

ТРАНСФОРМАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЯХ Г. Б-ДНЕСТРОВСКОГО

Рассмотрены процессы трансформации неорганических соединений азота с учётом сложного состава сточных вод, поступающих на очистные сооружения города, и параллельного протекания реакций нитрификации и денитрификации. Проведён анализ и количественная оценка данных процессов на очистных сооружениях г. Б-Днестровского.

Ключевые слова: очистные сооружения, нитрификация, денитрификация, активный ил, сточные воды.

Вступление.

Соединения азота относятся к основным биогенным веществам в сточных водах (СВ) города, которые представляют смесь производственных и коммунально-бытовых СВ (а также, возможно, и поверхностного стока с урбанизированной территории). Азот в СВ присутствует в составе органических (белки, аминокислоты и мочевина) и неорганических соединений (аммонийный, нитритный и нитратный азот).

В настоящее время одной из важных задач является минимизация негативного воздействия потока городских СВ на экологическое состояние водных объектов и экосистем. Неорганические соединения азота, поступающие в водный объект, способствуют процессам эвтрофикации, негативно влияют на водные биоценозы, делают водный объект непригодным для хозяйственно-питьевого и коммунально-бытового водопользования [1-3]. Национальными стандартами качества нормируются содержание азота аммонийного, нитратов и нитритов в питьевой воде и воде водных объектов различного народнохозяйственного назначения [4, 5].

В большинстве населённых пунктов для очистки общегородского потока СВ применяются механические и биохимические методы, которые, по мнению [6], неэффективны для удаления соединений азота из СВ. Большинство исследований процессов очистки СВ от соединений азота основано на разделении процессов нитрификации и денитрификации, однако, как отмечалось ранее, городские СВ характеризуются одновременным присутствием всех форм соединений азота, а поэтому процессы их биотрансформации следует рассматривать параллельно, с учетом того, что продукты одних реакций являются исходными веществами в других.

Целью данной работы является рассмотрение процессов трансформации соединений азота, а также возможности повышения эффективности их удаления, с учётом сложного состава городских СВ.

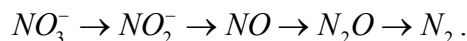
Объекты и исходные материалы исследования.

Существуют различные методы удаления соединений азота из СВ: например, ионный обмен, отдувка воздухом для удаления азота аммонийного, электродиализ, химическое восстановление азота нитратного и др. [7]. Однако, в подавляющем большинстве случаев, на общегородских очистных сооружениях трансформация различных форм соединений азота происходит в условиях биохимической очистки СВ в аэротенках. На основании [7, 8] можно выделить следующие процессы трансформации азотных соединений. Аммонификация – процесс биоразложения органических соединений, содержащих азот, который сопровождается выделением азота аммонийного. Нитрификация – процесс трансформации азота аммонийного в азот

нитратный при помощи аэробных нитрифицирующих бактерий активного ила (АИ) аэротенков



Денитрификация – это анаэробный процесс превращения нитрата в молекулярный азот



Таким образом, удаление азота из СВ, проходящих очистку, происходит за счёт потребления микроорганизмами и перехода в молекулярный азот.

Условия для проведения нитрификации:

- 1) содержание растворённого кислорода: оптимальные значения составляют 1,5–2,0 мг/дм³;
- 2) наличие CO₂ (является одним из продуктов аммонификации);
- 3) рН СВ в диапазоне 7,5–8,5;
- 4) температура 20–25 °С;
- 5) низкая нагрузка на АИ (нагрузка на АИ по органическому веществу не должна превышать 0,05–0,2 кгБПК_п/кг АИ);
- 6) возраст АИ: для поддержания устойчивости процесса необходимо поддерживать высокий возраст АИ (оптимальный возраст АИ – 10–12 суток).

Условия для проведения денитрификации:

- 1) дефицит кислорода (поскольку микроорганизмы-денитрификаторы при наличии достаточного количества кислорода используют его в качестве акцептора электронов);
- 2) наличие легко разлагаемой органики (денитрификационный потенциал БПК₅ = 4C_{N(NO₃)});
- 3) возраст АИ: с увеличением возраста АИ процесс денитрификации замедляется.

Видно, что по условиям осуществления нитрификация и денитрификация представляют собой два противоположных процесса, поэтому необходимо их технологическое разделение.

СВ города, наряду с неорганическими соединениями азота, содержат органические вещества, которые также подвергаются биоразложению в аэротенках. Процесс удаления органических веществ и нитрификация являются конкурирующими по потреблению растворённого кислорода, поэтому, в случае необходимости проведения нитрификации СВ, необходимо разделить данные процессы или обеспечить необходимое количество кислорода для их протекания.

В данной работе рассмотрены процессы трансформации неорганических соединений азота – нитрификация и денитрификация – в СВ г. Белгорода-Днестровского, проходящих очистку на общегородских очистных сооружениях. В городе функционирует неполная раздельная система канализации, для которой характерно совместное отведение производственных и коммунально-бытовых СВ на расположенные за городской чертой очистные сооружения, где происходит их механическая и биохимическая очистка. Выпуск недостаточно очищенной СВ осуществляется на расстоянии 8 м от уреза воды у дна Днестровского лимана. На данных очистных сооружениях существует проблема неэффективной очистки СВ от неорганических соединений азота. Фактическое количество сбрасываемого азота аммонийного превышает установленный лимит в 1,8 раза, а количество сбрасываемых

нитритов – в 4,7 раза. Биохимическая трансформация соединений азота, в основном, происходит в аэротенке-смесителе, объемом 5400 м³ который состоит из трёх коридоров; АИ подаётся из вторичных отстойников в начало первого коридора. Дальнейшее продолжение реакций нитрификации и денитрификации происходит во вторичных отстойниках и биопрудах. Время пребывания СВ в аэротенке – 10-11 часов, в биопрудах – 7-10 суток.

Для изучения происходящих на очистных сооружениях города процессов нитрификации и денитрификации были использованы результаты химического анализа проб СВ за период 2005-2006 гг., которые отбирались на следующих стадиях процесса очистки СВ: на входе в очистные сооружения, на выходе из первичного отстойника, на выходе из вторичного отстойника и перед выпуском СВ, прошедших очистку, в Днестровский лиман. На основании этих данных автором было проведено изучение изменения содержания азота аммонийного, нитритного и нитратного на различных стадиях процесса очистки в 2005-2006 гг. Так, повышение содержания NH_4^+ в основном, имеет место в весенне-летний период. Осреднение СВ по данному веществу происходит в биопрудах – на этой стадии процесса очистки величина среднеквадратического отклонения концентрации азота аммонийного от среднего значения уменьшается в 2 раза. Отмечается тенденция увеличения содержания нитритов в СВ, поступающих на очистные сооружения в летний период. При прохождении СВ стадий процесса очистки увеличивается непостоянство концентрации NO_2^- : так, величина среднего квадратического отклонения на входе составила 0,671 мг/дм³, на выходе из вторичного отстойника – 6,016 мг/дм³, на выходе из очистных сооружений – 1,078 мг/дм³. Наблюдается повышение содержания нитратов в апреле-мае и августе-сентябре. Аналогично содержанию нитритов, концентрация NO_3^- в СВ на выходе из вторичного отстойника подвержена значительным колебаниям (так, величина среднего квадратического отклонения концентрации нитратов на входе в очистные сооружения составляет 5,81 мг/дм³, на выходе из вторичного отстойника – 42,12 мг/дм³, на выходе из очистных сооружений – 46,23 мг/дм³).

В процессе очистки СВ на общегородских очистных сооружениях доля азота, входящего в состав различных неорганических соединений, меняется (табл. 1).

Таблица 1 – Долевое содержание соединений азота в СВ на различных стадиях очистки

Группа соединений азота	Содержание в СВ, % от общего количества соединений азота			
	вход	выход из первичного отстойника	выход из вторичного отстойника	выход в лиман
NH_4^+	95,9	92,4	44,5	29,8
NO_2^-	0,3	0,4	1,9	2,1
NO_3^-	3,8	7,2	53,6	68,1

Наиболее интенсивно нитрификация протекает в аэротенке (удаление соединений азота осуществляется микробиологическим путём) и биопрудах (главным образом, из-за продолжительного времени пребывания СВ). Коэффициент корреляции между среднемесячной концентрацией аммиака и нитратов составляет -0,581 и на уровне значимости 0,05 является статистически значимым. В наибольшей степени результат процесса нитрификации зависит от количества растворённого кислорода в

СВ. Так, коэффициент корреляции между среднемесячной концентрацией растворённого кислорода в СВ на выходе из вторичного отстойника и среднемесячной концентрацией аммиака на выпуске в лиман составляет -0,281 и на уровне значимости 0,05 является статистически значимым.

Зная время прохождения СВ по стадиям процесса очистки и используя схему проведения анализов проб СВ можно определить степень очистки СВ по ряду загрязняющих веществ (ЗВ) (табл. 2).

Таблица 2 – Средняя степень очистки СВ от основных ЗВ (%) и кратность увеличения концентрации нитратов и нитритов (2005-2006 гг.)

ВВ	БПК ₅	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
95,4	93,7	73,9	15,0	26,6

Нагрузка на АИ определяется содержанием органических веществ в СВ (по показателю БПК₅). Так, коэффициент корреляции между БПК₅ в СВ на входе в очистные сооружения и степенью очистки от органических ЗВ составил 0,357 (на уровне значимости 0,05 является статистически значимым), что свидетельствует о приспособленности АИ к высоким нагрузкам. Выявлена обратная связь между содержанием органических ЗВ в СВ на входе в очистные сооружения и степенью очистки от азота аммонийного (значимый на уровне значимости 0,05 коэффициент корреляции составил -0,253).

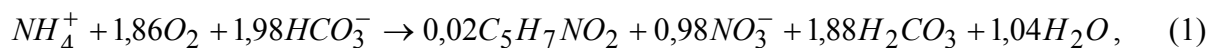
На основании среднего содержания неорганических соединений азота в СВ на разных стадиях процесса очистки, нами был составлен следующий массовый баланс азота (в расчёте на 1 дм³ СВ)

$$\underbrace{74,0 \text{ мг}(N)_{\text{NH}_4^+} + 0,075 \text{ мг}(N)_{\text{NO}_2^-} + 0,87 \text{ мг}(N)_{\text{NO}_3^-}}_{\text{Вход}} = \underbrace{15,7 \text{ мг}(N)_{\text{NH}_4^+} + 0,421 \text{ мг}(N)_{\text{NO}_2^-} + 10,4 \text{ мг}(N)_{\text{NO}_3^-}}_{\text{Выход}}$$

Таким образом, при прохождении СВ очистки удаляется 65 % азота в результате потребления сообществом микроорганизмов активного ила и денитрификации.

Автором рассмотрены процессы трансформации соединений азота в ходе очистки СВ сложного состава и приведены количественные оценки изменения содержания рассматриваемых веществ в СВ г. Б-Днестровского.

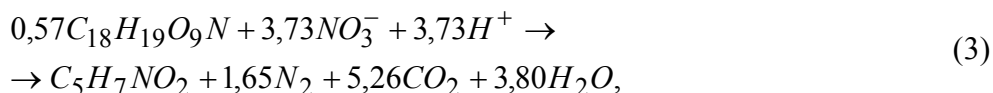
Исходя из суммарного уравнения нитрификации (1) [7,8]



в 1 дм³ СВ из 1 моля удаляемого азота аммонийного образуется 0,98 моля азота нитратного. В нашем случае, из всего количества удаляемого NH₄⁺ (58,3 мг) теоретически должно образоваться 57,134 мг NO₃⁻. Однако фактически, за счёт неполной нитрификации, из азота аммонийного образовалось 0,346 мг азота нитритного. Учитывая процесс окисления NH₄⁺ до NO₂⁻ (2)



данное количество образовавшегося азота NO_2^- соответствует 0,342 мг удалённого NH_4^+ , (из уравнения (2) на 1 мг удаляемого азота аммонийного образуется 0,987 мг азота нитритного). Таким образом, теоретическое количество азота нитратного, образовавшегося из азота аммонийного, составит 56,8 мг. В результате полной нитрификации всё содержащееся в СВ количество азота нитритного переходит в азот нитратный, т.е. 0,421 мг NO_2^- при окислении образует 0,421 мг NO_3^- . Таким образом, общее количество азота нитратного в результате полной нитрификации составит 57,221 мг. Фактически количество азота нитратного составило 9,53 мг. Это значит, что 47,691 мг азота было потреблено микроорганизмами АИ и перешло в N_2 в результате процесса денитрификации. Исходя из уравнения денитрификации (3) [7, 8]



количество образовавшегося N_2 составило 42,16 мг или 0,884 мг на 1 мг удаляемого NO_3^- . Очистка 1,4 млн м³ СВ в 2006 г. привела к образованию 59,02 кг N_2 .

Методы исследования.

Изучение процессов нитрификации и денитрификации проводилось на основе биохимических уравнений соответствующих процессов (1)-(3). Обработка исходных данных, определение и оценка значимости связей между показателями проводилась на основе рекомендаций, расчётных формул и табличных значений, представленных в [9].

Результаты исследования и их анализ.

Анализ изменения содержания различных форм азота при прохождении СВ процесса очистки позволяет сделать вывод о том, что на очистных сооружениях г. Б-Днестровского происходит одновременное удаление органических веществ из СВ, неполная нитрификация и денитрификация.

Одним из методов решения проблемы удаления нитритов и азота аммонийного на очистных сооружениях г. Б-Днестровского может стать создание условий для проведения полной нитрификации, в частности, подача необходимого количества кислорода в СВ. Так, теоретический расчёт [7, 8] показал, что для окисления 1 мг азота аммонийного необходимо затратить 4,34 мг кислорода. Из уравнения реакции (4)



для полной нитрификации 74 мг азота аммонийного и 0,075 мг азота нитритного, содержащихся в 1 л СВ, подающейся на очистку, необходимо 314,69 мг O_2 .

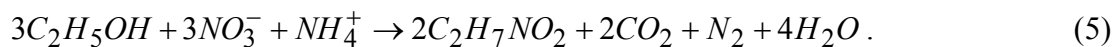
Растворённый в СВ кислород, в основном, потребляется АИ для осуществления таких процессов трансформации загрязняющих веществ как окисление органических соединений, а также нитрификации. Поэтому, зная количественные изменения содержания БПК₅ и азота аммонийного в СВ на входе в аэротенк и выходе из него, можно определить величину фактического потребления кислорода АИ. Среднее значение БПК₅ на входе в аэротенк составило 235 мг/дм³, а на выходе из вторичного отстойника – 20,8 мг/дм³. Значит, за 12 ч пребывания в аэротенке и вторичном

отстойнике (в которых происходит контакт СВ с АИ), было потреблено 214,7 мг O₂ на окисление органических веществ. На окисление аммонийного азота (36,39 мг) до нитратов было затрачено 157,91 мг O₂, и 0,83 мг O₂ на окисление 0,22 мг азота аммонийного до нитритов. В общем, на окисление органических веществ и аммонийного азота было затрачено 373,4 мг O₂ за 12 часов или примерно 31,1 мг O₂ за 1 час. Значит, максимально возможный объем растворенного в СВ кислорода 53,7 мг (при t = 10°C) полностью уйдет на окисление за 1,84 ч.

В общей сложности, на окисление органических веществ до существующего уровня надо 214 мг O₂, а для полной нитрификации – 314,69 мг O₂, время протекания данного процесса составит 18,2 часа. При проведении расчёта необходимого времени пребывания СВ в контакте с АИ не учитывались особенности растворения O₂ в СВ (гидрохимические и климатические) и потребления его АИ (т.е. потребление кислорода АИ считается постоянным).

Аэрационной установкой подается 1,9 мг растворённого кислорода на 1 дм³ СВ в час, что говорит о поддержании высокого уровня содержания данного вещества в СВ. Значит, неполная нитрификация СВ на очистных сооружениях обусловлена недостатком нитрифицирующих бактерий групп *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*.

На очистных сооружениях города существует возможность использования трёх коридоров дополнительного аэротенка для проведения процесса денитрификации. Предварительно необходимо выделить из сообщества АИ бактерии-денитрификаторы и другие анаэробные организмы путём селекции в соответствующих условиях. В качестве источника органических веществ для процесса денитрификации можно использовать СВ пивзавода «Ягер» и ООО «Винконцерн» как характеризующиеся наиболее высокими значениями БПК₅. Кроме того, присутствие дрожжей в СВ данных предприятий будет способствовать созданию анаэробных условий в денитрификаторе. Также можно использовать СВ КП «Молоко», однако из-за высокого содержания в них азота аммонийного необходима предварительная нитрификация. Кроме того, денитрифицирующие бактерии в качестве источника азота охотнее используют азот аммонийный [8]. Дополнительным следствием использования СВ предприятий с высоким содержанием органических веществ в денитрификаторе будет снижение нагрузки на АИ поступающими на очистные сооружения СВ, что создаёт благоприятные условия для нитрификации. Поскольку основным источником углерода в СВ пивных и винных производств является этанол, процесс денитрификации будет описываться следующим уравнением реакции (5)



Введение в эксплуатацию дополнительного аэротенка с тремя коридорами, в котором единственным условием денитрификации будет отсутствие аэрации, повлечёт изменение баланса между нитрификацией и денитрификацией в сторону последнего процесса.

Выводы.

Рассмотрение одновременного протекания процессов трансформации неорганических соединений азота, присутствующих в городских СВ, позволяет наиболее полно представить происходящие внутри системы очистных сооружений процессы очистки и удаления данных веществ. На основании этого можно выделить основные факторы, влияющие на эффективность очистки СВ от соединений азота – это время пребывания СВ на различных стадиях технологического процесса очистки, состав входящего потока и условия пребывания СВ в аэротенках.

Учитывая особенности процесса нитрификации СВ на общегородских очистных сооружениях г. Б-Днестровского, можно заключить, что повышение концентрации нитритов в очищенных СВ обусловлено высоким содержанием азота аммонийного в поступающих СВ, а также несоответствием времени пребывания СВ в аэротенках времени, необходимому для полного протекания окисления рассматриваемых соединений азота (около суток). Неполная нитрификация за время контакта СВ с АИ обусловлена особенностями его биоценоза, поэтому необходимо проведение бактериологических исследований численности нитрифицирующих бактерий в АИ, а также создание условий необходимых условий для интенсификации процессов очистки в работающем и резервном аэротенках.

Список литературы

1. Лемківський С.С., Падун М.М. Рациональне використання і охорона водних ресурсів. – К.: Либідь, 2006. – 280 с.
2. Экология города / под ред. Стольберга Ф.В. – К.: Либра, 2000. – 464 с.
3. P. Vesilind, J. Peirce, R. Weiner. Environmental engineering. – Newton, 1994. – 628 p.
4. Державні санітарні правила і норми «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання» // Збірник законодавчих актів України про охорону навколишнього природного середовища. Т 4. – Чернівці: Зелена Буковина, 1998. – с. 283-286.
5. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения (СанПиН 4630-88). – М.: Минздрав СССР, 1988. – 69 с.
6. Мешенгиссер Ю.М., Щетинин А.И., Есин М.Т. Удаление азота и фосфора активным илом // Коммунальное хозяйство городов: научно-технический сборник № 74. – Харьков: ХНАГХ, 2007. – с.36-45.
7. Колесников В.П., Вильсон Е.В. Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях. – Ростов-на-Дону: Юг, 2005. – 212 с.
8. Очистка сточных вод / Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. – М.: Мир, 2004. – 480 с.
9. Школьный Є.П., Лоева І.Д., Гончарова Л.Д. Обробка та аналіз гідрометеорологічної інформації. — Одеса, 1999. – 600 с.

Трансформація неорганічних сполук азоту в процесі очищення стічних вод на очисних спорудах м. Б-Дністровського. Кориневська В.Ю.

Розглянуті процеси трансформації неорганічних сполук азоту з урахуванням багатокomпонентного складу стічних вод, що поступають на очисні споруди міста, та паралельного протікання реакцій нитрифікації і денітрифікації. Проведений аналіз та кількісна оцінка даних процесів на очисних спорудах м. Б-Дністровського.

Ключові слова: очисні споруди, нитрифікація, денітрифікація, активний мул, стічні води.

Transformation of mineral nitrogen compounds in the wastewater treatment process in B-Dnestrovskyy's treatment plant. Korinevskaya V.

The processes of mineral nitrogen compounds transformation are reviewed with considering of complex wastewater composition, that are entered in treatment plant, and parallel passing of nitrification and denitrification reactions. The analysis and quantitative estimation of this processes in B-Dnestrovskyy's treatment plant are taken.

Keywords: treatment plant, nitrification, denitrification, active sludge, waste water.