$; $D = \frac{A^2 - 3B}{9}$; $R = \frac{2A^3 - 9AB + 27C}{54}$;

$$A = \frac{\frac{\bar{T}}{1+\bar{T}} \cdot \left(\frac{1}{\lambda} - 2 - \frac{1}{\eta} \right) - \alpha \cdot \delta + 2 \cdot \delta - \delta \cdot \frac{\beta+1}{\lambda}}{\frac{\bar{T}}{1+\bar{T}} - \delta}; \quad C = \frac{\alpha \cdot \left(\frac{\beta+1}{\lambda} - 1 \right) \cdot \delta}{\frac{\bar{T}}{1+\bar{T}} - \delta};$$

$$B = \frac{\alpha \cdot \delta - \left(\frac{1}{\lambda} - 1 \right) \left(1 + \frac{1}{\eta} \right) \frac{\bar{T}}{1+\bar{T}} + \delta \cdot (\alpha - 1) \left(1 - \frac{\beta+1}{\lambda} \right)}{\frac{\bar{T}}{1+\bar{T}} - \delta}; \quad \bar{T} = b_N \cdot T; \quad \alpha = \frac{K_N}{N_0}; \quad \beta = \frac{K_{L_N}}{L_0};$$

$$\eta = \frac{N_0}{\mu_1 \cdot X_{N_0}}; \quad \delta = \frac{b_N}{\mu_{max} \cdot K_0}; \quad \lambda = \frac{N_0}{Y_H \cdot L_0 \cdot \mu_1}.$$

У наведених рівняннях: μ_{max} – максимальна швидкість росту денітрифікуючих мікроорганізмів; N_0 , X_{N_0} , L_0 – початкові концентрації, відповідно, нітратного азоту, біомаси денітрифікуючих мікроорганізмів та

органічних забруднень (субстрату); N , L – концентрації в очищуваній стічній воді, відповідно, нітратного азоту та органічних забруднень; K_N , K_L – константи напівнасичення за нітратним азотом та органічним субстратом; K_0 – коефіцієнт, що враховує вплив кисню, фосфору та інших факторів на денітрифікацію; b_N – питома швидкість лізису біомаси; $T = \frac{V}{Q}$ – середній час перебування стічної рідини в реакторі на стадії аноксидної очистки; Y_H – економічний коефіцієнт виходу біомаси.

Вплив температури на швидкість денітрифікації враховується шляхом коригування максимальної швидкості росту денітрифікуючих мікроорганізмів за рівнянням Вант-Гоффа [1]:

$$\mu_{max}(T) = \mu_{max}(20^\circ\text{C}) \cdot \exp(\chi \cdot (T - 20)) \quad (5)$$

де χ – температурна константа, град⁻¹ (для μ_{max} $\chi = 0,06 - 0,12$ град⁻¹ [1]).

При розрахунках за вказаними формулами приймалися наступні величини коефіцієнтів та констант:

$$\mu_{max} = 1,5 \text{ діб}^{-1} (0,063 \text{ год}^{-1}); b_N = 0,62 \text{ діб}^{-1} (0,026 \text{ год}^{-1});$$

$$Y_H = 0,67 \text{ мгБСК(беззольної речовини біомаси)/мгБСК(органічних речовин);}$$

$$K_{LN} = 20 \text{ мг/л}, K_N = 0,5 \text{ мг/л} [16, 17].$$

Крім цих констант та коефіцієнтів при розрахунках приймалися $K_0 = 0,4$ [9] та $X_{N0} = 1000$ мг/л.

На рисунку побудовані графіки залежності $\bar{N} = f(L_0/N_0)$ при різних значеннях T .

Даний графік підтверджує залежність рівня очистки стічних вод за нітратним азотом від співвідношення L_0/N_0 . Аналіз графіків показує, що для ефективного протікання денітрифікації співвідношення органічного субстрату (БСК) до нітратного азоту на вході у денітрифікатор повинно складати не менше 5. При співвідношенні L_0/N_0 більше десь 10 процес нітрат-редукції для всіх значень T майже не лімітується органічними речовинами.

Висновки

1. Літературний огляд, та теоретичні дослідження показали, важливість для процесу денітрифікації наявності у стічних водах органічних речовин. В якості донора органічного вуглецю для денітрифікації може використовуватись широкий спектр органічних речовин.

2. Виконані чисельні розрахунки показали, що для ефективного протікання денітрифікації співвідношення L_0/N_0 повинно складати не менше 5. При співвідношенні L_0/N_0 більше 10 процес нітрат-редукції практично не лімітується органічними речовинами.

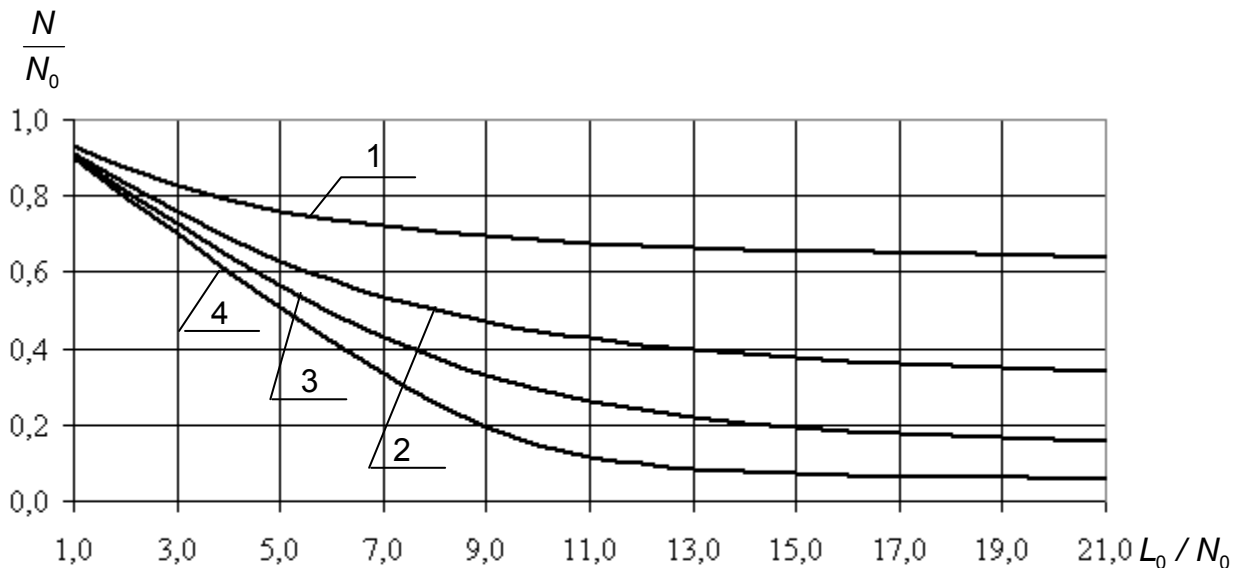


Рисунок. Графіки залежності $\bar{N} = f(L_0/N_0)$, при різних значеннях T
 1 – $T = 1$ год; 2 – $T = 2$ год; 3 – $T = 3$ год; 4 – $T = 5$ год

Список літератури

1. *Wastewater treatment. Biological and chemical processes* / M. Henze, P. Harremoës, la Cour Jansen, E. Arvin. – New York: Springer, 2002. – 430 p.
2. Патраучан М. А., Радченко О. С. Процессы денитрификации и их роль в анаэробной очистке питьевой и сточных вод // *Химия и технология воды*. – 1995. – т. 17, №6. – С. 629 – 650.
3. Яковлев С. В., Карюхина Т. А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. – М.: Стройиздат, 1980. – 200с.
4. Lucas A., Villasenor R. J., Fernandez F. J. Denitrification potential of industrial wastewaters // *Wat. Res.* – 2005. – Vol. 39. – P. 3715–3726.
5. Siegrist H., Guier W. Nitrogen removal in activated sludge systems including denitrification in secondary clarifiers // *Wat. Sci.Tech.* – 1994. – Vol. 30, № 6. – P. 9–16.
6. Голубовская Э. К. Биологические основы очистки воды. – М.: ВШ, 1978. – 272 с.
7. Лукиных Н. А., Липман Б. Л., Криштул В. П. Методы доочистки сточных вод. М.: Стройиздат, 1978. – 156 с.
8. Awadallah R. M., Soltan M. E., Shabeb M. S. A., Moalla S. M. N. Bacterial removal of nitrate, nitrite and sulphate in wastewater // *Wat. Res.* – 1998. – Vol. 32, №.10. – P. 3080–3084.
9. Marazioti C., Kornaros M., Lyberatos. Kinetic modeling of a mixed culture of *Pseudomonas Denitrificans* and *Bacillus subtilis* under aerobic and anoxic operating conditions // *Wat. Res.* – 2003. – Vol. 37. – P. 1239–1251.

10. *Martienssen M., Schops R.* Population dynamics of denitrifying bacteria in a model biocommunity // *Wat. Res.* – 1999. – Vol. 33, №3. – P. 639–646.
11. *Проектирование* сооружений для очистки сточных вод (справочное пособие к СНИП). М.: Стройиздат, 1990. – 192 с.
12. *Соловьёва Е. А.* Особенности работы аэротенков и отстойников при удалении азота и фосфора: Автореф. дис... канд. техн. наук. – С-Пб., 2003. – 24с.
13. *Eilersen A.M., Henze M., Kloft L.* Effect of volatile fatty acids and trimethylamine on denitrification in activated sludge // *Wat. Res.* – 1995. – Vol. 29, №5. – P. 1259–1266.
14. *Загорский В. А., Данилович Д. А., Белов Н. А., и др.* Реконструкция аэротенков Люберецкой станции аэрации с внедрением технологии нитри-денитрификации // *Водоснабжение и санитарная техника.* – 1999. – №10. – С. 28 – 31.
15. *Hanaki M., Hong., Matsuo T.* Production of Nitrous Oxide Gas during Denitrification of Wastewater // *Wat. Sci. Tech.* – 1992. – Vol. 26, №5/6. – P. 1027–1036.
16. *Олійник О.Я., Поліщук О.В., Калугін Ю.І.* Математичне моделювання процесу денітрифікації у спорудах по типу коридорних аэротенків // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки.* – К.:КНУБА. – 2007. – Вип.8. – С. 67–78.
17. *Василенко О.А., Поліщук О.В.* Теоретичні передумови до створення математичної моделі технології денітрифікації // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури.* Вип.19. – ОДЕСА.:ОДАБА, 2005. – С. 170–175.