

УДК 628.3:664

О.І. Семенова, к.т.н., доцент
Національний університет харчових технологій, Київ
Л.Р. Решетняк, к.т.н., доцент
Національний авіаційний університет, Київ
Н.О. Бублієнко, к.т.н., доцент
О.А. Семенова, студентка IV курсу
Національний університет харчових технологій, Київ

БИОЛОГИЧНЕ ДЕФОСФАТУВАННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ ВОД

Промислові та побутові стічні води містять вуглеводні, азотні і фосфатні сполуки. Фосфорні складові забруднювальних речовин спричинюють особливо негативний вплив на водні об'єкти та їх мікрофлору. Була розроблена математична модель біологічного дефосфатування в аеробно-анаеробних процесах обробки стічних вод.

Ідентифіковані домінуючі види мікроорганізмів активного мулу, які споживають фосфоровмісні субстрати.

Ключові слова: *біологічне дефосфатування, стічні води, аеробно-анаеробний процес очищення, цеоліти.*

O.I. Semenova, Ph. D. Technics, associate professor
Natioanal University of Food Technology, Kyiv
L.R. Reshetniak, Ph. D. Technics, associate professor
National Aviation University, Kyiv
N.O. Bubliencko, Ph. D. Technics, associate professor
O.A. Semenova, student
Natioanal University of Food Technology, Kyiv

BIOLOGICAL DESPHOSPHORIZATION OF INDUSTRIAL WASTEWATER

Industrial and domestic waste water contains hydrocarbons, nitrogen and phosphorus compounds. Phosphate components of pollutants cause particularly negative impact on water bodies and their microflora. We A mathematical model of biological desphosphorisation in aerobic-anaerobic wastewater treatment processes has bin developed.

Dominant species of microorganisms that consume phosphorus substrates lg an active sludge biological community have been identified.

Keywords: *Biological desphosphorisation, wastewater, aerobic-anaerobic purification process, zeolites.*

О.И. Семенова, к.т.н., доцент
Национальный университет пищевых технологий, Киев
Л.Р. Решетняк, к.т.н., доцент
Национальный авиационный университет, Киев
Н.О. Бублиенко, , к.т.н., доцент
О.А. Семенова, студентка IV курса
Национальный университет пищевых технологий, Киев

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕФОСФАТИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Промышленные и бытовые сточные воды содержат углеводороды, азотные и фосфатные соединения. Фосфорные составляющие загрязняющих веществ вызывают особенно негативное влияние на водные объекты и их микрофлору. Нами была

разработана математическая модель биологического дефосфатирования в аэробно-анаэробных процессах обработки сточных вод. Идентифицированы доминирующие виды микроорганизмов, которые потребляют фосфорсодержащие субстраты биоценозом активного ила.

***Ключевые слова:** биологическое дефосфатирование, сточные воды, аэробно-анаэробный процесс очистки, цеолиты.*

Постановка проблеми. Погіршення екологічного стану є однією з основних загроз сталого розвитку країни. Чи не в першу чергу це стосується стану природної води, якість якої неуклібно погіршується. Основними забруднювачами природних вод є нафтопродукти, важкі метали, сполуки фосфору. При потраплянні до природних водойм вони обумовлюють розвиток ряду надзвичайно негативних процесів, зокрема, загнивання та цвітіння води.

Основними причинами потрапляння даних речовин вказаних поллютантів у природні водойми є недосконалість систем очистки стічних вод та абсолютно безконтрольне використання синтетичних миючих засобів з великою часткою сполук фосфору в їх складі. Оскільки законодавчим шляхом обмежити чи контролювати використання синтетичних миючих засобів поки що неможливо, то для збереження природних водойм залишається лише один шлях — вдосконалення систем очищення стічних вод перед їх скиданням до природних водойм [7].

Багато років підприємства харчової промисловості практично не здійснювали екологізацію виробництва, раціональну утилізацію чи очищення відходів. Для виправлення даної ситуації необхідно застосовувати принципово нові і удосконалювати існуючі природоохоронні технології [9].

Скид у поверхневі водойми великої кількості неочищених стічних вод призвів до того, що на теперішній час всі водні джерела України за рівнем вмісту забруднювальних речовин наблизились до 5 класу.

Вуглеводні, азотні й фосфорні сполуки являються основними видами забруднень виробничих та побутових стічних вод. Особливо негативний вплив на водні об'єкти та їх мікрофлору спричиняють фосфатні складові забруднення, які призводять до евтрофікації водойм. Фосфати являються чи не найбільш небезпечним компонентом, значний відсоток якого утворюється внаслідок діяльності агропромислового комплексу, підприємств харчової промисловості та житлово-комунального господарства, що погіршує якість природних вод.

Евтрофікація – процес росту біологічної рослинності водойм, який відбувається внаслідок перевищення балансу поживних речовин.

Потрапивши у воду, сполуки фосфору, включаються в біохімічні цикли внутрішньоводоймних процесів його колообігу і вже практично не залишають її. Наявність фосфатів викликає біологічне обростання трубопроводів, колекторів та іншого каналізаційного обладнання.

Основне джерело фосфору у виробничих стічних водах — це синтетичні ПАР. Більша частина фосфору знаходиться в стоках в розчиненому стані. У стічних водах, які поступають на очищення фосфор знаходиться у формі поліфосфатів і ортофосфатів. При цьому в основному це поліфосфати у вигляді миючих розчинів і ортофосфати, які є похідними процесів гідролізу поліфосфатів і складають 20-35% від загального фосфору. Концентрація загального фосфору для виробничих стічних вод складає від 5 до 16%, в основному 8% [5, 8].

Матеріали і методи. Дослідження проводились на спеціально сконструйованих лабораторних установках, які представляють собою поєднання аеротенка змішувача, вторинного відстійника і установки, що працює в анаэробних умовах. Вибір аеротенка-змішувача пояснюється його перевагами над іншими типами аеротенків, а саме:

можливістю досягати однакової концентрації забруднювальних речовин, активного мулу і кисню повітря по всьому об'єму споруди. Метою модернізації традиційної установки аеробної ферментації, яка складається з двох ємностей — аеротенка і резервуара для відстоювання муло-водяної суміші, являлась заміна традиційних вторинних відстійників, які не завжди задовільняють встановленим вимогам двогодинного відстоювання муло-водяної суміші і розділення її на очищену стічну воду і активний мул [12].

Концентрацію фосфатів у вихідній та очищеній стічній воді та кількість розчиненого кисню визначали за стандартними методиками.

Результати і обговорення. Найбільша перевага віддається біологічному способу дефосфатування. Суть біологічного дефосфатування полягає в тому, що окремі види мікроорганізмів активного мулу у визначених умовах їх культивування поглинають фосфати з рідкої фази (стічної води) і виводять їх із очисних споруд разом із надлишковою біомасою мулу.

Біологічне дефосфатування має великі переваги перед фізико-хімічним, так як не вимагає для його здійснення будь-яких хімічних реагентів і тому являється перспективним способом обробки стічних вод, які містять фосфор. Однак технологія біологічного дефосфатування в промислових масштабах до теперішнього часу не відпрацьована і тому не дає ефективних результатів.

В процесі біологічного очищення стічних вод концентрація фосфору знижується. Однак після біологічного окиснення забруднень стоків, вміст фосфору дорівнює 1,0-3,0 мг/дм³, що перевищує значення ГДК по фосфору для скиду очищених вод у поверхневі водойми у 2-5 разів [1, 3].

Для того, щоб знижити вміст фосфору в очищених стічних водах необхідно передбачити впровадження додаткових анаеробних споруд, в яких здійснюється утворення летких жирних кислот. При цьому кількість фосфору, який поглинається активним мулом, збільшується в декілька разів.

Встановлено, що бактерії роду *Acinotobacter*, *Arthrobacter*, *Hyphomicrobium* і *Sphaerobacter natans* мають підвищену здатність до акумулювання фосфатів. Ці бактерії у великій кількості були знайдені в активному мулі досліджуваних очисних споруд.

Якщо стічні води будуть низькоконцентрованими за органічними забруднювальними речовинами, кількість летких жирних кислот буде недостатньою для розвитку фосфорпоглинаючих бактерій.

Основним методом біологічного видалення фосфору є анаеробне оброблення зворотного рециркуляційного активного мулу. Застосування такої технології дозволяє видалити фосфати із стічних вод з ефективністю 90% [2].

При використанні по черзі анаеробного і аеробного оброблення суміші стічної води і активного мулу ефект видалення фосфорвмісних сполук досягає 70%. Процес біологічного видалення фосфору із стічних вод представлений на Рис 1.

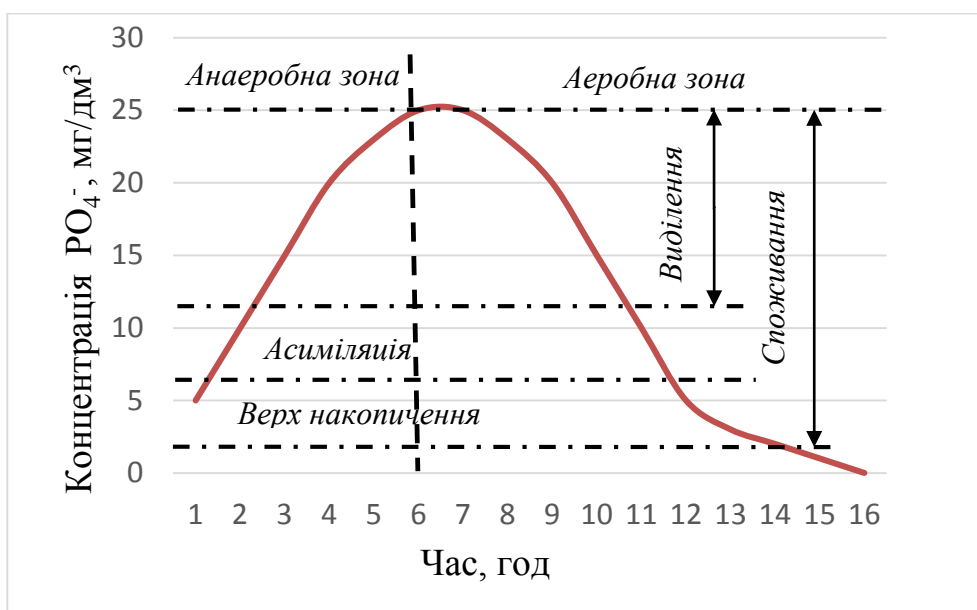


Рис. 1. Виділення і споживання фосфору в залежності від часу

В анаеробній очисній споруді дефосфотуючі бактерії синтезують продукт запасу РНА (polyhydroxyalkanoatg), поглинаючи з біорозчеплюваного субстрату стічних вод та вивільнення енергії при внутрішньоклітинному гідролізі поліфосфатів. При цьому відбувається висолювання фосфатів у зовнішнє середовище.

В аеробній очисній споруді РНА та органічні речовини, які містяться в стічних водах, окиснюються бактеріями.

При респірації кисню виділяється енергія, яка необхідна бактеріям для відновлення запасу поліфосфатів та для їх росту.

В середині біомаси, яка здійснює очищення, функціонують такі наступні субстанції РНА, які синтезовані із летких жирних кислот, складаючи вуглеводи; леткі жирні кислоти, які містять максимальну кількість атомів вуглецю; глікоген, який забезпечує механізми біологічного дефосфатування; катіони Ca²⁺, Mg²⁺ та K⁺, які виділяються в анаеробній стадії видалення фосфору [4].

Процес видалення фосфору залежить від вмісту летких жирних кислот (VFA) в анаеробній фазі та віку активного мулу. Ця залежність відображається прямою лінією:

$$P_{rel} = \alpha + \beta + VFA_{upt} \quad (1)$$

Поглинання фосфору в керованих стадіях відповідає логарифмічній кривій і визначається за формулою:

$$P_{upt} = \gamma + \sigma \ln(VFA_{upt}) \quad (2)$$

Повне видалення фосфору (P_{rem}) може бути визначено за формулою:

$$P_{rem} = P_{upt} - P_{rel} \quad (3)$$

Емпіричні коефіцієнти α і β , γ і σ залежать від віку активного мулу, що відображено на Рис. 2 та Рис. 3.

При збільшенні віку активного мулу зростає розклад фосфоропоглинаючих організмів і, відповідно, це призводить до лізису поліфосфатів.

Були визначені основні види фосфоровмісних сполук (Р-артофосфата, Р-струвіта, Р-гідрооксиapatита), їх вміст в стічних водах різного походження і динаміка зміни їх процентного вмісту в залежності від значення рН.

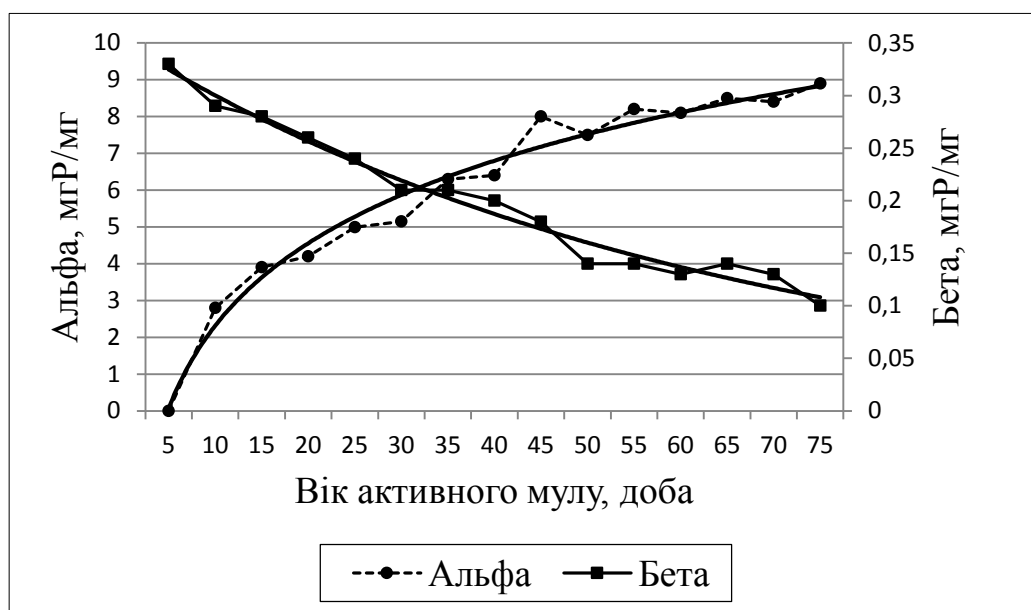


Рис 2. Значення коефіцієнтів альфа і бета в залежності від віку активного мулу.

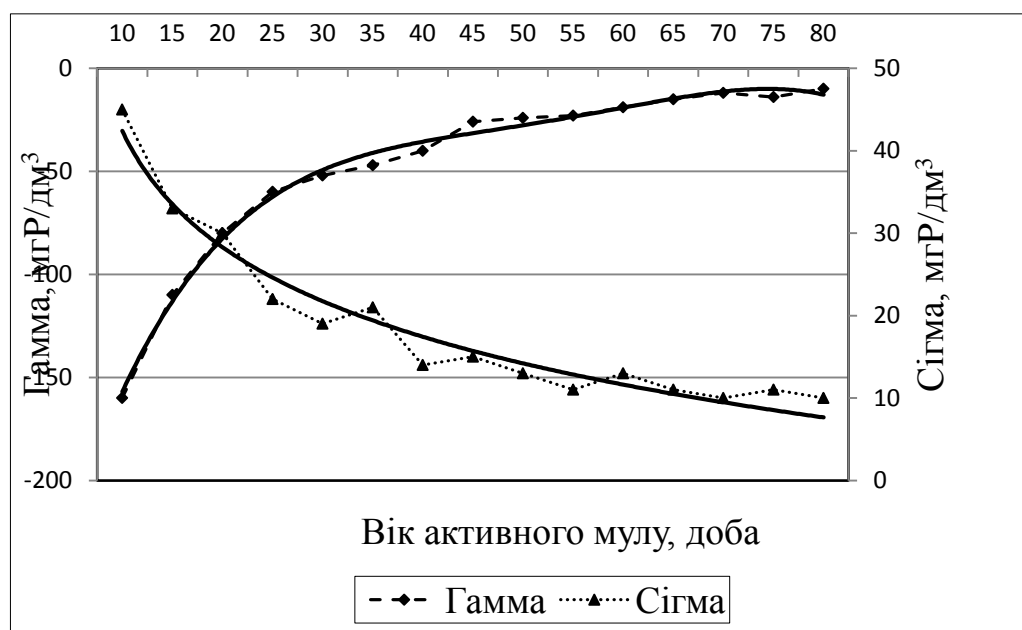


Рис 3. Значення коефіцієнтів гамма і сігма в залежності від віку активного мулу.

Також було визначено, що чим більша концентрація кисню в муловій суміші, тим більший ступінь видалення фосфору, так при зміні концентрації кисню від 0,5 до 4,0 мг/дм³ ефективність видалення фосфору змінювалась від 13 до 29% [6].

Найбільша швидкість вилучення фосфатів досягала в перші 40 хвилин ведення процесу, потім швидкість знижувалась і протягом 2 годин процесу дефосфатування виходила на постійний рівень.

Питома константа швидкості вилучення фосфатів збільшувалась з ростом початкової їх концентрації при дозі 2,8 мг/дм³ виходила практично на постійний рівень.

В результаті проведених досліджень не вдалось досягти концентрацій фосфатів після біологічного дефосфатування, які задовольняють нормам рибогосподарських водойм. Але ефективність дефосфатування все ж таки збільшилась до 40%. Для більш повного очищення

стічних вод від фосфору необхідно проводити доочищення реагентними способами. При введенні реагентів (солей амонію, заліза, вапна) в очищену воду, фосфати акумулюються пластівцями, які утворюються після гідролізу коагулянтів. При цьому також відбувається і процес хемосорбції. Ефективність видалення фосфатів в цьому випадку зумовлена практично тільки дозою реагенту, так низькі дози реагенту – до 1 мг/дм³ не призводили до видалення сполук фосфору. Крім того, процес адсорбції фосфатів ускладнювався високим вмістом завислих речовин. Одним із найбільш популярних коагулянтів в теперішній час являється оксихлорид амонію.

Крім того, такі природні сполуки, як цеоліти добре зарекомендували себе іонообмінними та сорбентами для очищення природних та стічних вод. Зокрема клиноптилоліт є ефективним сорбентом для вилучення із стоків біогенних елементів (азот та фосфор). Крім того у якості сорбенту може бути використаний відпрацьований цеоліт, який також може бути застосований і для вилучення металів із розчинів [10, 11].

Одержані результати досліджень свідчать про ефективність застосування цеоліту (криптилоліту) для видалення із стічної води сполук фосфору.

Адсорбційну ємність сорбенту була визначена за формулою:

$$A = \frac{C_{\text{поч}} - C_{\text{кінц}}}{n} \cdot V,$$

де $C_{\text{поч}}$ — початкова концентрація фосфатів у розчині, мг-екв/дм³;

$C_{\text{кінц}}$ — кінцева концентрація фосфатів у розчині, мг-екв/дм³;

n — наважка сорбенту, г;

V — об'єм стічної води, взятої для дослідження, дм³.

Результати розрахунків представлені на рис.4.

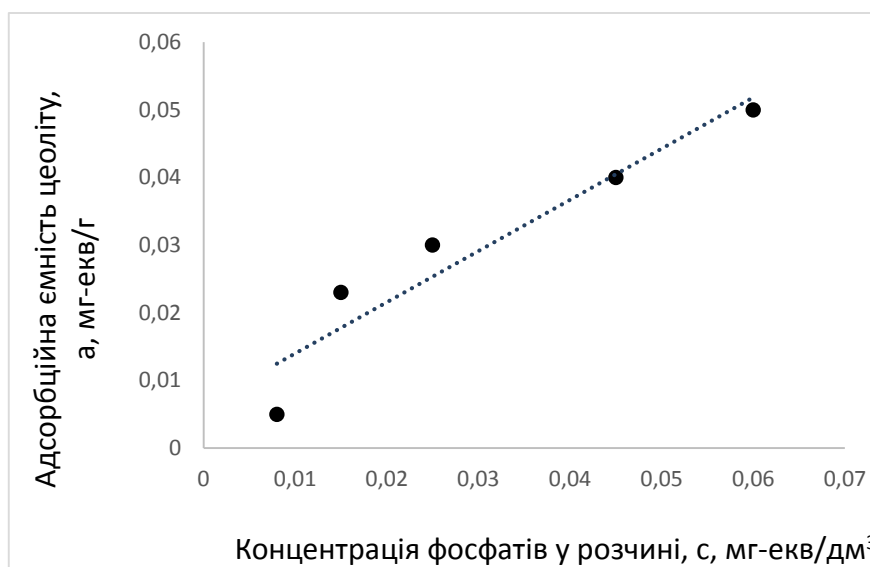


Рис.4. Ізотерма сорбції фосфатів на природному сорбенті (цеоліті).

Аналізуючи ізотерму сорбції фосфатів на природному сорбенті (рис. 4) слідє, що крива ізотерми знаходиться в області низьких концентрацій і є першою стадією ізотерми Ленгмюра. Це показує поступове вилучення фосфатів на сорбенті, але поки рівноваги цього процесу не досягнуто. Це пояснюється низькими початковими концентраціями фосфору у досліджуваних розчинах.

Висновки

Фосфатні складові забруднень стічних вод призводять до евтрофікації водойм. Для усунення цієї проблеми розроблена математична модель біологічного дефосфатування в анаеробно-аеробних процесах обробки стічних вод.

Визначено, що в анаеробній очисній споруді дефосфатуючі бактерії синтезують продукт запасу РНА і відбувається висолювання фосфатів в зовнішнє середовище. При аеробній ферментації РНА та органічні речовини окислюються специфічними мікроорганізмами. Встановлено, що для доочищення стічних вод від фосфору доцільно використовувати фізико-хімічні способи із застосуванням солей амонію та заліза або природних сорбентів (цеолітів).

Література

1. Baker K.H. Effect of Oxidizing Disinfectants (Chlorine, Monochloramine and Ozone) on *Helicobacter pylori*/ K.H. Baker, J.P. Hegarty, B. Redmond et al.// *Applied and Environmental Microbiology*, — 2002.- v.68 - №2. – p. 981-984.
2. Karaphar N. Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solution.//*Journal of Hazardous Materials*.—2009. – v. 170. - №2-3. – p. 1186-1191.
3. Lu S.G. Bai S.Q. Zhu L., Shan H.D. Removal mechanism of Hazardous Materials.—2009. – v/ 161. - № 1. – p. 95-101.
4. Melike Yalili Rishe, Kadir Kestioglu, Taner Yonar Landfill leach ate treatment by the combination of physicochemical methods//*Biology Environmental Scientific*. 1 (1) – 2007. – p. 37-43.
5. Song Y., Hahn H.H., Hoffmann E. Effect of solution condition on the precipitation for recovery. A thermodynamic evaluation//*Chemosphere*.—202. – v. 48. - №10. – p.1029-1034.
6. Долина Л.Ф. Очистка сточных вод от биогенных элементов: Монография— Днепропетровск: Континент, 2011. – 198 с.
7. Залежність якісних показників поверхневих водних джерел України під впливом техногенних забруднень/ Ю.П. Яковенко, П.Д.Хорунжий, Т.П. Хомуцька та інші // Тези доповідей міжнародної наук.-прак. конф. «Сучасні проблеми охорони довкілля, раціонального використання водних ресурсів та очистки природних та стічних вод», Миргород, 2007 – К.:Знання, 2007.- С. 24-28.
8. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води: навч. посіб. / А.К. Запольський. – К.: Вища школа. – 2005. – 671 с.
9. Левандовський Л.В., Природоохоронні технології та обладнання: підруч. / Л. В. Левандовський, Н.О. Бублієнко, О.І. Семенова – К.: НУХТ, 2013. – 243 с.
10. Мацуська О.В. Статистика та кінетика сорбції фосфатів на природному цеоліті у періодичних умовах/ О.В. Мацуська, Р.П. Параняк, Я.М. Гумницький // *Водне господарство України*. – 2011. - №2 – с.25-29.
11. Параняк Р.П. Загальна характеристика природних сорбентів та їх використання у промисловості та сільському господарстві / Параняк Р.П., Мацуська О.В., Романець М.М. // *Сільський господар*. – 2008. - №5/6 – с.38-42.
12. Подорван Н. И. Удаление соединений фосфора из сточных вод / Подорван Н. И., Глоба Л. И., Куликов Н. И. // *Химия и технология воды*. — 2005. — № 1. — С. 591—606.