



**охрана
окружающей
среды**

**С. В. Яковлев
Т. А. Карюхина**

Биохимические процессы в очистке сточных вод

Стройиздат

**охрана
окружающей
среды**

**С. В. Яковлев
Т. А. Карюхина**

Биохимические процессы в очистке сточных вод



Москва Стройиздат 1980

Печатается по решению секции литературы по инженерному оборудованию редакционного совета Стройиздата.

Рецензент — д-р техн. наук, проф. И. Д. Родзиллер.

Яковлев С. В., Карюхина Т. А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. — М.: Стройиздат, 1980. — 200 с., ил. — (Охрана окружающей среды).

Изложены теоретические основы процессов микробиологического окисления и дано приложение их к теории и практике работы сооружений по очистке сточных вод. Рассмотрены вопросы математического моделирования этих процессов в различных сооружениях, даны практические рекомендации к расчету сооружений, отмечены преимущества и недостатки их работы, приведена сравнительная оценка методов расчета сооружений, применяемых в СССР и за рубежом.

На основании опубликованных данных и результатов собственных исследований авторов намечены пути приложения принципов термодинамики к оценке биологических процессов очистки сточных вод. В частности, показана возможность биологического восстановления более широкого круга кислородсодержащих солей по сравнению с известными в настоящее время в практике.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников научно-исследовательских и проектных организаций.

Табл. 33, ил. 70. список лит.: 83 назв.

*Светлой памяти
Константина Андреевича Щеглова
посвящается*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В «Основных направлениях развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 гг.», утвержденных XXV съездом КПСС, в Конституции СССР, а также в ряде специальных постановлений ЦК КПСС и Советского правительства большое внимание уделено проблемам охраны природы, рациональному, научно обоснованному комплексному использованию природных ресурсов.

Решение проблемы охраны и рационального использования водных ресурсов неразрывно связано с проведением комплекса мероприятий по предотвращению загрязнений водных источников в результате неизбежного сброса в них бытовых и производственных сточных вод. В этом комплексе мероприятий весьма важное значение имеет массовое строительство и совершенствование очистных сооружений канализационных систем, в составе которых основная роль как по масштабам строительства, так и по стоимости и значению отведена сооружениям биологической очистки. Снижение капитальных и эксплуатационных затрат именно по этим сооружениям дает высокий экономический эффект. Реальный путь к снижению этих затрат — рациональное проектирование сооружений, основанное на глубоком понимании сущности происходящих в них биохимических процессов. В книге рассмотрены все основные виды сооружений биологической очистки сточных вод и обработки осадков и освещены современные представления отечественной и зарубежной науки о методах их технологического расчета.

В СССР проектирование очистных сооружений систем канализации регламентируется СНиП II-32-74 «Канализация». Значение этого документа в нашей стране велико не только потому, что он является сборником обязательных стандартов для технологического расчета и проектирования сооружений, но и главным образом потому, что в нем суммированы коллективные достижения отечественной науки в области очистки сточных вод и техники эксплуатации наиболее совершенных очистных систем канализации. Представляет определенный практический интерес сравнение норм и принципов технологического расчета очистных сооружений, применяемых в СССР и в ряде зарубежных стран, с целью выявления вопросов, требующих дальнейшей разработки, — путей совершенствования математического моделирования процессов биологического окисления. Такое сравнение в книге дано для всех основных сооружений биологической обработки сточных вод.

Одно из направлений математического моделирования биологических процессов характеризуется прямым переносом понятий и принципов ферментативного катализа на сложные системы очистки сточных вод, справедливость которого в ряде случаев оказывается сомнительной. В связи с этим кратко излагаются вопросы ферментативного катализа и показаны некоторые пути его дальнейшего развития.

Относительно новое направление для отечественной науки — использование принципов термодинамики в оценке и описании биологических процессов очистки сточных вод, которому посвящена заключительная глава книги.

Авторы выражают искреннюю и глубокую признательность рецензенту д-ру техн. наук И. Д. Родзиллеру, совместная работа с которым над книгой носила характер интересной и острой творческой дискуссии по ряду проблемных вопросов.

ВВЕДЕНИЕ

Жизнь на Земле — это непрерывный круговорот веществ в биосфере, и основная роль в этом процессе несомненно принадлежит бактериям, которые, при ограниченном числе морфологических форм, обладают чрезвычайным разнообразием форм метаболизма. Среди бактерий разных групп известны бактерии, живущие при очень низких, средних или очень высоких температурах, развивающиеся в кислой, щелочной или нейтральной среде, требующие обязательного присутствия кислорода или полного его отсутствия, наличия углерода в виде органических или только минеральных веществ и т. п. Именно это разнообразие метаболических возможностей бактерий и обеспечивает непрерывное вовлечение в круговорот практически всех веществ естественного происхождения и, как теперь становится ясным, многих синтетических веществ — продуктов производственной деятельности человека.

В общем круговороте веществ в природе существенную роль играют циклы, связанные с использованием воды на питьевые и производственные нужды, включающие естественным образом и очистку сточных вод.

Применяемые в настоящее время системы и принципы очистки сточных вод весьма разнообразны и среди них едва ли не самое значительное место отведено биологическим методам, так как биологическая очистка — это прежде всего деструкция чуждых природной воде соединений, осуществляемая безреагентным путем. Значительная часть углерода органических соединений в результате такой деструкции переводится в углекислоту и в живые клетки бактерий, которые сами по себе уже безвредны и часто даже полезны окружающей среде, поскольку могут быть источником всех питательных элементов, необходимых почве. Весьма существенно также, что биологическая очистка осуществляется при минимальных затратах энергии на массовую единицу удаляемых веществ.

Как показывает история развития систем очистки сточных вод, требования к степени очистки непрерывно повышаются. Если до 40-х годов нашего столетия было достаточно удалить взвесь, органические примеси и провести обеззараживание воды, то в настоящее время, кроме того, предъявляется требование защиты водных источников от поступления в них разнообразных токсических веществ. В недалеком будущем системы очистки сточных вод должны будут обеспечивать также удаление биогенных элементов и полностью решать проблему утилизации осадков. Мнения многих исследователей сходятся в том, что в ближайшее время основная технология обработки городских сточных вод будет включать более мощные системы биологической очистки в комбинации с системами физико-химической обработки воды.

В широком наборе сооружений биологической очистки, которыми мы располагаем сегодня, использованы, по существу, все известные метаболические особенности микроорганизмов. Имеются сооружения с ценозами, развивающимися в аэробных и анаэробных условиях, в условиях мезофильных и термофильных температур, с гетеротрофным и автотрофным типами питания, сочетающимися симбиотические, метабиотические и антагонистические отношения. Видимо, природные ресурсы бактерий практически уже полностью реализованы в системах очистных сооружений, и дальнейшее развитие и совершенствование биологических систем будет результатом искусственного воздействия на микроорганизмы, включающего применение направленного мутагенеза.

Глубокое и всестороннее изучение систем биохимической очистки ведется уже около 100 лет специалистами разных областей науки и техники многих стран мира. В данной работе обобщены основные достижения в области технологии и расчета биологических методов обработки воды и осадков с целью определения путей совершенствования методов расчета сооружений биологической очистки, применяемых в нашей стране.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ

1. МЕСТО И РОЛЬ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД В ОБЩЕМ КРУГОВОРОТЕ ВЕЩЕСТВ В ПРИРОДЕ

По утверждениям микробиологов, из всех функций микроорганизмов самой важной для жизни на Земле является та, которую они выполняют, участвуя в круговороте углерода. Микроорганизмы поддерживают динамическое равновесие углекислоты между процессами фиксации ее зелеными растениями и выделения во внешнюю среду вследствие минерализации органических соединений, скапливающихся в воде и почве.

Подсчитано, что в земной атмосфере в постоянном движении находится $2300 \cdot 10^9$ т CO_2 в год. Годовой обмен с гидросферой мирового океана составляет около $200 \cdot 10^9$ т, с газовыми выбросами в атмосферу попадает порядка $6 \cdot 10^9$ т, а за счет минерализации отмершей органики в газовую оболочку Земли возвращается $60 \cdot 10^9$ т CO_2 и столько же вновь фиксируется растениями в процессе фотосинтеза. На фоне этих огромных цифр количество CO_2 , которое выделяется в процессе минерализации органических загрязнений сточных вод, не так уж и велико. Если исходить из нормы загрязнений на условного жителя 125 г/сут по БПК (с учетом загрязнений, вносимых производственными стоками), то в год от всего населения Земли может быть получено углекислоты около $0,25 \cdot 10^9$ т, или менее $0,5\%$ количества CO_2 , участвующего в процессе фотосинтеза.

Однако хорошо известно, что сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод в открытые водоемы приводит к нарушению в них экологического равновесия. В лучшем случае это сопровождается перестройкой биоценоза водоема с развитием наиболее толерантных форм, а в худшем случае заканчивается полной гибелью аэробных организмов и развитием процессов гниения.

Глубокая очистка сточных вод — необходимое условие равновесия между количеством поступающей органической нагрузки в водоем и его окислительной способностью. Но собственно очистка воды — это только часть проблемы переработки сточных вод. Более сложной и наименее решенной оказывается проблема переработки выделенных из воды осадков.

Извлечение загрязнений из сточных вод обычно представляет собой комбинацию двух основных вариантов обработки: без изменения или с изменением первоначальной химической структуры примесей. К первому варианту можно отнести такие способы, как процеживание, гравитационное осаждение, флотация, фильтрование, сорбция, коагуляция с последующей седиментацией и т. п. Второй

вариант — это деструктивные методы физико-химического и биохимического окисления. Экономическое сравнение методов химического и биохимического окисления чаще бывает в пользу последнего, так как оно характеризуется более низкими энергетическими затратами, которые во много раз возрастают при химическом окислении, обеспечивающем такой же результат.

При очистке сточных вод применяют одновременно оба варианта выделения загрязнений из воды, поэтому осадки сточных вод — это смесь первоначальных и частью измененных примесей с высокой концентрацией их в воде.

Таким образом, процесс очистки сточных вод, по существу, включает сначала обработку большого количества воды с малой концентрацией примесей, а затем (или одновременно) обработку малого количества воды с большой концентрацией примесей.

Утилизация осадков на заключительных этапах очистки осуществляется несколькими путями, основными из которых являются переработка в почве и сжигание. Переработка в почве возможна после биологической минерализации осадков, химической стабилизации, предварительной физико-химической обработки при высокой температуре и давлении или без них. Осадки после биологической обработки частично могут быть использованы в качестве добавки к корму скота, после тепловой обработки — в качестве присадочной добавки к строительным материалам. Из осадков сточных вод можно получить полукокс путем пиролиза, используя его в дальнейшем в качестве сорбента для глубокой доочистки воды.

Так или иначе практически все способы почвенной утилизации полностью замыкают круговорот веществ в биосфере, позволяя полезно использовать многие элементы при росте растений. Наименее удовлетворительным решением с точки зрения круговорота веществ в природе является сжигание осадков, которое связано с затратой энергии, сопровождается загрязнением атмосферы, уничтожением всех полезных компонентов осадков и требует системы очистки отработавших газов горения. Так же как сжигание нефти в качестве топлива есть неразумное растрачивание уже выполненной работы по созданию на Земле органического вещества из углекислоты, так и сжигание осадков — это бесполезный возврат в воздушный океан первичных элементов, из которых создается жизнь.

Биологическое равновесие в природе не может нарушаться бесконечно; должны быть найдены пути рационального использования всех ресурсов и богатств, созданных природой.

2. АКТИВНЫЙ ИЛ

Состав микрофлоры и микрофауны активных илов любых сооружений формируется в зависимости от экологических условий, основными из которых являются состав обрабатываемых сточных вод, наличие или отсутствие растворенного кислорода, температура, pH,

соотношение количества пищи и микроорганизмов, гидродинамическая структура потоков и др.

Микронаселение активных илов аэробных сооружений. Ил аэротенков и биофильтров — это сложное сообщество микроорганизмов различных систематических групп: бактерий, актиномицетов, простейших, грибов, водорослей, вирусов, членистоногих и некоторых других. Основная роль в процессах очистки сточных вод принадлежит бактериям, число которых в расчете на 1 г сухого вещества ила колеблется от 10^8 до 10^{14} клеток. Ил имеет весьма развитую поверхность — до 100 м^2 на 1 г сухой массы; размер клеток колеблется от 0,1 до 3 мм и более; частицы ила имеют отрицательный заряд при $\text{pH} = 4 - 9$. Биопленка представляет собой слизистые обрастания материала загрузки, толщина биопленки обычно не превышает 3 мм.

При очистке многих видов сточных вод, в том числе бытовых, обычно наиболее многочисленными оказываются бактерии рода *Pseudomonas* — граммотрицательные палочки. Далее по численности следуют кокковые формы и бациллы. В зависимости от условий существования ила в нем развиваются от одного до нескольких (5—8) родов бактерий, идентификация которых представляет собой весьма сложную задачу. Определение их осложняется также тем, что в очищаемых стоках могут присутствовать различные вещества, проявляющие свойства мутагенов. По этой причине бактерии по ряду признаков могут отличаться от описанных в определениях.

Исследованиями Ц. И. Роговской (1967), Зайлера, Буссе (1978) показано, что состав бактериальной микрофлоры зависит прежде всего от состава очищаемых стоков. В табл. 1 в качестве примеров приведены составы илов, полученных при очистке ряда промышленных стоков (Роговская, 1967).

Зайлер и Буссе исследовали 28 образцов активных илов из лабораторных установок для очистки стоков молочных заводов, установок Юнокс, городских очистных сооружений и двух окислительных каналов. Установлено, что в илах городских сооружений присутствуют бактерии родов *Alkaligenes*, *Achromobacter*, *Pseudomonas*, *Corynebacterium* и энтеробактерии. В илах, очищающих стоки молочных заводов, доминировали аэробные и факультативно-анаэробные *Corynebacterium*. Наличие факультативных анаэробов согласуется с высоким иловым индексом. В качестве показателя, характеризующего седиментационные свойства ила, авторы предложили использовать отношение числа аэробов к факультативным анаэробам.

Исследования Лейтхарта, Лоу, Оглессли (1969) показали, что микрофлора илов на действующих сооружениях существенно изменяется в течение короткого промежутка времени как функция изменяющихся условий работы сооружений.

Эти авторы разработали классификацию бактериального населения активных илов по системе нумерической таксономии. Все бактерии они разделили на девять групп: 1) *Alkaligenes* — *Achromobacter*; 2) *Pseudomonas*; 3) *Enterobacteriaceae*; 4) *Arthrobacter*

Bacillus; 5) Cytophaga-Flavobacterium; 6) Pseudomonas-Vibrio Aeromonas; 7) Achromobacter; 8 и 9) смешанные.

Принадлежность бактерий к одной из девяти групп определяется на основании специальных тестов, включающих следующие характеристики: размеры и окраска колоний, рост (или отсутствие роста) на ряде субстратов — мальтозе, уксусной кислоте и др., спорообразование, отношение к кислороду, наличие жгутиков, перевод азота из одних форм в другие и т. п. Минимальное число тестовых определений равно 9: это восстановление нитратов в нитриты, рост на ацетате, глутамате, агаре и глицероле, анаэробный рост при 20°C, наличие (отсутствие) цитохромоксидазы по Ковачу, пенициллиназы и желатиназы.

Авторами установлено, что бактериальный состав ила и воды значительно изменяется в процессе очистки в зависимости от нагрузки на ил и температурных условий (на одной и той же очистной станции). По исследованиям микрофлоры ила на очистной станции

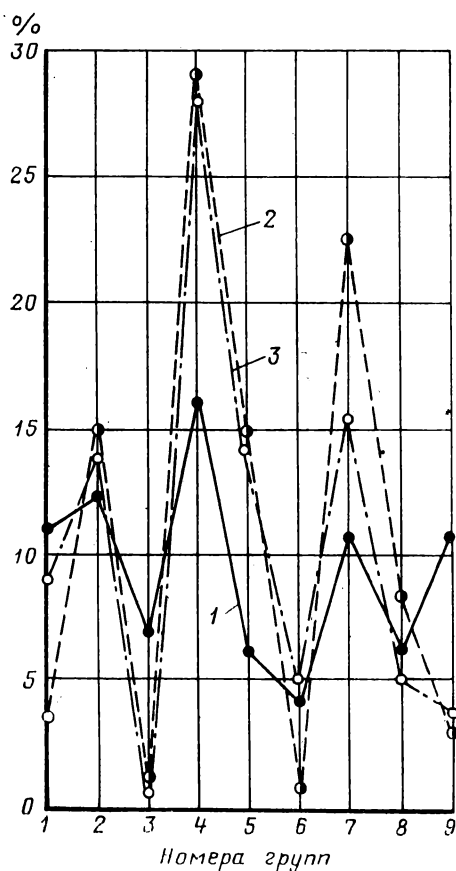


Таблица *1. Содержание бактерий в сточных водах разного состава

Род бактерий	Число бактерий, % в сточных водах различных производств				
	имитат производства молока	термической переработки сланцев	переработки бурого угля	синтетической с фенолом и резорцином	производства жирных кислот
Pseudomonas	4	60	50	60	60
Bacillus	31	18	34	10	18
Bacterium	43	6	—	10	12
Corynebacterium	6	—	—	—	—
Mycobacterium	6	—	—	—	—
Flavobacterium	8	—	—	—	—
Micrococcus	2	—	—	—	—
Sarcina	—	8	16	10	5
Saccharomyces	—	8	—	—	—
Fungi	—	—	—	10	5

Рис. 1. Микрофлора исходной воды (1), биологически очищенной воды (2), активного ила (3) станции г. Рентон

Таблица 2. Микрофлора ила на очистной станции г. Рентон

Номер группы бактерий	Содержание бактерий, % общего числа		
	в исходной сточной воде	в биологически очищенной воде	в активном иле
1	11,1	3,7	8,7
2	12,5	15,0	14,5
3	6,9	0,7	0,4
4	16	29	28
5	6,2	15	14,9
6	4,2	0,7	5
7	10,8	22,4	15,3
8	6,2	8,2	5
9	10,4	3	3,3

Таблица 3. Состав возвратного ила в условиях низкой нагрузки на ил

Номер группы бактерий	Содержание бактерий, % общего числа				
	зимой	весной	летом	осенью	всего
1	80	0	0	20	100
2	31	20,7	20,7	27,6	100
3	100	0	0	0	100
4	27,6	17	36,2	19,1	100
5	34,6	23	26,9	15,4	100
6	50	0	50	0	100
7	51,6	6,9	24,2	17,3	100
8	28,6	0	28,6	43	100
9	33,3	16,6	16,6	33	100

г. Рентон, в исходной сточной воде авторами было идентифицировано 84,3% общего числа бактерий, а в биологически очищенной воде и в активном иле — 95% (табл. 2).

Данные табл. 2 для наглядности воспроизведены на рис. 1, рассмотрение которого позволяет сделать ряд существенных выводов. Так, в исходной сточной воде до поступления ее в аэротенки уже присутствуют все те бактерии, которые развиваются в активном иле в процессе биологической очистки. В условиях аэрации в данном случае преимущественное развитие получили бактерии 4 и 7 групп — *Arthrobacter* и *Achromobacter* и затем бактерии *Pseudomonas* (группы 2) и *Cytophaga-Flavobacterium* (группы 5). Незначительное число бактерий 1, 3, 6, 8 и 9 групп еще уменьшилось в процессе аэрации. В биологически очищенной воде микрофлора практически в точности соответствует той, которая представлена в активном иле.

Сезонные изменения в бактериальном составе ила отражают данные табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что зимой и осенью большую часть популяций ила составляют бактерии 1, 2, 8 и 9 групп, а летом и весной — соответственно 4, 6, и 7 групп. Бактерии группы 5 осенью представлены незначительно, а бактерии группы 3 развиваются только зимой.

Если при прочих равных условиях нагрузка на ил изменяется, то также изменяется и бактериальный состав ила. При высоких нагрузках большее развитие (в конкретном случае) имели бактерии 1, 2, 6 и 9 групп (табл. 4). Независимо от нагрузки развивались бактерии 4, 5 и 7 групп, а при низких нагрузках преимущественное развитие имели бактерии группы 8. Интересно отметить, что указанные серьезные изменения в составе ила успевали происходить в течение суточного изменения нагрузки на ил (в этом опыте бактерии группы 3 не определялись).

Таблица 4. Состав возвратного ила в часы максимальной и минимальной нагрузок (лето)

Номер группы бактерий	Содержание бактерий, % общего числа при нагрузке	
	высокой	низкой
1	100	0
2	66	34
3	0	0
4	43	57
5	50	50
6	66	34
7	50	50
8	25	75
9	100	0

Как показали исследования Лейтхарта и Лоу, экосистема активного ила аэротенка очень тонко и быстро реагирует на изменение внешних условий существования. Метод учета состава ила может служить основанием для разработки компьютерной системы управления работой сооружений.

В активных илах развиваются некоторые культуры азотобактера, которые, как следует из исследований А. М. Аренштейн (1961), способны в условиях работы очистного сооружения связывать атмосферный азот. Можно, однако,

отметить, что это интересное наблюдение не находит отражения в расчетах аэрационных сооружений, предназначенных для очистки воды с одновременным удалением азота.

Кругооборот азота в очистных сооружениях связан с процессами нитрификации, денитрификации (и, видимо, связывания атмосферного азота). Процессы, связанные с перестройкой форм азота, осуществляя бактерии родов *Bacterium*, *Pseudobacterium*, *Azotobacter*. При наличии в стоках соединений серы в илах развиваются серобактерии *Thiobacterium*, *Thiothrix*.

Важнейшее свойство активного ила — способность к хлопьеобразованию и седиментации. Существует несколько различных теорий образования хлопка (Павони и др., 1972). Одной из первых была теория, основанная на действии физических сил притяжения частиц. Но уже и в то время в литературе указывалось, что одна только физическая теория уменьшения электрического заряда на поверхности частиц еще не может объяснить явления флокуляции во всех наблюдаемых случаях. Было отмечено, что иногда микроорганизмы остаются в состоянии устойчивой суспензии и вблизи изoeлектрической точки, а кроме того, флокуляцию можно вызвать полимерными материалами, несущими отрицательный заряд.

Далее широкое развитие получила теория, связанная с бактерией *Zooglea ramigera*. Это капсульные бактерии, грамтрицательные неспоровые палочковидные монотрихи. До сих пор нет единого мнения о родовой принадлежности этой бактерии. Исследованиями Ясухико (1973) показано, что эти зооглееобразующие бактерии следует отнести к специальному роду *Zooglea*. Бактерии *Zooglea* растут в жидкой среде с образованием аморфных желатинообразных колоний, в которых бактериальные клетки располагаются довольно редко. Желатинообразное вещество представлено микрополисахаридами, преимущественно из двух представителей сахаров. Один из сахаров идентифицирован как N-ацетилглюкозоамин, а другой (предположительно) как N-ацетилфруктозоамин с соотношением их 1:2.

Этот полимер устойчив к действию микрофлоры сточных вод и минеральных солей. По мнению ряда исследователей, флокуляция объясняется захватыванием различных бактерий желатинообразным веществом *Zoogléa ramigera*. Однако было установлено, что не всегда растущие клетки *Zoogléa* включены в хлопок, а в дополнение было выделено и множество бактерий других родов, также способных образовывать хлопок.

Теория флокуляции, связанная с Protozoa, получила небольшое развитие. Довольно быстро было обнаружено, что культуры ила без простейших также способны флокулировать, чем была доказана несостоятельность теории хлопьеобразования, основанной на биофлокуляции простейших.

Еще одна чисто биологическая теория связывала образование хлопка с взаимодействием жгутиковых бактерий. Так же, как и в случае с Protozoa, явления флокуляции, зафиксированные с культурами нежгутиковых бактерий, привели к отрицанию и этой теории.

Очень широко разрабатываются теории, связывающие образование хлопка ила с содержанием в бактериях полибетагидроксимасляной кислоты (теория РНВ) и внеклеточных полисахаридов. Теория РНВ, более ранняя из двух последних, предложена Кребтри. Однако обзор литературы показал, что по мнению многих исследователей, основная функция РНВ заключается в том, что она служит запасным источником питания и расходуетсЯ бактериальной клеткой в фазе эндогенной респирации, когда способность к флокуляции у бактерий наибольшая. В период биофлокуляции РНВ в клетках действительно присутствует, но ее содержание не находится в прямой зависимости со способностью клеток образовывать хлопья. Все эти наблюдения позволяют утверждать, что РНВ не играет большой роли в бактериальной биофлокуляции.

Корреляция между содержанием внеклеточных полисахаридов и бактериальной флокуляцией впервые обнаружена Маккини (1956). Он выдвинул предположение о том, что накопление полисахаридов в оболочке клетки способствует взаимодействию клеток между собой, вследствие чего снижается критический потенциал клеток и происходит их агрегирование. Проведено много работ, результаты которых свидетельствуют о накоплении в клетках бактерий различных полисахаридов, обладающих свойствами аккумуляции.

В настоящее время большинство исследователей считает, что бактериальная флокуляция — это физиологическое состояние микроорганизмов, и она не наблюдается до тех пор, пока не заканчивается фаза роста и не наступает фаза эндогенной респирации. При этом снижение потенциала на поверхности клетки не является необходимым условием флокулирования. Флокуляция не определяется каким-либо одним микроорганизмом, она свойственна многим бактериальным культурам. Имеется прямая корреляция между аккумуляцией внеклеточных полимеров и микробным хлопьеобразованием и в дополнение к этому отмечено, что в период образова-

ния хлопьев увеличивается отношение содержания внеклеточных полимеров к массе бактерий (рис. 2).

Внеклеточные полимеры, обуславливающие биофлокуляцию, представлены четырьмя основными категориями органических полимеров: полисахаридами, белками, РНК и ДНК (рис. 3). Для разных видов микроорганизмов полимеры могут несколько отличаться по строению, но все они имеют между собой много общего.

Хлопья ила можно дефлокулировать, если с поверхности клетки удалить внеклеточные полимеры, а при внесении полимеров обратно бактерии вновь образуют хлопья. Флокуляцию можно уси-

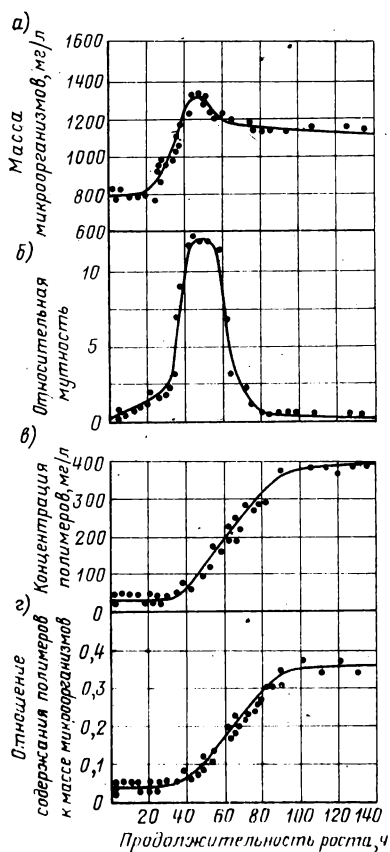


Рис. 2. Соотношение между ростом культуры (а), флокуляцией культуры (б), накоплением экзоклеточного материала (в) и отношением полимерного материала к массе микроорганизмов (г)

Субстрат — салициловая кислота. Флокуляция оценивается в единицах относительной мутности, представляющей отношение дисперсии луча 690 мμ при 90 и 0° С

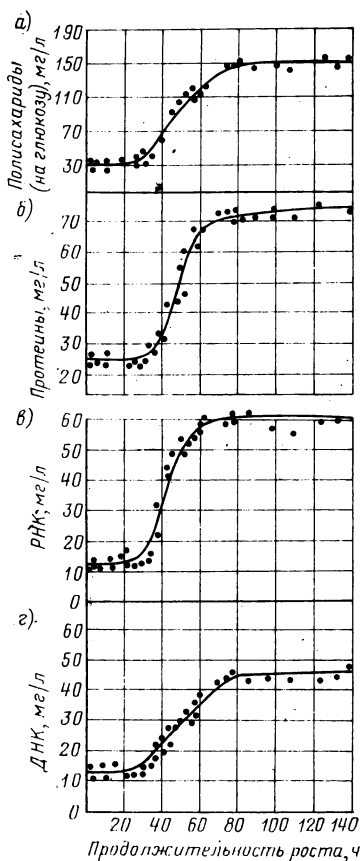


Рис. 3. Концентрация основных компонентов экзоклеточного полимерного вещества (субстрат — салициловая кислота): полисахаридов (а), протеинов (б), РНК (в), ДНК (г)

лить добавлением неорганических веществ, таких, как каолин, сульфат аммония, кремнезем. Из физических параметров, влияющих на флокуляцию (перемешивание, температура, дозирование коагулянтов и т. п.), основным является рН.

Внеклеточные полимеры содержат функциональные группы, и в нейтральной среде они могут проявлять свойства анионов или быть неионогенными.

Таким образом, механизм биологической флокуляции интерпретируется как результат взаимодействия высокомолекулярных внеклеточных полимеров, аккумулирующихся на оболочке клетки в стадии эндогенной фазы развития культуры. Вследствие действия электростатических и физических сил образуется трехмерная матрица (при прочих подходящих условиях).

Активные илы аэротенков подвержены так называемому вспуханию. Явление вспухания связывается с развитием нитчатых бактерий, главным образом *Sphaerotilus natans* *Cladothrix dichotoma* (разные исследователи эти бактерии относят либо к разным родам, либо к одному — *Sphaerotilus*). Найдено также, что в определенных условиях, эти, видимо, два варианта *Sphaerotilus* неотличимы от *Leptothrix ochracea*.

Кроме вариаций *S. natans*, в виде нитчатых форм выделены бациллы, бактерии рода *Beggiatoa*, серобактерии *Thiothrix* sp., нитчатые кишечные палочки, бактерии *Geothrichum* и хищные грибы.

Ван Вин (1973) классифицировал все нитчатые бактерии активного ила на пять групп: 1) капсулообразующие; 2) оранжевые и желтые неподвижные грамотрицательные (близкие к *Flavobacterium*); 3) грамположительные (близкие к *Microscilla* и *Flexibacter*); 4) неподвижные грамотрицательные бактерии, сходные с *Cyanophyceae*, но без пигментов; 5) неподвижные грамположительные (описаны впервые Ван Вином в 1973). Ван Вин с сотрудниками выделил из активного ила новую группу нитчатых грамотрицательных бактерий *Haliscomenobacter hydrosis*.

Вспухание ила происходит по многим причинам: это и уменьшение концентрации растворенного кислорода, и избыточное количество углеводов в исходной воде, недостаток азота и фосфора, резкие изменения нагрузок на ил, чрезмерная аэрация и др. (Босман, Калош, 1978).

Борьба с вспуханием ила ведется по многим направлениям, что закономерно, поскольку нет единственной причины возникновения этого явления (по крайней мере, таковая пока не найдена). Применяются химические реагенты типа утяжелителей, сжимающие пружинящие нити бактерий [названия обычно фирменные, не раскрывающие состава реагента, например *Nonriser* (Акира, 1978, Япония)*, *Nonriser* — в буквальном переводе «не позволяющий подниматься»]. Этот препарат, предупреждающий вспухание и всплывание ила, готовится из низкомолекулярных полимеров. Для ила он

* РРМ, 1978, 9, N 2.

безвреден в концентрации до 32 мг/л, а для эффективного действия достаточно 6 мг/л.

Любопытный способ «войны» со вспухшим илом предложили Зайдлер и Неер (1978). Ил пропускается через сепаратор, где он размельчается до отдельных фрагментов нитей, что не устраняет причины вспухания, но позволяет вести удовлетворительную эксплуатацию сооружений.

Вспухший ил, обладающий чрезвычайно развитой поверхностью, имеет очень высокую очистительную способность по сравнению с обычным илом. Отмечено также, что вспухший ил приобретает способность интенсивно использовать углерод из трудноокисляемых синтетических веществ, например СПАВ.

Нормальная эксплуатация очистных сооружений со вспухшим илом невозможна из-за отсутствия удовлетворительных технических решений отделения вспухшего ила от воды, поэтому большие потенциальные возможности использования повышенной окислительной способности вспухшего ила теряются.

В активных илах обнаруживаются актиномицеты рода *Nocardia* (иногда в больших, чаще в малых количествах). Их роль в очистке воды выяснена не до конца. В определенных условиях в иле развиваются грибы, дрожжи и дрожжеподобные грибы.

Установлено, что в активном иле развивается значительное количество фототрофных пурпурных и зеленых бактерий — 10^5 клеток в 1 мл ила. Изучается возможность использования фототрофных илов для биологической доочистки сточных вод.

В активных илах при очистке сточных вод смешанного состава практически всегда развиваются простейшие и некоторые более сложные организмы — коловратки и др. Простейшие могут не развиваться в иле в том случае, если вода очищается селекционными илами или в условиях очень высоких нагрузок на ил. Простейшие представлены четырьмя классами: саркодовые (*Sarcodina*), жгутиковые инфузории (*Mastigophora*), ресничные инфузории (*Ciliata*) и сосущие инфузории (*Suctorina*). Их отношение к бактериям описывается системой «жертва — хищник» в общей трофической цепочке «растворенные органические вещества — бактерии-сапрофиты — простейшие».

Роль простейших весьма многопланова. Простейшие питаются бактериями, поддерживая тем самым бактериальное равновесие в активном иле. Поедая наряду с молодыми старые клетки, простейшие обуславливают омоложение ила и развитие новых жизнеспособных клеток. Кроме того, высвобождается в воду дополнительное количество экзоферментов. Наряду с иловыми частицами простейшие усваивают и загрязнения, находящиеся во взвешенном состоянии в исходной воде, благодаря чему обеспечивается дополнительное осветление воды.

Из практики эксплуатации очистных сооружений и из специальных исследований хорошо известна показательная роль простейших в процессе очистки. По численности простейших и их внешне-

му виду безошибочно можно судить об условиях работы аэротенков: количестве подаваемых загрязнений, кислородном режиме, наличии нитрификации, способности ила к оседанию и т. д. Например, в условиях полной биологической очистки воды с развитой нитрификацией в илах преобладают кругло- и брюхоресничные инфузории и коловратки, отсутствуют бесцветные жгутиковые и амёбы. При неудовлетворительной очистке в иле преобладают амёбы и бесцветные жгутиковые и практически отсутствуют инфузории и тем более коловратки.

При недостатке в сооружении растворенного кислорода простейшие становятся прозрачными, особи увеличиваются в объеме, а затем клетка лопаётся; ресничный аппарат неподвижен, ротовые отверстия закрыты и т. д. Если дать сравнительную оценку набора простейших в аэротенках и водоемах, то систему с илом обычно можно характеризовать как мезосапробную.

Имеются данные об изменении состава простейших в аэротенке-вытеснителе по ходу движения воды. Кривые зависимости численности вида от длительности очистки идентичны кривым роста чистых культур бактерий, но с размытым максимумом, поэтому изменение биомассы ила по ходу движения воды в аэротенке-вытеснителе и каждого отдельного вида простейших обычно описывают уравнениями, в основе которых использованы представления классической ферментативной кинетики.

Очень подробные данные по микроскопированию ила получены в результате исследований Ц. И. Роговской. Установлено, что при полной биологической очистке сточных вод различных производств при достаточных уровнях растворенного кислорода и перемешивания набор простейших в илах зависит от состава обрабатываемых стоков. Разнообразие состава тем больше, чем более сложный состав имеет обрабатываемая вода.

По данным Ц. И. Роговской, биоценоз ила аэротенка и биопленки биофильтра при очистке одной и той же воды идентичны, однако количественное соотношение различных видов организмов различно.

В биофильтрах с объемной загрузкой в верхних зонах при фильтрации сверху вниз преобладают факультативно-анаэробные бактерии в связи с повышенной нагрузкой загрязнений на верхние слои, что влечет за собой понижение концентрации растворенного кислорода. Наибольшее разнообразие микрофлоры в таких биофильтрах наблюдается в средних слоях. Помимо различия кислородных условий в биопленке по высоте биофильтра отмечаются также различия кислородных условий и по толщине биопленки. В глубинных слоях пленки растворенного кислорода практически нет, а максимальное его количество находится в верхних слоях, граничащих с очищаемой жидкостью и кислородом воздуха.

Распределение микрофлоры по толщине пленки соответствует различному уровню растворенного кислорода.

Достаточно подробно изучен вопрос о наличии в биопленке грибов, количество которых составляет до 30% биомассы пленки (Рот-

мистров и др., 1978). Выделены грибы родов *Fusarium*, *Geothrichum*, *Sepedonium*, *Sporotrichum*, *Penicillium*, фикомицеты, сапролесневые, дрожжевые и др. Отмечено, что состав микрофлоры изменяется по сезонам года, а также в зависимости от скорости протока жидкости через материал загрузки. Подробно изучены потребность различных родов грибов в органических веществах, отношение к азоту, потребность в витаминах, оптимальное значение рН, действие на грибы различных ионов.

Развитие грибов в активных илах обычно незначительное и в этом заключается наиболее существенное различие в микрофлоре илов аэротенков и биофильтров.

Состав простейших в биофильтрах изучен подробно, при этом отмечено, что, как и для бактериальной микрофлоры, имеется дифференциация состава простейших по высоте загрузки.

В биопленке, в отличие от илов аэротенков, развиваются также высшие водные организмы — клещи, мушки. Роль их в очистке воды скорее всего незначительна.

Микрофлора окислительных прудов в значительной степени определяется кислородным режимом и величиной нагрузки на сооружение. Наиболее сложные симбиозы складываются в факультативно-анаэробных прудах с нижней анаэробной и верхней аэробной зонами. В аэробных прудах большая роль в процессах очистки принадлежит водорослям *Chlorella* и *Scenedesmus*, использующим CO_2 в качестве источника углерода и выделяющим в воду кислород, который потребляется гетеротрофными бактериями при минерализации исходных органических примесей.

Илы анаэробных сооружений. Эти илы изучены в меньшей степени, чем илы аэробных сооружений, что обусловлено большими техническими трудностями культивирования бактерий в анаэробных условиях.

Большой интерес представляют в настоящее время сооружения биологической денитрификации, работающие в бескислородных условиях. Выявлено, что многие бактерии, присутствующие в сточных водах, обладают возможностью осуществлять процесс денитрификации. В большинстве случаев метаболические превращения нитратов заканчиваются образованием N_2 , N_2O или NO . Работами многих исследователей установлено, что бактерии сточных вод родов *Achromobacter*, *Alkaligenes*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* в состоянии переводить азот нитратов в газообразный азот, а бактерии родов *Flavobacterium*, *Proteus* восстанавливают азот нитратов только до нитритов. Тот факт, что денитрификаторами являются обычные представители микрофлоры сточных вод, сводит к минимуму предпосылки для осуществления процесса, для которого необходимы нитраты, донор электронов (т. е. источник электронов) и анаэробные условия.

Процесс метановой ферментации, широко применяемый для обработки осадков и высококонцентрированных стоков, протекает в две стадии. На первой стадии осуществляется перевод сложных

органических веществ в жирные кислоты, спирты, альдегиды, углекислоту, аммиак, водород, а на второй — собственно метановая ферментация с образованием метана из продуктов первой фазы брожения. Иногда весь цикл считают трехстадийным, выделяя предварительный гидролиз исходных веществ в самостоятельную фазу.

Бактерии неметаногенной стадии представлены аэробами и факультативными анаэробами в количестве $8 \cdot 10^5$ — $1 \cdot 10^8$ клеток/мл и облигатными анаэробами — $3,9 \cdot 10^8$ — $1,5 \cdot 10^{10}$ клеток/мл. В анаэробной микрофлоре выявлены бактерии, обладающие протеолитической активностью (в основном из рода *Clostridium*), целлюлозоразрушающие (*Bacterioides ruminicola*, *Butyrivibrio fibrisolvens*), обладающие пектинолитической активностью, разрушающие крахмал, казеин, пептон и т. п.; определены физиология их питания, отношение к азоту, ионам натрия, витаминам.

Из содержимого метантенка выделено около 100 штаммов бактерий, но полагают, что при характеристике микрофлоры метантенка намного больше информации может быть получено при выделении крупных микробных групп по признакам морфологического и биохимического сходства, чем при определении бактерий до вида.

Ведущая роль в анаэробном разложении исходных органических веществ приписывается облигатным анаэробным бактериям, но большое участие в разложении принимают факультативные анаэробы и некоторые аэробы.

В микрофлоре метантенка найдены грибы.

Количество метанообразующих бактерий в метантенках велико и составляет от 10^8 до 10^{10} клеток/мл. Чистые культуры метаногенных бактерий разнообразны морфологически и представлены палочковидными клетками, сферическими клетками, спорообразующими бациллами и сарцинами. Достаточно полно изучен вопрос, из каких субстратов образуется метан теми или иными бактериями. Выделены чистые культуры метанообразующих бактерий: *Methanobacterium formicicum*, *Mbact. propionicum*, *Mbact. sohngeii*, *Mbact. ruminantium*, *Mbact.*, *omelianski*, *Mc. mazei*, *Mc. vanniellii*, *Ms. barkerii*, *Ms. methanica*.

3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИЛА

Клетка микроорганизма имеет сложный химический состав, представленный многими классами соединений. Практический интерес представляет расшифровка состава по трем классам химических соединений — жирно-, белково-, углеводоподобных веществ, принимающих участие в газообразовании в анаэробных биологических процессах. Важно также знать элементарный состав ила, позволяющий составить среднестатистическую формулу органического вещества ила, необходимую для расчетов кинетики метаболических процессов, определения выхода клеточного вещества, расчета выделяющейся теплоты реакции и т. п.

Формула клеточного вещества ила была определена Поргесом, Хувером и Яцевичем в 1952 г. Исследуя ил от обработки сточных вод молочной промышленности, они установили следующий элементарный состав: 47,26% С, 11,27% Н, 27% О и 8,61% золы. На основании этих данных формула ила будет иметь вид $C_{4,9}H_7NO_{2,1}$, или с округлением $C_5H_7O_2N$, а с учетом фосфора — $C_5H_7O_2NP_{0,08}$

ХПК, г/л

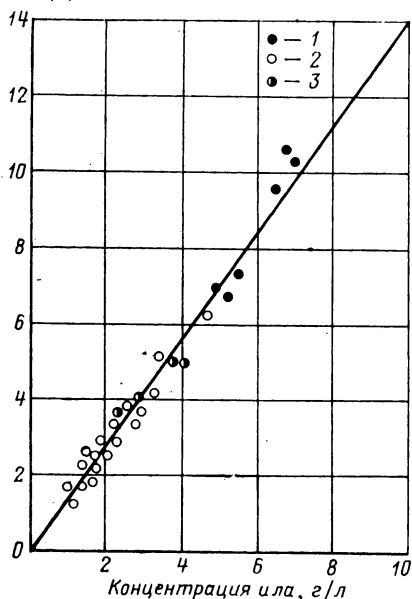


Рис. 4. Соотношение между ХПК и беззольным веществом активного ила, полученного при обработке сточных вод

1 — фармацевтического производства; 2 — бумажного производства; 3 — бытовых

Очень подробное исследование состава ила выполнили Бэркхед и Ведл (1972) (США). Они установили, что состав активного ила не постоянен в процессе очистки и изменяется от C_4H_9ON до $C_8H_{16}O_5N$ в зависимости от стадии роста культуры и состава утилизируемого субстрата. В табл. 5 показано изменение состава культуры ила, выращенного на арабинозе. Бэркхед и Ведл определили, что основным накапливаемым продуктом в фазе роста являются углеводы. Это накопление углеводов хорошо согласуется с выявленным ранее Симонсом и Маккини накоплением дисахаридов в активном иле. Найдено, однако, что накопление незначительно, если ил находится в условиях достаточного количества азота, и может вовсе не происходить при окислении некоторых субстратов. Первичным источником энергии в фазе эндогенной респирации ила являются белки, если ил выращен на углеводном субстрате.

или $C_{83}H_{117}O_{33}N_{17}P$. Последнее выражение состава ила нет необходимости применять в практике расчетов из-за сложности формулы, что в то же время не отражается, например, на ХПК ила.

Справедливость формулы $C_5H_7O_2N$ неоднократно проверялась на илах от обработки стоков самого разнообразного состава. В частности, Вестон и Эккенфельдер (1955) изучили соотношение между ХПК и беззольным веществом илов от обработки сточных вод бумажного и фармацевтического производств, а также бытовых стоков. Все данные показали хорошее согласование с удельной ХПК — 1,42 мг O_2 /мг, что подтверждает справедливость формулы ила $C_5H_7O_2N$ (рис. 4). Подтверждение этой формулы получил также Фэйр по величине теплоты сгорания беззольного вещества ила, которая составляет примерно 113 кДж/моль.

Таблица 5. Изменение химического состава ила

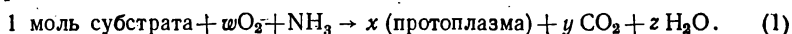
Длительность аэрации, ч	Эмпирическая формула	ХПК ила, мг/мг	Длительность аэрации, ч	Эмпирическая формула	ХПК ила, мг/мг
1,5	$C_{5,5}H_{10}O_{1,5}N$	1,83	8	$C_{5,4}H_{9,5}O_{1,8}N$	1,68
2	$C_{5,7}H_{9,6}O_{2,2}N$	1,58	11	$C_{5,3}H_{9,6}O_{2,1}N$	1,57
2,75	$C_{5,6}H_{9,8}O_2N$	1,64	22	$C_{5,1}H_9O_{1,9}N$	1,59
3,5	$C_{5,7}H_{9,9}O_{2,1}N$	1,66	34	$C_{5,1}H_{9,2}O_2N$	1,56
4,25	$C_{5,7}H_{10,3}O_{2,1}N$	1,65	53,5	$C_{5,1}H_{9,1}O_{1,8}N$	1,76
5,25	$C_{5,6}H_{9,8}O_{2,1}N$	1,61	74,5	$C_{5,1}H_{9,2}O_{1,4}N$	1,78
			119,25	$C_{5,6}H_{10,1}O_{1,9}N$	1,69

Примечание. ХПК рассчитано авторами по следующему уравнению окисления:

$$C_xH_yO_zN + \left(\frac{4x + y - 3}{2} \right) O = x CO_2 + \left(\frac{y - 3}{2} \right) H_2O + NH_3.$$

Авторами высказана мысль, что соотношение энергия — синтез предсказуемо, и оно постоянно для каждого типа субстрата. Это соотношение весьма важно знать при расчетах сооружений биологической очистки. В самом деле, из экспериментальных данных распределения субстрата на энергию и синтез можно получить сведения о требуемом количестве кислорода и количестве образующегося ила с единицы массы субстрата. Эксперимент оценивается по результатам развития культуры в контактных условиях в фазе логарифмического роста. Расход субстрата соответственно на энергию и синтез определяется графически как угол наклона прямой линии в координатах «прирост — снятая БПК» и «потребленный кислород — снятая БПК» (см. далее рис. 32). Можно пересчитать результаты эксперимента «кислород — снятая БПК» в моли кислорода по отношению к молю использованного субстрата.

На основании этих данных и химического состава ила уже можно составить полный баланс окислительной ассимиляции и эндогенной респирации и определить таким образом прирост клеток. В общем виде реакция записывается так:



(Возможное накопление полисахаридов здесь не учитывается).

Расчеты по уравнению (1) выполнены для ряда углеводов, органических жирных кислот, спиртов. Согласование расчетных величин по выходу клеток с экспериментальными данными оказалось для углеводов удовлетворительным, а для жирных кислот и спиртов — неудовлетворительным, что, видимо, объясняется ранним развитием нитрификации. В этом случае уравнение (1) не отражает всего процесса и не может быть использовано. Описанный метод можно при-

менять не только к чистым веществам, но и к сточным водам сложного состава. Как видно из сказанного, для расчетов необходимо экспериментально определять потребление кислорода, например в респирометре, и одновременно фиксировать снижение БПК, а также знать химическую формулу продуцируемого ила.

В настоящее время формула $C_5H_7O_2N$ используется практически во всех расчетах, однако, как сказано выше, формула ила варьирует в зависимости от субстрата и условий процесса. Экспериментальные данные определения методом сжигания состава ила Курьяновской станции аэрации (Москва) приведены в табл. 6.

Таблица 6. Состав ила Курьяновской станции аэрации по элементам

Проба	Содержание на беззольное вещество, %			
	С	Н	N	S
1	50,1	7,68	—	1,04
2	50,5	7,62	8,72	—
3	50,4	7,85	—	—
4	50,9	7,75	—	—
5	50,1	7,57	8,52	—

Формула ила Курьяновской станции аэрации, по данным табл. 6, $C_7H_{13}O_3N$; расчетная ХПК этого ила 1,61 мг O_2 /мг беззольного вещества.

Этот же ил был проанализирован по классам химических соединений. Содержание углеводов в иле составило 3,8—5,3%, белков—56,3—58,2% и жиров—21,7—21,9% на беззольное вещество. Наличие остальных элементов в иле не отражается на виде химической формулы, однако для нормального функционирования ила требуется присутствие многих элементов из расчета: Mn — $10 \cdot 10^{-5}$; Cu — $14,6 \cdot 10^{-5}$; Zn — $16 \cdot 10^{-5}$; Mo — $43 \cdot 10^{-5}$; Se — $14 \cdot 10^{-10}$; Mg — $30 \cdot 10^{-4}$; Co — $13 \cdot 10^{-5}$; Ca — $62 \cdot 10^{-4}$; Na — $5 \cdot 10^{-5}$; K — $45 \cdot 10^{-4}$; Fe — $12 \cdot 10^{-3}$; CO_3^{2-} — $27 \cdot 10^{-4}$ мг на 1 мг БПК₅.

4. ФЕРМЕНТЫ МИКРООРГАНИЗМОВ И ИХ УЧАСТИЕ В ПРОЦЕССАХ ОБМЕНА

Все процессы превращения веществ в клетках протекают с участием ферментов — органических катализаторов, позволяющих вести реакции в условиях нормальных давления и температуры.

Ферменты отличаются специфичностью действия, причем специфичность может быть абсолютной, групповой и стереохимической. В первом случае фермент действует только на один субстрат, во втором — участвует в реакциях с разными веществами, имеющими общие признаки в структуре, а в третьем — действует на определенные стереоизомеры.

Ферменты делятся на простые и сложные. Простые ферменты — белки, сложные — комплекс небелкового кофермента простетиче-

ской группы и белкового носителя — апофермента. В роли коферментов могут быть, например, витамины.

В соответствии с современными классификациями все ферменты делятся на шесть классов по признаку химизма катализируемой реакции; классы делятся на подклассы, а подклассы — на подподклассы. Каждый фермент в этой номенклатуре обозначается системой из четырех цифр — соответствующего номера класса, подкласса, подподкласса и, наконец, порядкового номера фермента. В литературе наряду с новой номенклатурой используются и традиционные названия ферментов. В настоящее время идентифицировано около 800 ферментов.

Классы ферментов включают оксидоредуктазы, трансферазы, гидролазы, лиазы, изомеразы и лигазы. **Оксидоредуктазы** ответственны за окислительно-восстановительную реакцию. Оксидоредуктазы включают НАД (никотинамидадениндинуклеотид), НАДФ (никотинамидадениндинуклеотидфосфат), ФАД (флавинадениндинуклеотид), цитохромы *a*, *b*, *c* и цитохромоксидазу.

Трансферазы — ферменты переноса — катализируют перенос атомных группировок (остатка фосфорной кислоты, аминогрупп и т. п.).

Гидролазы осуществляют гидролитическое расщепление внутримолекулярных связей, участвуя, таким образом, в деструкции и синтезе углеводов, жиров, белков. В этот класс входят карбогидразы (α - и β -амилазы, целлюлазы, целлобиазы, пектиназы, глюкозидазы и т. п.); эстеразы, липазы, фосфатазы, протеолитические ферменты (протеиназы и пептидазы), с-галоидазы.

Лиазы катализируют реакции присоединения или отщепления по месту двойной связи. Сюда относятся альдолазы, пируватдекарбоксилазы, углерод-сера-лиазы, углерод-галогенлиазы и др.

Изомеразы осуществляют внутримолекулярную перестройку веществ.

Лигазы (синтетазы) катализируют синтез сложных соединений из простых.

Микроорганизмы усваивают вещества из водных растворов, а потому все твердые вещества, а также молекулы больших размеров предварительно превращаются в низкомолекулярные соединения под влиянием гидролитических ферментов. Углеводы предварительно переводятся в сахар, белки — в аминокислоты, жиры — в жирные кислоты и глицерин, иными словами, полимерные материалы, включая и синтетические, вначале вне клетки, но с участием ее экзоферментов переводятся в мономеры. На рис. 5 схематично показано усвоение целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$, которая ферментом целлюлазой вначале переводится в целлобиозу $C_{12}H_{22}O_{11}$, а затем ферментом целлобиазой — в глюкозу $C_6H_{12}O_6$. Глюкоза легко поглощается клеткой.

Вещество проникает в клетку вследствие диффузии через клеточную оболочку. Диффузия обеспечивается четырьмя механизмами: пассивной и активной диффузиями и стереоспецифическими пассив-

ной и активной диффузиями. Пассивная диффузия не требует затраты внешней энергии, она происходит вследствие положительного градиента концентрации вещества вне клетки и внутри нее. Другие механизмы требуют затраты энергии, в частности, когда перенос вещества должен происходить в клетку, где концентрация вещества выше, чем вне ее. Перенос вещества осуществляется с участием ферментов пермеаз (транслоказ). Цитоплазматическая мембрана клетки имеет трехслойную мозаичную структуру и состоит из структурных субъединиц. Каждая структурная субъединица включает липидный комплекс, пропускающий жирорастворимые вещества, и белковый,

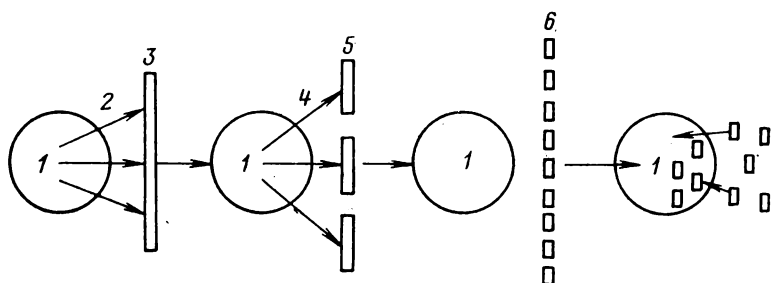


Рис. 5. Схема подготовки сложного вещества к усвоению клеткой на примере целлюлозы

1 — клетка; 2 — фермент целлюлаза; 3 — целлюлоза; 4 — фермент целлобиаза; 5 — целлобиоза; 6 — глюкоза

транспортирующий воду и водорастворимые вещества. Ферменты мембраны участвуют также в глубокой деструкции сложных органических веществ.

Микроорганизмы для своего роста и развития должны получать все необходимые элементы: основные органогены — С, Н, О, N, зольные элементы и микроэлементы. По отношению к источнику углерода все микроорганизмы делятся на гетеротрофы, автотрофы и промежуточные гетеротрофы.

Гетеротрофы усваивают углерод из готовых органических соединений, автотрофы ассимилируют CO_2 из воздуха и карбонатов, а промежуточные гетеротрофы обладают способностью использовать оба механизма усвоения углерода.

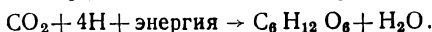
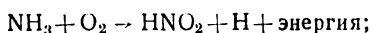
Доступность органического углерода для бактерий связана со структурой органического вещества. В этом направлении выполнено много специальных исследований, которые показали, что доступность использования вещества определяется его молекулярной массой, длиной углеродной цепи, наличием и месторасположением функциональных групп, двойных связей, наличием ароматического кольца и т. п. (подробнее об этом см. в п. 5 гл. I).

Бактерии илов очистных сооружений в основном относятся к гетеротрофам.

Автотрофное усвоение углерода может происходить за счет солнечной энергии — фотосинтеза и энергии химических реакций —

хemosинтеза. Фототрофные микроорганизмы широко представлены в микрофлоре окислительных прудов, примером хемоавтотрофов являются бактерии-нитрификаторы, присутствующие в больших количествах в аэротенках длительного аэрирования, аэротенках-нитрификаторах, окислительных каналах и прудах, а также серобактерии, тионовые, водородные и железобактерии.

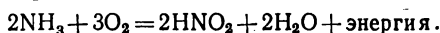
Процесс нитрификации аммонийного азота проходит сопряженно с восстановлением CO_2 :



Установлено, что на окисление одного атома азота аммиака затрачивается 2,89 атома кислорода. Это больше, чем расход по реакции



и меньше, чем по реакции



В связи с этим предполагают, что восстановление CO_2 происходит за счет водорода аммиака, поэтому можно говорить о сопряженности процессов.

По отношению к азоту все бактерии подразделяются на аминокавтотрофные и аминокетотрофные. К аминокавтотрофам, использующим неорганический азот для синтеза белка, относятся плесневые грибы, многие актиномицеты, уксуснокислые бактерии, азотфиксаторы. В процессе синтеза неорганический азот сначала переводится в азот аммиака, а затем — в белковый.

К аминокетотрофам принадлежит большинство патогенных бактерий, молочнокислые, рикетсии и др.

Роль зольных элементов различна. Сера участвует в регулировании ОКВ-потенциала клетки, ассимилируется в виде сульфатов (кроме паразитирующих бактерий). Фосфор — важнейший элемент в составе нуклеиновых кислот, фосфолипидов и ферментов. В клетках он находится только в окисленной форме (P^{5+}) и связан с другими элементами (C, S) через кислород. Фосфорорганические соединения — аккумуляторы энергии в клетке. Реализация энергии происходит с участием солей ортофосфорной кислоты. Калий участвует в превращении углеводов, магний входит в состав хлорофилла и является активатором ферментов. Роль кальция и натрия полностью не выяснена. Железо входит в состав простетических групп цитохромов. Многие микроэлементы принимают участие в синтезе ферментных белков и потому являются стимуляторами жизнедеятельности микроорганизмов. Как правило, микроорганизмы нуждаются в ростовых веществах, в роли которых могут быть витамины, аминокислоты и другие вещества; при этом некоторые из них входят в состав жизненно важных ферментов.

Биологическое окисление органического вещества доставляет микроорганизмам не только материал для построения тела клетки,

но и энергию. Биоокисление может быть прямым, осуществляемым с помощью оксидаз, и косвенным, происходящим путем дегидрирования. Прямое окисление свойственно почвенным сапрофитным бактериям и водным хемоавтотрофным серобактериям и нитрификаторам.

Косвенное окисление — основной вид биологического окисления у гетеротрофных бактерий (основной вид окисления в очистных сооружениях). У аэробов косвенное окисление проходит с участием кислорода, а у анаэробов — без кислорода. Аэробное дегидрогенирование осуществляется в несколько ступеней. Водород субстрата (точнее электрон) передается ферментами НАД и ФАД на систему цитохромов и затем на цитохромоксидазу и кислород. В аэробных условиях возможно окисление до конца, т. е. до образования H_2O , CO_2 , причем из субстрата высвобождается вся заключенная в нем энергия. Энергия запасается в клетке посредством ферментов АДФ—АТФ.

Экспериментальное определение ферментов дегидрогеназ в активном иле широко используется в настоящее время в исследовательской и контрольной практике при оценке работы аэрационных сооружений. В нашей стране ведущая роль в разработке ферментативного контроля состояния ила принадлежит Л. И. Гюнтер и Ц. И. Роговской.

Анаэробное дегидрогенирование заканчивается образованием промежуточных органических соединений — низкомолекулярных кислот, спиртов и т.п., при этом выход энергии во много раз меньше, чем при окислении субстрата до конца. При брожении обязательно происходит сопряженное фосфорилирование.

У многих микроорганизмов в результате окисления углеводов, жиров и белков в качестве промежуточного весьма важного соединения образуется пирувиноградная кислота (ПВК), которая затем преобразуется в разные соединения в зависимости от набора ферментов в клетке. И, в сущности, можно считать, что до образования ПВК путь деградации органических веществ сходен и в аэробных и в анаэробных условиях, различия в процессах отмечаются на пути дальнейшей трансформации ПВК.

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам интенсификации микробиологических процессов очистки. Один из важнейших путей решения этой проблемы связан с вопросом изменчивости бактерий.

Различают изменчивость **онтогенетическую**, связанную с естественным циклом развития клетки, **индивидуальную** (различие по форме и биохимическим свойствам одной клетки от другой) и **групповую**. Последняя форма изменчивости связана с приобретением или утратой ряда признаков, сохраняющихся в культуре относительно длительное время.

Если под воздействием каких-либо условий изменчивость свойств клетки закрепляется наследственно, то такая форма изменчивости называется **мутационной**.

В системах очистки сточных вод при изменении внешних условий (состава стоков, количества обрабатываемой воды и т. д.) микрофлора ила проявляет свои адаптационные свойства. Адаптационная изменчивость может быть обратимой (модификационная изменчивость или фенотипическая, не затрагивающая генома), но может привести и к наследственному закреплению признаков (мутационная изменчивость).

Большое значение в научном и практическом отношении приобретает сейчас мутационная селекция с целью получения культур микроорганизмов, способных разлагать сложные синтетические органические вещества, такие, как красители и СПАВ, капролактамы, гексаметилендиамин и т. п. В нашей стране автором этого направления является И. А. Рапопорт, предложивший использовать в качестве супермутагенов N-нитрозоалкилмочевины, этиленимины и диалкилсульфаты.

5. ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ БИОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Попытки найти связь химической структуры вещества с возможностью его биоокисления предпринимались неоднократно. Опубликован обширный материал, включающий несколько сотен наименований. Выполнен ряд работ в СССР [Н.А. Лукиных (1972), Л. А. Алферова (1975)], строгие эксперименты проведены в ЧССР Питером *, но в целом состояние вопроса можно расценить как период накопления экспериментальных данных.

Сейчас уже можно сделать определенные выводы, в частности о роли отдельных функциональных групп и их положения в молекуле, роли разветвления углеродной цепи и т. п., но судить по структуре вещества о наиболее подходящих таксонометрических группах микроорганизмов, способных быстро и глубоко разрушить вещество, пока нельзя. Тем не менее накопление знаний в этом направлении, по-видимому, позволит в будущем наметить действительно научный подход к выбору условий биологической очистки сточных вод сложного состава.

Ниже дается краткий перечень имеющихся литературных данных по биоразложению веществ, сгруппированных по классам химических соединений. Приведены результаты экспериментальных исследований, проведенных в строго сравнимых условиях. [Обобщение выполнено Набиль Ханна Саба (1979)].

Углеводороды. Возможность аэробного биохимического окисления углеводородов показана на рис. 6. Алканы слабо поддаются окислению. Алканы с числом углеродных атомов от 1 до 5 не окисляются, от 6 до 8 — токсичны, от 9 до 14 — окисляются незначительно, при этом степень окисления несколько повышается с увели-

* Water Research, Vol. 10, 1976.

чением числа углеродных атомов, а при дальнейшем увеличении длины цепи до C_{18} степень окисления снижается.

Ароматические соединения распадаются легче, чем алифатические, а циклические углеводороды проявляют свойства токсичных веществ. В илах, окисляющих алканы, микрофлора представлена главным образом родами *Bacterium*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium*. В биоценозе илов, окисляющих ароматические углеводороды, преобладают микробактерии, а число псевдомонас резко уменьшено.

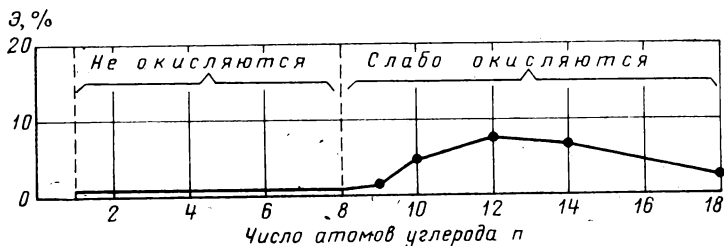
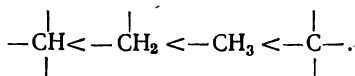


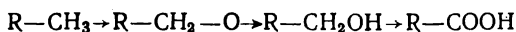
Рис. 6. Биоокисление алканов $R-CH_2-CH_3$

Э — потребление кислорода в период опыта, % к расчетной ХПК

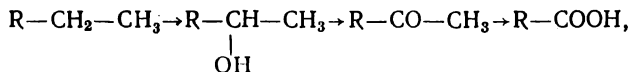
По возрастающей трудности окисления углеродные атомы с разной степенью замещения водорода располагаются в ряд:



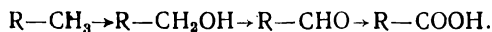
Биохимическое окисление алканов и нафтенных может проходить по цепи реакций: предельные углеводороды $\rightarrow$ непредельные углеводороды $\rightarrow$ спирты $\rightarrow$ кетосоединения $\rightarrow$ жирные кислоты $\rightarrow CO_2 + H_2O$. Эта цепочка изучена для *Pseudomonas aeruginosa*. Показанный путь окисления — один из возможных. Выявлены также другие пути окисления:



или

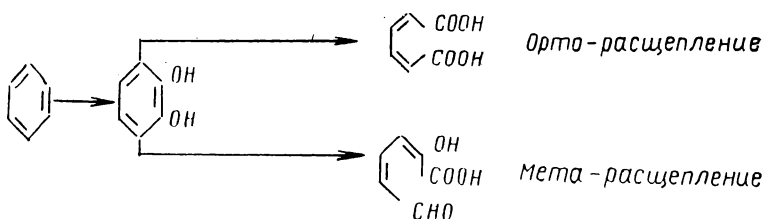


или



Возможно окисление алканов с обоих концов с образованием моно- и дикарбоновых кислот. При этом первоначально окисляется терминальная метильная группа. Побочным процессом является α , ω -окисление с образованием дикарбоновых кислот с последующим β -окислением.

Выявлены два механизма раскрытия ароматического кольца, которое проходит вслед за гидроксильрованием:



Орто-расщепление *n*-ксилола изучено под действием *Nocardia corallina*, для 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты — *Pseudomonas* sp. В результате раскрытия ароматического кольца образуются производные цис-цис-муконовой кислоты, а при воздействии *Micococcus sphaeroides* — транс-транс-муконовой кислоты.

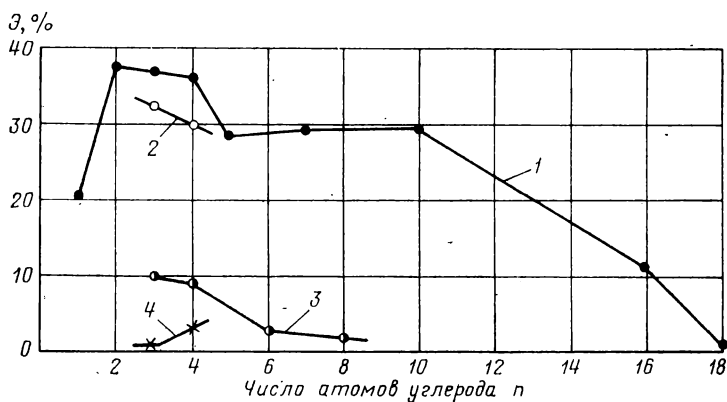


Рис. 7. Биоокисление спиртов

1—первичные спирты $R-CH_2-CH_2OH$; 2—метилпроизводные спирты $R-CH(CH_3)_3-CH_2OH$; 3—вторичные спирты $R-CHOH-CH_3$; 4—третичные спирты $R-C(OH)(CH_3)_3-CH_3$; 5—потребление кислорода в период опыта, % к расчетной ХПК

Мета-расщепление приводит к образованию замещенного полуальдегида муконовой кислоты. Этот тип распада свойствен *Pseudomonas desmoliticum*. Этот тип расщепления имеет место также при окислении стероидов, например 11- α -оксипрогестерона.

Муконовая кислота и ее производные окисляются затем до более простых соединений.

Спирты. Результаты экспериментального изучения аэробного окисления спиртов показаны на рис. 7. Первичные спирты до C_{10} окисляются легко, при числе углеродных атомов 16 окисление незначительно, а при C_{18} — невозможно. Сравнение степени окисления спиртов с соответствующими алканами (см. рис. 6) ясно показывает, что введение OH -группы заметно увеличивает способность

к окислению. Вторичные спирты окисляются в меньшей степени, чем первичные. Расположение ОН-группы у третьего и четвертого атома углерода дает почти тот же эффект, что и у второго.

Введение метильной группы во вторичный спирт резко повышает резистентность соединения. Если же метильная группа вводится в первичный спирт, то ее влияние незначительно.

Спирты окисляются множеством бактерий, в илах обычно преобладают псевдомонады.

Окисление (дегидрирование) спиртов может протекать разными путями, например:

первичный спирт $\rightarrow$ альдегид $\rightarrow$ кислота $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

вторичный спирт $\rightarrow$ кетон $\rightarrow$ кислота $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Альдегиды и кетоны. Результаты исследований альдегидов показаны на рис. 8. Альдегиды окисляются легко, но несколько хуже, чем соответствующие первичные спирты. Наиболее легко и полно проходит окисление альдегидов $\text{C}_2 - \text{C}_5$, при дальнейшем увеличении числа атомов углерода степень окисления снижается. Формаль-

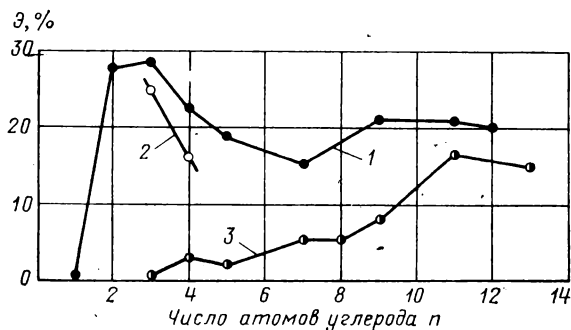


Рис. 8. Биоокисление альдегидов и кетонов
1 — альдегиды $\text{R}-\text{CH}_2\text{CHO}$; 2 — метил-альдегиды $\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$; 3 — кетоны $\text{R}-\text{CH}_2\text{C(=O)CH}_3$; Э — потребление кислорода в период опыта, % к расчетной ХПК

дегид токсичен, но при адаптации культуры может быть окислен. Разветвление углеродной цепи снижает способность альдегидов к биоокислению.

Окисление альдегидов протекает путем дегидрирования, большая часть микрофлоры представлена *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Bacterium*.

Кетоны более устойчивы к окислению, чем альдегиды, что обусловливается характером присоединения карбонильной группы: у альдегидов она имеет одну связь $\text{C}-\text{H}$, а у кетонов — только $\text{C}-\text{C}$, более резистентную. Начиная с C_9 окисление кетонов повышается. Отмечено, что введение второй карбонильной группы делает вещество токсичным для микроорганизмов, а введение гидроксильной группы повышает степень биоокисления.

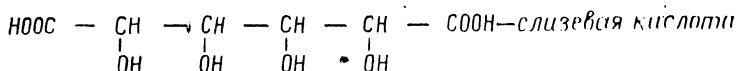
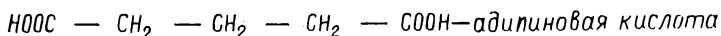
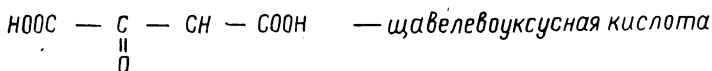
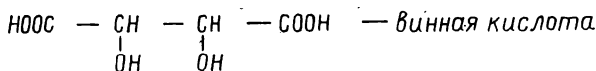
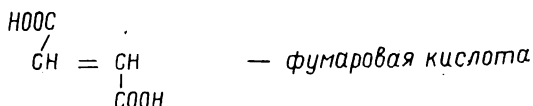
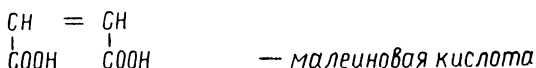
Кислоты. Результаты изучения биологического окисления органических кислот приведены на рис. 9. Для насыщенных монокарбоновых кислот в целом справедливо утверждение, что с увеличением числа углеродных атомов степень окисления снижается. Окисление

возможно только до C_{20} . Кислоты с C_6 и C_7 , вопреки правилу, окисляются легче, чем с $C_4 - C_5$. Начиная с C_{12} для окисления необходима адаптация культуры. Способность к окислению резко возрастает при наличии в кислоте двойной связи, при наличии двух двойных связей возрастает еще больше.

Из дикарбоновых кислот высокую степень окисления имеет лишь янтарная кислота (C_4). Отмечено, что кислоты с четным числом углеродных атомов окисляются легче, чем с нечетным.

При введении двойной связи в дикарбоновые кислоты получается результат, обратный наблюдающемуся в монокарбоновых кислотах. Ненасыщенные дикарбоновые кислоты окисляются труднее насыщенных. Например, фумаровая и малеиновая кислоты (два стереоизомера) окисляются труднее янтарной.

Винная кислота (2,3-диоксиянтарная кислота) окисляется также хуже янтарной, что объясняется пространственным окружением гидроксильных групп. В то же время слизевая кислота (2, 3, 4, 5-тетраоксиадипиновая кислота) окисляется легче адипиновой. Щавелевоуксусная кислота окисляется легче янтарной. Ниже показаны структурные формулы названных кислот:



Трикарбоновые кислоты еще более устойчивы к окислению, чем дикарбоновые.

Все известные ароматические и аминокислоты обычно окисляются очень легко.

Последовательность реакций в процессе метаболизма алифатических кислот изучена подробно. Начальный этап процесса распада — β -окисление. Это пять последовательных реакций, каждая из которых катализируется специфическим ферментом. В результате

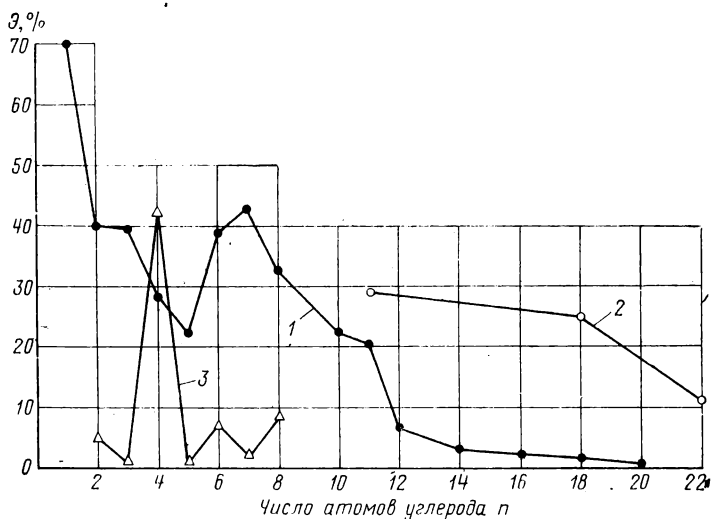
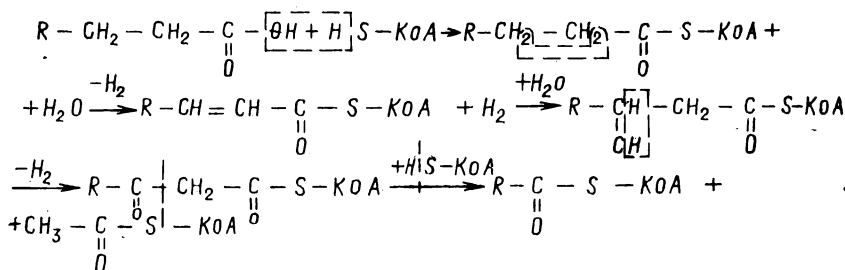


Рис. 9. Биоокисление органических кислот

1 — насыщенные монокарбоновые кислоты $R-CH_2COOH$; 2 — ненасыщенные монокарбоновые кислоты $R-(CH_2)_n-CH=CH-COOH$; 3 — насыщенные дикарбоновые кислоты $HOOC-(CH_2)_n-COOH$; $\mathcal{O}$ — потребление кислорода в период опыта, % к расчетной ХПК

длина цепи окисляемой кислоты укорачивается на фрагмент уксусной кислоты. Эти реакции служат важным источником энергии в биологических системах. Отмечено, что муравьиная кислота используется только как источник энергии и не служит материалом для конструктивного обмена:



Более половины микрофлоры ила, окисляющего жирные кислоты, относится к *Pseudomonas*, затем по убывающей численности — *Bacillus*, *Bacterium*, *Sarcina*, *Fungi*.

Высказываемые общие соображения о возможном распаде органических веществ в каждом конкретном случае нуждаются в дополнительных уточнениях. Справедливость этого утверждения хорошо иллюстрируется приведенным ниже примером.

Подробно изучалась возможность распада олеатов (производных олеиновой и гидроксioлеиновых кислот C_{18} ненасыщенных),

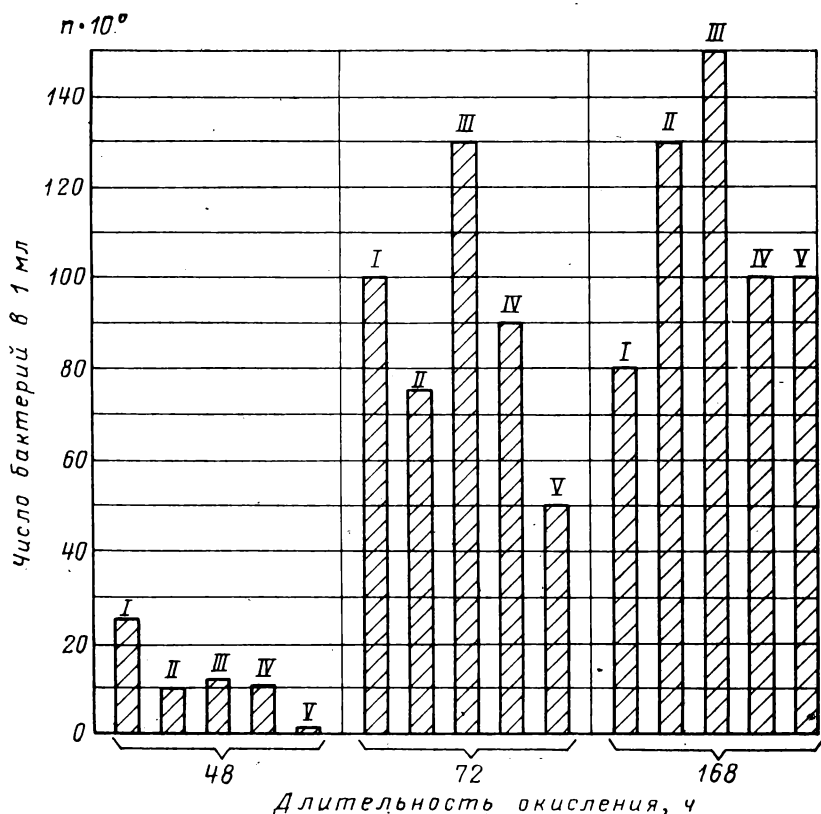


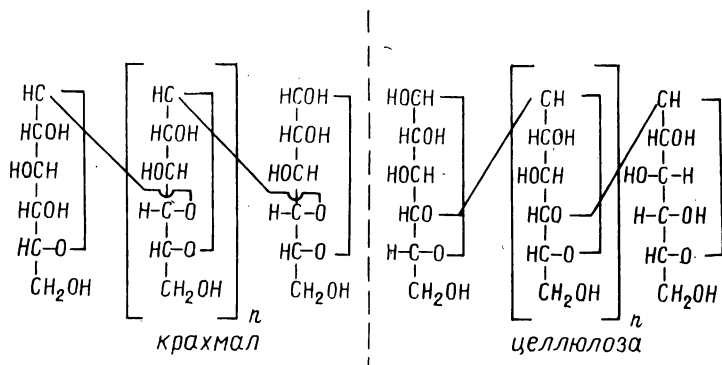
Рис. 10. Рост бактерий при окислении 3%-ного раствора олеата натрия, взятого из образцов I—V

полученных от разных изготовителей [Уильямс, Беннет (1973)] Пять препаратов назывались одинаково — олеат натрия, но все они оказались разной степени чистоты и потому в разной степени использовались в качестве источника углерода культурой *Pseudomonas aeruginosa*. Степень усвоения углерода и рост культуры зависели от длительности процесса, при этом действие фактора времени оказалось неодинаковым для разных препаратов (рис. 10).

На степень окисления ненасыщенных олеиновых кислот существенное влияние оказывают катионы. Соли магния и хрома распадаются легко, а соли меди и алюминия намного хуже. В начале про-

цесса соли меди и алюминия проявляют свойства ингибиторов. На возможность окисления олеатов в целом оказывают влияние чистота субстрата, число и расположение заместителей, наличие катионов, концентрация субстрата.

Углеводы. Все углеводы, кроме целлюлозы, распадаются легко. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковые молекулярные формулы $(C_6H_{10}O_5)_n$, но степень полимеризации у целлюлозы выше, чем у крахмала и, кроме того, структурные фрагменты целлюлозы соединяются α -гликозидной связью, а крахмала — β -связью. Различием структур этих двух полимеров объясняется легкость окисления крахмала и сложность окисления целлюлозы.



Простые эфиры. Соединения, имеющие группы $C - O - C$, окисляются с большим трудом. Исключение составляет диметоксиметан $CH_3(OCH_3)_2$. Адаптация в ряде случаев приводит к увеличению степени окисления. Повышение молекулярной массы эфира и введение дополнительных эфирных связей увеличивает стойкость соединений.

Цианиды и нитрилы. Цианидам и нитрилам многими исследователями уделено очень большое внимание.

Систематическое изучение распада нитрильных соединений выполнил Лутин (1970). Ил для окисления отбирали с трех очистных станций городов Франклина, Нешвилла и Бордо (штат Теннесси, США). Все три станции очищают бытовые стоки с примесью сточных вод муниципальных предприятий (прачечные и т. п.) и различаются технологическими схемами очистки. На станции Бордо биологическая очистка производится в циркуляционных окислительных каналах, на двух других — в аэротенках; на станции г. Франклина применяется предварительная аэрация. Исследования потребления кислорода нитрилами проводились с помощью аппарата Варбурга при длительности инкубации 6, 24, и 72 ч. Результаты опытов представлены как количество потребленного кислорода в процентах теоретической потребности на окисление вещества до CO_2 , H_2O и NO_3^- .

Интересно отметить, что потребление кислорода при применении разных илов оказалось различным. Например, при окислении унде-

каннитрила количество потребленного кислорода илом станции г. Франклина составило 12,9%, г. Бордо — 21,6%, а для ила станции Нешвилл вещество оказалось токсичным. При окислении уксусной кислоты, взятой для сравнения, потребление кислорода разными илами было соответственно 2,8; 44,5 и 3,2%. Такие результаты, с одной стороны, значительно усложнили работу, а с другой — позволили сделать весьма обоснованные выводы. Нами приводятся результаты только для ила станции г. Франклина, где чаще всего были получены наивысшие показатели (табл. 7).

Полученные результаты послужили основанием для ряда выводов.

Мононитрилы токсичны или очень устойчивы к биологическому окислению при длительности аэрации до 24 ч. Устойчивость несколько понижается при увеличении длины алкильной цепи и увеличении длительности окисления до 3 сут. Динитрилы или токсичны, или же весьма устойчивы к биоокислению при длительности окисления до 3 сут. По сравнению с мононитрилами и соответствующими алканами вещества с терминальной карбоксигруппой (жирные кислоты) окисляются значительно легче. Ароматические нитрилы не только устойчивы к окислению, но и токсичны для ила (любой станции).

Исследовано влияние катионов на окисление цианосодержащих веществ. Рассмотрены цианиды калия, калия-кадмия, калия-меди, калия-никеля, калия-цинка и калия-железа при низких концентрациях. Все цианиды, за исключением цианида калия-железа, окисляются глубоко, однако в ряде случаев необходима длительная адаптация.

Соединения, содержащие винильную связь. В эту группу включены химические вещества разных классов соединений, объединенных одним признаком — наличием в них винильной связи: аллиловый спирт, акромин, метакромин, акриловая кислота, кротоновый альдегид, метилвинилкетон, метакриловая кислота, винилацетат, 4-пентенал, метилметакрилат, метилизопропенилкетон, 2,4-гексадиеналь, стирол.

Все перечисленные вещества, кроме метилвинилкетона, окислялись достаточно энергично. Определено, что границей между стойкостью и доступностью для метаболизма является молекулярная масса окисляемого вещества — 250—600, при этом степень разветвления не оказывала существенного влияния.

Бензол и его производные. Об окислении бензола уже указывалось ранее. Хотя бензол окисляется легче непредельных углеводов, тем не менее окисление бензола проходит медленно. Наличие в бензольном кольце различных функциональных групп влияет на скорость биоокисления. Результаты исследования влияния заместителей на скорость окисления показаны на рис. 11 и 12. Наличие в бензольном кольце групп —COOH и —OH способствует ускорению процесса; несколько снижает скорость окисления введение в бензольное кольцо групп —NH₂ и —OH. Нитро- и сульфобензолы окисляются с большим трудом.

Таблица 7. Окисление нитрилов

Вещество	Формула	Теорети- ческая ХПК, мг/л*	Потребление кислоро- да, % теоретического количества, при дли- тельности аэрации, ч	
			6	72
Мононитрилы				
HCN (как KCN)	HCN	1628	T**	T
Этанонитрил (ацетонитрил)	CH ₃ CN	1657	T	T
Пропанонитрил (пропионитрил)	CH ₃ CH ₂ CN	1670	T	T
Бутанонитрил (битуронитрил)	CH ₃ (CH ₂) ₂ CN	1679	T	10,5
Пентанонитрил (валеронитрил)	CH ₃ (CH ₂) ₃ CN	1684	T	18,1
Гексанонитрил (капро-нитрил)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CN	1688	1,3	36,4
Гептанонитрил	CH ₃ (CH ₂) ₅ CN	1681	1,2	15,6
Ундеканонитрил	CH ₃ (CH ₂) ₉ CN	1698	0,5	12,9
Тридеканонитрил	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CN	1700	4,1	33,2
Динитрилы				
Протанодинитрил (манонитрил)	CNCH ₂ CN	1574	T	T
Бутанодинитрил (сакционитрил)	CN(CH ₂) ₂ CN	1199	T	T
Пентанодинитрил (глутаронитрил)	CN(CH ₂) ₃ CN	1615	T	T
Гексанодинитрил (адипонитрил)	CN(CH ₂) ₄ CN	1628	1,7	2,8
Гептанодинитрил (пимелонитрил)	CN(CH ₂) ₅ CN	1657	0,9	4,7
Ароматические нитрилы				
Бензенкарбонитрил (бензонитрил)	C ₆ H ₅ CN	1513	0,2	T
2-метилбензенкарбонитрил (о-толунитрил)	CH ₃ C ₆ H ₄ CN	1537	T	T
3-метилбензенкарбонитрил (м-толунитрил)	CH ₃ C ₆ H ₄ CN	1537	T	T
4-метилбензенкарбонитрил (п-толунитрил)	CH ₃ C ₆ H ₄ CN	1537	T	T
4-гидроксibenzenкарбонитрил (п-гидроксибензонитрил)	HO C ₆ H ₄ CN	1265	T	T

* Концентрация исследуемого вещества — 500 мг/л.

** T — токсично.

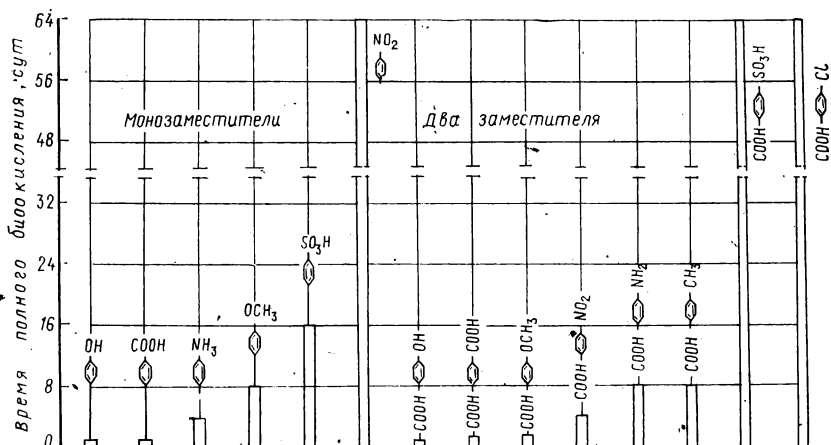


Рис. 11. Биоокисление бензолов

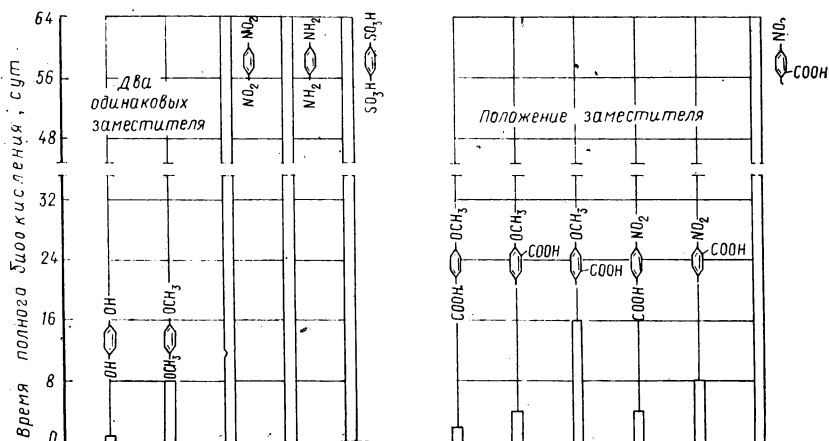


Рис. 12. Влияние двух одинаковых заместителей и положения второго заместителя на окисление бензолов

На процесс биоокисления влияют введение второго заместителя и положение заместителей. Наиболее благоприятно проходит окисление при наличии функциональных групп: ОН — ОН, COOH — COOH, COOH — OCH₃, COOH — NO₂. Соединения, напротив, очень стойки при сочетании заместителей: COOH — SO₃H, NO₂ — NO₂, NH₂ — NH₂, SO₃H — SO₃H. Положение заместителей в паре обуславливает наибольшую скорость окисления, далее скорость убывает от орто-положения к мета-положению.

Фенолы. Моно- и дифенолы, а также крезолы разлагаются легко и нетоксичны для ила в концентрации до 500 мг/л (по отдельным сведениям до 1000 мг/л).

На степень биоокисления фенолов влияет место присоединения метильной группы. Диметилфенол, у которого метильная группа присоединена к 3 и 4 атомам углерода, окисляется труднее, чем фенол.

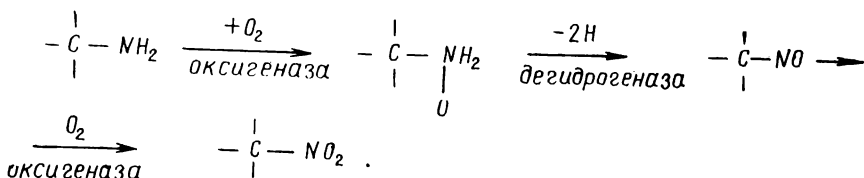
Устойчивость к биоокислению возрастает у диметилфенола при присоединении метильных групп к углеродным атомам в положения 2,4; 2,6 и 3,5. Триметилфенол (метильные группы в положении 2, 4, 5) к окислению весьма стоек.

Фенолы окисляются различными представителями родов *Bacterium*, *Bacillus*, *Micromonospora* и др. Преобладание тех или иных представителей микроорганизмов определяется концентрацией фенолов, их составом и другими условиями.

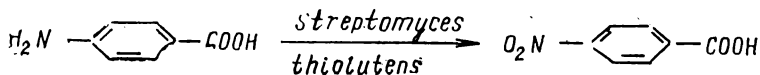
Азотные соединения. Определено, что устойчивость азотных соединений разных классов к биоокислению тем выше, чем меньшее число атомов водорода присоединено к азоту.

Появление кислородного атома в азотном соединении повышает стойкость к биоокислению. Например, морфолины с гетероциклическим кольцом, содержащие атомы азота и кислорода, устойчивы, в то время как пиридины после адаптации могут быть разложены биологически.

В препаративной химии хорошо изучен процесс окисления аминогрупп органических соединений в нитрогруппу, обычно не свойственный природным процессам. Однако можно предположить протекание такого окисления и в очистных сооружениях. Механизм превращения проходит по схеме:



Процесс протекает энергично, в частности за 2 ч *Streptomyces thiolutens* переводит *n*-аминобензойную кислоту в *n*-нитробензойную:



Эта же реакция проходит с *n*-аминофенилуксусной кислотой, *n*-амино-*L*-фениламининном, *n*-амиоацетофеноном и др. Реакции этого типа используются в синтезе антибиотиков.

Другое направление окисления аминогруппы связано с ее переходом в OH-, —СОН- и —СООН-группы. Эти превращения широко описаны под названием «трансаминирование», «окислительное дезаминирование», просто «дезаминирование», «аминокислотные оксидазы» и «дегидразы». Процессы ведут главным образом псевдо-

монады, но также стафилококки, сахаромицеты, сарцины, акромобактер и другие бактерии.

Макреллом и Уолкером (1978) изучено расщепление четвертичных аммониевых соединений. Биологически разрушаются хлориды тетраметиламмония и этилтриметиламмония и не разрушается хлорид тетраэтиламмония.

Синтетические поверхностно-активные вещества. Изучению этого класса веществ посвящено чрезвычайно много работ советских и зарубежных исследователей. В изучении биоразложения ПАВ наиболее важны два фактора:

1) высокие концентрации ПАВ могут ингибировать и даже разрушать бактерии, а при низких концентрациях бактерии могут разрушать эти вещества;

2) бактерии могут удалять ПАВ адсорбцией без окисления (в этом случае удаление ПАВ пропорционально приросту ила).

Бактериостатическое и токсичное действие ПАВ является следствием взаимодействия их с белками клетки.

Биохимический распад ПАВ — процесс многостадийный. Наиболее широко признан следующий механизм окисления:

1) ω - окисление конечной метильной группы, при котором конечный атом углерода окисляется с образованием гидроперекиси путем присоединения кислорода. Затем гидроперекись последовательно превращается в спирт, альдегид, карбоновую кислоту. Карбоновая кислота подвергается β -окислению;

2) β -окисление, которое проходит, как уже отмечалось, с последовательным укорочением углеродной цепи на два атома углерода, начиная с карбоксильного конца. В результате дегидрирования и гидратизации по месту двойной связи образуются β -кетокислоты, которые распадаются на уксусную кислоту и жирную кислоту с числом углеродных атомов на два меньше, чем у исходной кислоты. Образовавшаяся кислота вновь вступает в цикл β -окисления. Дальнейший распад уксусной кислоты до CO_2 и H_2O проходит в цикле Кребса;

3) окисление ароматических ПАВ, начинающееся с расщепления бензольного кольца с образованием муконовых кислот (β -кетoadипиновых), которые далее окисляются путем β -окисления.

Эти общие принципы распада ПАВ несколько трансформируются в зависимости от строения окисляемого вещества.

Так, распад анионных ПАВ, осуществляемый микроорганизмами, способен использовать их в качестве источника углерода и серы, начинается с отрыва сульфатной группы от ароматического кольца с-замещением ее на ОН-группу (рис. 13). Это первая ступень процесса.

Вторая ступень — окисление алкильной цепи, начинающееся с концевого углеродного атома, проходит далее по всей длине цепи.

Третья ступень — распад ароматического ядра.

Время, требующееся на первую стадию, зависит от молекулярной структуры вещества. Не исключается иная последовательность

распада АПАВ — окисление начинается с алкильной цепи, затем происходят десульфатация и окисление ароматического кольца.

На окисление АПАВ оказывают влияние факторы структуры — расположение ароматического кольца, длина цепи, степень разветвления гидрофобного радикала.

Определено, что изомеры с ароматическими кольцами, прикрепленными к концевому атому углерода, распадаются быстрее, чем изомеры с центральным прикреплением. Это положение справедливо для всех гомологов с числом углеродных атомов в цепи от 6 до 16.

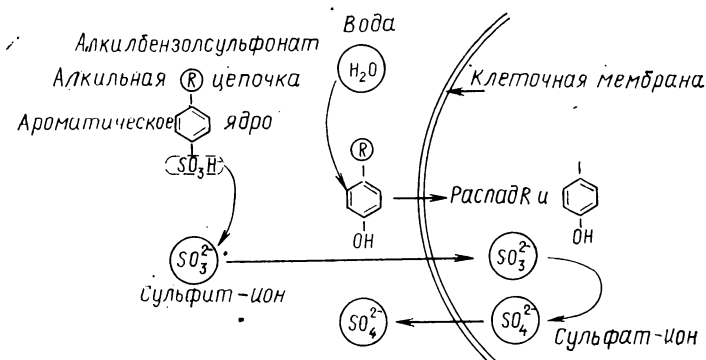


Рис. 13. Одна из возможных схем распада алкилбензолсульфоната

Возможно, что положение сульфонатной группы более специфично влияет на окисление, чем расположение ароматического кольца. Исследования показали, что скорость биоокисления пара-изомера выше, чем ортоизомера.

Отмечено, что сульфонол с числом углеродных атомов 14 распадается легче, чем когда их 12. Все изомеры C_{14} распадаются быстрее, чем соответствующие C_{12} . Этот принцип справедлив до C_{16} или C_{18} . Считают, что длина цепи C_5 является точкой раздела между легкоокисляемыми и устойчивыми соединениями, при этом ПАВ с четным числом углеродных атомов окисляются быстрее, чем с нечетным.

Биологическая деградация ПАВ тем труднее, чем более разветвлена алкильная цепочка. Было показано также, что биораспад ПАВ увеличивается с 5—23% до 48—69% и затем до 80—85% при увеличении количества линейного алкана в керосине от 2—5 до 38—50% и затем до 94—98%.

При наличии в алкильной цепи одной CH_3 -группы биологическая стойкость увеличивается незначительно.

Замещение всего водорода метильными и ароматическими группами приводит к образованию очень стойких соединений. Наиболее устойчивы к биологическому окислению алкилбензолсульфонаты с четвертичным углеродным атомом (в конце цепи) при отсутствии другого открытого конца.

Таблица 8. Влияние длины цепи на биоокисление НПАВ

Число молей оксиэтилена	Потребление кислорода, % теоретического количества	Число молей оксиэтилена	Потребление кислорода, % теоретического количества
3	93	13—14	48
4—5	84	15—19	41
6—9	73	20—29	27
10—12	64		

Неионогенные ПАВ (НПАВ) в противоположность АПАВ имеют гидрофобную и гидрофильную группы из органических веществ, что предопределяет принципиальную возможность окисления с обоих концов молекулы.

Первым шагом окисления полиэтоксилата (наиболее распространенного НПАВ) является окисление конечной CH_2OH -группы до альдегидной и затем до карбоксильной, однако есть предположение, что окисление начинается с гидрофобной группы с образованием полигликоля, который распадается медленно.

Принципы влияния структурных вариаций те же, что и для АПАВ. Данные табл. 8 и 9 показывают, что биоокисление ускоряется при уменьшении длины полиэтиленгликолевой цепи.

Длина цепи в пределах до 10 молей окиси этилена не влияет на скорость биоокисления, а при увеличении сверх 10—12 наблюдается торможение скорости окисления.

Наличие разветвленных цепей тормозит биоокисление.

Несмотря на то, что катионоактивные ПАВ (КПАВ) обладают сильным бактериостатическим действием, они тоже могут окисляться биологическим путем. Необходимое условие окисления — низкая концентрация КПАВ.

Имеется много сведений о культурах бактерий, способных вести расщепление ПАВ, но признанным является утверждение о том, что в наибольшей степени эта способность присуща гетеротрофным грамотрицательным палочковидным бактериям, в первую очередь представителям рода *Pseudomonas*. Выявлено также, что алкилсульфаты могут разрушаться некоторыми штаммами водорослей *Chlorella*, хотя их активность и ниже активности бактерий.

На основании приведенных выше данных могут быть сделаны некоторые общие выводы о влиянии структуры органических веществ

Таблица 9. Влияние разветвления алкильной цепи на окисление НПАВ

Число молей оксиэтилена	Потребление кислорода, % теоретического количества, для алкилфенола	
	прямоцепочного	разветвленного
6—9	71	46
15—19	51	49

на их доступность окислению. Так, бесспорно, что увеличение числа атомов углерода в молекуле вещества сверх определенного предела, разного для разных классов соединений, снижает способность вещества к окислению.

При введении в прямую углеродную цепочку одной метильной группы влияние разветвления незначительно. Введение второй такой же группы делает молекулу более устойчивой к окислению. Очень устойчивы вещества с четвертичным атомом углерода.

Резкое влияние на биоокисление оказывают наличие функциональных групп и их взаимное положение в молекуле. Гидроксильные и карбоксильные группы чаще всего увеличивают степень распада.

Доступность для метаболизма снижает наличие в молекуле других атомов, кроме С и Н, S, O, P. Повышают способность к окислению специфические связи в соединениях, например винильная связь $C = C$.

В заключение следует подчеркнуть, что ценность исследований влияния структуры бесспорно велика в теоретическом отношении. Разработка теории взаимосвязи химической структуры органических веществ и их биологического окисления только начинается и проходит стадию накопления и суммирования результатов систематических исследований. Сложность решения проблемы объясняется тем, что закономерности, отражающие биохимический распад различных органических веществ, обусловлены не только химическим строением вещества, но и рядом других факторов — физико-химических и биологических. Нельзя не учитывать и того обстоятельства, что в субстрате в процессе его обработки микробиологическим путем могут происходить различные химические и биохимические изменения, поэтому состояние системы не всегда отражает поведение первоначального питающего вещества. Примером таких изменений могут быть полимеризация и разрушение бактерий при высоких концентрациях.

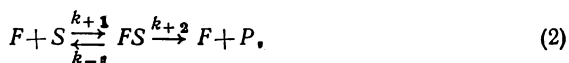
Очевидно, что исследования влияния структуры могут оказать прямую практическую помощь раньше всего в разработке систем очистки сточных вод с одним-двумя основными компонентами загрязнений, т. е. в системах очистки производственных сточных вод. Актуальность же подобных исследований безусловно очень велика. В настоящее время определены ПДК около 500 индивидуальных веществ и список этот непрерывно пополняется. Основная масса веществ этого списка (среди них гербициды, пестициды, инсектициды и др.) — сильные яды для микрофлоры очистных сооружений и водоемов. Изыскание методов биологической трансформации таких веществ на основе глубокого понимания возможностей их окисления — реальный путь защиты окружающей среды от накопления чуждых природе веществ.

6. КИНЕТИКА БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В кинетике биохимических процессов применяются два варианта математического описания закономерностей процессов очистки сточных вод: 1) на основании классических представлений ферментативной кинетики и 2) математическое описание произвольного вида — по экспериментальным данным. В последние годы заметна тенденция придерживаться математических моделей, в основе которых заложены классические представления кинетики ферментативных реакций.

Уравнение Михаэлиса — Ментен. Напомним кратко сущность классических представлений. Рассматривается простейшая по механизму ферментативная реакция с участием одного субстрата (органического вещества S), одного фермента F и с образованием одного продукта P , при этом предполагается, что реакция протекает в две стадии: образование, а затем распад фермент-субстратного комплекса FS . Уравнение реакции составляется из условия стационарной кинетики, т. е. для случая, когда имеется динамическое равновесие между количествами образующихся и распадающихся фермент-субстратных комплексов. Условием стационарности является $S \gg F$.

Имеется реакция



суммарная скорость которой определяется концентрацией фермент-субстратного комплекса FS . В стационарной стадии процесса концентрация FS постоянна, следовательно, изменение количества комплекса во времени равно нулю, т. е.

$$\frac{dFS}{dt} = 0.$$

В свою очередь

$$\frac{dFS}{dt} = k_{+1}FS - k_{-1}FS - k_{+2}FS.$$

Введем обозначение F_0 для начальной концентрации фермента.

$$\text{Так как } F_0 = F + FS,$$

$$\text{то } k_{+1}(F_0 - FS)S - k_{-1}FS - k_{+2}FS = 0,$$

откуда

$$FS = \frac{k_{+1}F_0S}{k_{-1} + k_{+2} + k_{+1}S}.$$

Поделив числитель и знаменатель на k_{+1} и обозначив

$$\frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}} = K_m, \quad (3)$$

получим

$$FS = \frac{F_0 S}{K_m + S}. \quad (4)$$

Скорость реакции, выражаемая по прибыли продукта P (или по убыли субстрата S) в соответствии со схемой (2), будет равна

$$v = -\frac{dFS}{dt} = k_{+2} FS,$$

или

$$v = \frac{k_{+2} F_0 S}{K_m + S}. \quad (5)$$

Уравнение (5) — основное уравнение стационарной кинетики простейших ферментативных реакций — носит название уравнения Михаэлиса — Ментен. Константа K_m также называется именем этих двух авторов. Предшественниками Михаэлиса и Ментен в разработке этой теории были Броун и Анри, последователями — Бриггс и Холден, уточнившие физический смысл величины K_m .

Согласно уравнению (5), стационарная скорость простой ферментативной реакции линейно зависит от начальной концентрации фермента, но до тех пор, пока сохраняется условие $S \gg F_0$; зависимость скорости реакции от концентрации субстрата выражается гиперболической функцией. При малых концентрациях субстрата, когда $S \ll K_m$, можно принять, что $K_m + S \approx K_m$ и

$$v = \frac{k_{+2} F_0 S}{K_m}.$$

Следовательно, при малых концентрациях S скорость реакции приблизительно линейно изменяется с изменением концентрации субстрата, т. е. описывается уравнением реакции первого порядка по отношению к концентрации субстрата.

Если $S \gg F_0$, то $K_m + S \approx S$

$$\text{и } v = k_{+2} F_0 = V.$$

Следовательно, при некоторой концентрации субстрата скорость реакции достигает максимального значения V и от дальнейшего увеличения концентрации субстрата не зависит. При достижении V весь фермент включается в реакцию. По отношению к концентрации субстрата скорость реакции в этой стадии выражается уравнением реакции нулевого порядка. В переходной концентрации от малой к большой порядок реакции переменный.

С учетом величины V уравнение (5) приобретает вид:

$$v = \frac{VS}{K_m + S}. \quad (6)$$

При $v/V = 0,5$ имеем $K_m = S$. Константа Михаэлиса численно равна концентрации субстрата, при которой стационарная скорость реакции равна половине максимальной скорости (рис. 14).

Уравнение Михаэлиса — Ментен по внешнему виду совпадает с уравнением адсорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} c}{a + c}, \quad (7)$$

где Γ — величина адсорбции; $\Gamma_{\max}$ — максимальная величина адсорбции; a — отношение скоростей десорбции и адсорбции (аналогично отношению констант распада и образования комплекса); c — концентрация сорбируемого вещества.

Оба уравнения (5) и (7) графически выражаются одинаково, однако кроме совпадения есть отличия в трактовке этих уравнений.

Уравнение Лэнгмюра характеризует состояние истинного термодинамического равновесия при равенстве скоростей адсорбции и десорбции на адсорбенте, а уравнение Михаэлиса — Ментен рассматривается как описание стационарного состояния системы, а не как выражение истинного термодинамического равновесия. Адсорбционное равновесие может существовать неопределенно долгое время, а ферментативная реакция заканчивается по исчерпанию субстрата.

Отношение k_{+1}/k_{-1} — константа диссоциации фермент-субстратного комплекса (термодинамическая константа). Когда величина k_{+2} мала, то состояние системы приближается к истинному термодинамическому равновесию, а $K_m = 1/K$. Более строго

$$K_m = 1/\bar{K}, \quad \text{где } \bar{K} = \frac{k_{+1}}{k_{-1} + k_{+2}}$$

(состояние стационарности системы). Величина, обратная K , в энзимологии носит название константы сродства к субстрату K_S . Следовательно, если k_{+2} мала, то $K_m = K_S$, а в общем случае

$$K_m = K_S + \frac{k_{+2}}{k_{+1}}.$$

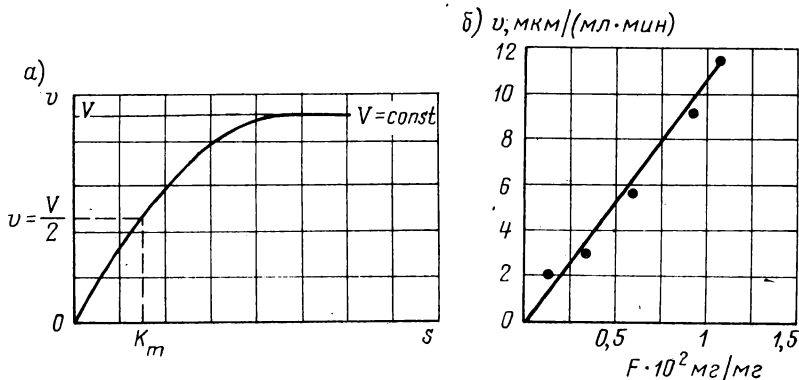
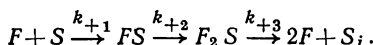


Рис. 14. Изменение скорости реакции в зависимости от концентрации субстрата по уравнению Михаэлиса—Ментен (а) и от концентрации фермента (на примере гидролиза фенолфосфата) (б)

Для практического использования уравнения (5) предложено несколько способов его линеаризации, т. е. приведения к виду $y = ax + b$. Чаще других используется способ Лайнуивера—Берка. По Лайнуиверу — Берку на оси абсцисс откладывают величины, обратные концентрации субстрата, а на оси ординат — величины, обратные скорости реакции. Наклон прямой к оси абсцисс соответствует величине K_m/V , на оси ординат отсекается отрезок, равный $1/V$.

Развитие теории стационарной кинетики. Развитие теории ферментативной кинетики, с одной стороны, связано с математическим описанием реакций более сложных, чем показано выше, а с другой — с уточнением механизма простейшей реакции (2).

На недостаточность простой схемы (2) указывает ряд экспериментальных данных. Например, кривая скорости разложения мочевины в присутствии уреазы после прохождения через максимум падала с дальнейшим увеличением концентрации мочевины. Объяснение этому явлению дал Афанасьев (1949), предложивший механизм реакции в виде



Пользуясь стационарной трактовкой, но для упрощения без учета реакций диссоциации комплекса, он получил уравнение

$$v = \frac{(F)(S) - \frac{k+1}{k+2} S^2}{\frac{k+3}{k+1} + 2S}. \quad (8)$$

Уравнение (8) имеет в числителе отрицательный член, который объясняет прохождение скорости реакции через максимум. Позднее механизм реакции был еще уточнен с учетом того, что комплекс не обязательно имеет состав F_2S , а скорее FS_2 , так как фермент может иметь два активных центра вместо одного. Предложены и другие механизмы реакции, объясняющие отклонения эксперимента от уравнения Михаэлиса. Например, Лайтнером и Хоаром выведено уравнение

$$v = \frac{k+2 \ k_{+1} \ FS}{(1 + k_{+1} S)(1 + k_{+2} S)}. \quad (9)$$

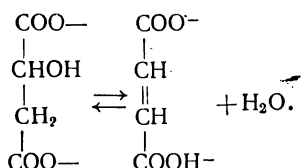
При наличии трех и более (m) активных центров кинетическое уравнение принимает еще более сложный вид:

$$v = k_{m+1} \frac{(F)(S) - \sum_{j=2}^m \frac{k_{+1}}{k_{+j}} S^2}{\frac{k_{m+1}}{k_{+1}} + mS}, \quad (10)$$

где j — число ступеней реакции.

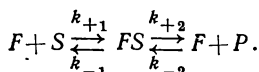
Разработана кинетика ферментативных двусторонних реакций с одним субстратом и одним продуктом.

Пример такой реакции — взаимопревращение фумаровой и яблочной кислот при действии фумаразы:



В этой реакции образование воды, т. е. второго продукта, не оказывает влияния на скорость превращения кислот.

В общем виде такие реакции записываются следующим образом:



Для скорости двусторонней реакции получено выражение

$$v = \frac{\left(\frac{V_s}{K_{ms}} + \frac{V_p}{K_{mp}} \right) S - \frac{V_p}{K_{mp}} S_0}{1 - \frac{S}{K_{ms}} - \frac{1}{K_{mp}} + \frac{S_0}{K_{mp}}}, \quad (11)$$

где $V_s = k_{+2} F$; $V_p = k_{-1} F$;

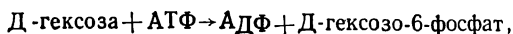
$$K_{ms} = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}}; \quad K_{mp} = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{-2}}.$$

Использование уравнения (11) представляет известные трудности. Задачу упрощают, измеряя начальные скорости реакций как прямой, так и обратной, т. е. в моменты, когда реакция противоположного направления еще не оказывает существенного влияния на кинетику процесса.

Значительное число ферментативных реакций характеризуется участием двух субстратов, нескольких ферментов и образованием одного или нескольких продуктов реакции.

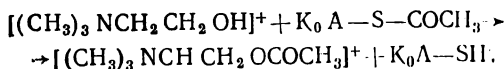
Примеры таких реакций:

а) фосфорилирование гексоз аденозинтрифосфатом (АТФ) с участием фермента гексокиназы

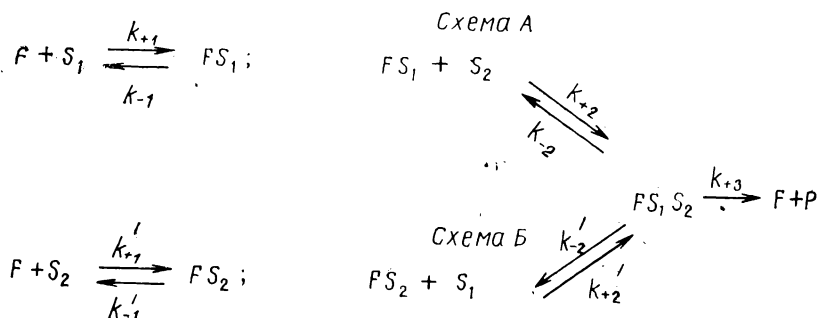


где АДФ — аденозиндифосфат,

б) ацетилирование холина ацетилкоферментом А с участием фермента холинацетилтрансферазы:



Механизм такого рода реакций описывается различными схемами, например, образованием тройного комплекса фермента с двумя субстратами.



Для схемы А скорость реакции выражается уравнением

$$v_A = \frac{\frac{(F_0)(S_1)_0}{1 + K_{mS_1}(S_2)_0}}{\frac{k_{+3}/k_{+1} + K_{S_1} K_{mS_2}/(S_2)_0}{1 + K_{mS_1}(S_2)_0} + (S_1)_0}, \quad (12)$$

а для схемы Б—уравнением

$$v_B = \frac{\frac{(F_0)(S_1)_0}{1 + k_{+3}/k_{+1}'(S_2)_0}}{\frac{[1 + K_{S_2}/(S_2)_0] K_{mS_2}}{1 + k_{+3}/k_{+1}'(S_2)_0} + (S_1)_0}. \quad (13)$$

Имеется несколько путей упрощения решения задачи двусторонних реакций, но наибольший интерес представляют серии работ Альберти с сотрудниками (цит. по Яковлеву, 1965), давшими общее решение, включающее два уравнения с 12 кинетическими параметрами, работы Келланда, Фромма. Сложность решения привела к необходимости использования ЭВМ в технике определения кинетических констант ферментативных реакций.

Кинетика ингибирования реакций. При математическом описании кинетики ингибирования ферментативных реакций рассматриваются ингибиторы обратимые, необратимые и занимающие среднее положение, сочетающие признаки обратимых и необратимых ингибиторов. Аналогично ингибированию описывается механизм торможения ферментативного превращения субстрата другим субстратом.

Действие ингибиторов может выражаться во взаимодействии непосредственно с активным центром фермента, и в этом случае субстрат и ингибитор конкурируют за активный центр фермента. Ингибиторы, проявляющие этот вид взаимодействия, называются конкурентными ингибиторами.

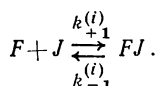
Ингибитор может взаимодействовать с участком молекулы фермента вне его активного центра, при этом изменяется структура фермента и происходит не прямое воздействие на реакционную способность активного центра. Реакция ингибитора с участком молекулы фермента (вне его активного центра) может естественно происходить и со свободным ферментом и с фермент-субстратным комплексом. Ингибитор и субстрат действуют независимо; вид торможения — неконкурентный.

Отмечено, что в «чистом виде» указанные типы ингибирования встречаются редко, чаще они сопутствуют друг другу (смешанный характер), значительно усложняя кинетический характер реакции.

Известны, кроме того, виды торможения избытком субстрата (субстратное торможение), которое объясняется взаимодействием фермента одновременно с двумя молекулами субстрата и образованием неактивного комплекса. Связывание субстрата в неактивный комплекс понижает концентрацию субстрата, что приводит к снижению скорости реакции. Ингибиторами могут быть продукты самой реакции — ингибирование продуктами.

Частный случай ингибирования ферментов — уменьшение скорости реакции при изменении реакции среды (до точки денатурации белка).

Если в простейшей реакции по уравнению (2) присутствует обратимый конкурентный ингибитор J , то часть свободного фермента взаимодействует с ним по уравнению



Скорость реакции с обратимым ингибированием $v_{(i)}$ равна

$$v_{(i)} = \frac{VS}{K_m + S + \frac{K_m}{K_i} J}, \quad (14)$$

где

$$K_i = \frac{k_{-1}^{(i)}}{k_{+1}^{(i)}} = \frac{F(J)}{FJ}.$$

Уравнение (14) аналогично уравнению Михаэлиса (5), но отличается добавочным членом в знаменателе, отражающим снижение скорости реакции при повышении концентрации ингибитора.

Для скорости в присутствии неконкурентного ингибитора Холденом получено выражение

$$v_{(i)} = \frac{k_{+2} (F_0) (S)}{(K_m + S) (1 + J) K_i}, \quad (15)$$

откуда следует, что максимальная скорость реакции есть функция концентрации ингибитора.

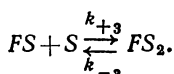
Если реакция затормаживается от избытка субстрата, то ее скорость определяется уравнением

$$v = \frac{k_{+2} + (F_0)(S)}{K_m + S + \frac{S^2}{K'_S}}, \quad (16)$$

где

$$K'_S = \frac{k_{-3}}{k_{+3}}.$$

Схема реакции с торможением избытком субстрата имеет вид



Кинетика еще более сложного случая с образованием фермент-субстратных комплексов вида $FS_{(n+1)}$ описана А. П. Бресткиным:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{k_{+2} F_0} \frac{1}{S} + \frac{1}{k_{+2} F_0} + \frac{1}{k_{+2} F_0} \frac{S^n}{K'_S}. \quad (17)$$

При торможении реакции продуктами самой реакции скорость определяется по формуле

$$v = \frac{K_m}{t} \ln \frac{S_0}{S_0 - x} + \frac{x}{t} \frac{K_m}{K_i t} \left(S_0 \ln \frac{S_0}{S_0 - x} + x \right); \quad (18)$$

где x — концентрация субстрата в момент времени t .

В дополнение к сказанному можно добавить, что разработана кинетика ферментативных реакций с учетом влияния концентрации ионов водорода, а также необратимого ингибирования моно- и би молекулярных реакций и некоторых других.

Развитие ферментативной кинетики идет по пути описания все более сложных биохимических реакций, и уже теперь решение многих частных задач требует применения машинной техники.

Наряду со все большим усложнением задач кинетики замкнутых систем, в последние годы интенсивно развивается кинетика открытых ферментных систем. В замкнутых системах скорости процессов и концентрации реагирующих веществ непрерывно изменяются во времени, поэтому справедливо, что при изучении замкнутых систем наибольшее значение имеет характеристика начальной скорости реакции при неглубокой степени превращения веществ. Понятие «стационарность состояния» в замкнутых системах относится к элементарному каталитическому акту, а не к концентрации компонентов системы.

В живой клетке ферментативные реакции происходят в условиях постоянной диффузии метаболитов в клетку и переноса продуктов реакции из клетки в окружающую среду, т. е. в условиях открытой системы. В открытой системе могут устанавливаться и поддерживаться длительное время стационарные концентрации компонентов за счет обмена со средой. Таким образом, состояние,

соответствующее «начальному», растягивается во времени. В отличие от замкнутых, в открытых системах ферменты влияют как на скорость реакции, так и на стационарные концентрации реагирующих веществ.

В практике очистки сточных вод весьма широко используются основные принципы и понятия, разработанные применительно к ферментным системам.

Самый решительный шаг был сделан Моно (1942, 1950), опубликовавшим в 40-х годах ряд работ, в которых постулировал, что математическая закономерность развития сложной популяции ила аналогична закономерности развития чистой культуры бактерий, а принципы ферментативной кинетики приложимы в полной мере к системе «загрязнения сточных вод — активный ил».

Система уравнений модели Моно имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= \frac{\mu_m XL}{K_L + L}; \\ \frac{dL}{dt} &= -\frac{1}{Y} \frac{\mu_m XL}{K_L + L}, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

где X — биомасса микроорганизмов; L — концентрация субстрата; K_L — константа полунасыщения, равная концентрации субстрата, при которой скорость процесса равна $\mu_m/2$; μ_m — максимальная удельная скорость роста культуры; Y — коэффициент превращения субстрата в биомассу.

В ряде последующих работ модель Моно получила дальнейшее развитие. Так, в модели Герберта (1961) отражено влияние процесса самоокисления на рост культуры бактерий, в модели И. Д. Иерусалимского (1965) — влияние продуктов реакции. Наибольшее число разнообразных моделей разработано применительно к активному илу аэротенков. Так, в модели Кенейла (1969) отражена роль простейших в формировании биоценоза ила. Модификацию модели Кенейла дали Л. И. Гюнтер и Б. С. Запрудский (1973), выразив биомассу ила через его дегидрогеназную активность. В модели И. В. Скирдова (1975) отражено снижение активности ила при увеличении его концентрации в смеси, в модели В. А. Вавилина и В. Б. Васильева (1977) учтены процессы сорбции загрязнений активным илом, протекающие одновременно с процессами биоокисления.

Представления об ингибировании процесса продуктами метаболизма применены К. М. Морозовой (1979) при разработке системы биологической очистки сточных вод фабрик ПОШ.

Наряду с использованием моделей, основанных на принципах ферментативной кинетики, для оценки процессов со сточными водами по-прежнему широко применяются и принципы «эмпирической» кинетики. В этом случае уравнения для определения скоростей реакции не связаны с механизмом реакции, а отражают лишь влияние тех или иных параметров системы по результатам эксперимента.

7. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ

На скорость, выход и даже направление ферментативной реакции влияют многие параметры состояния системы. Ранее было рассмотрено влияние концентрации фермента и субстрата, продуктов реакции и присутствия ингибиторов. На кинетику реакций очень большое влияние оказывают температура, давление, рН, наличие (отсутствие) кислорода, активаторов и стимуляторов ферментов и ряд других параметров.

Ниже рассматривается влияние на кинетику реакций основных параметров, которые в той или иной степени учитываются и в оценке работы систем очистки сточных вод.

Влияние температуры. Температура влияет на скорость ферментативных реакций, характер метаболизма, пищевые потребности, состав биомассы. Предположительно, влияние температуры на рост биомассы и ее активность объясняется воздействием, во-первых, на структуру клеточных компонентов (белков, липидов) и, во-вторых, на температурные коэффициенты скоростей реакций, которые в свою очередь связаны с энергией активации реакций. Ограничимся рассмотрением влияния температуры на скорость реакций (процессов) и рост биомассы.

Часто влияние температуры на скорость реакции описывают величиной Q_{10} , которая представляет собой отношение констант скоростей реакции при температурах $(T + 10)$ и T (в Кельвинах).

Применительно к отдельно взятой реакции Q_{10} имеет определенный смысл, а по отношению к какому-либо физиологическому процессу определенность смысла теряется, поскольку действие температуры сказывается одновременно и на нескольких физических явлениях (вязкости, проницаемости, растворимости). Величина Q_{10} не является константой, она в свою очередь зависит от температуры:

$$\ln Q_{10} = \frac{10E}{RT^2 + 10RT} \quad (20)$$

где E — энергия активации (активационный барьер); R — газовая постоянная.

Уравнение (20) получается из уравнения Аррениуса зависимости константы скорости химической реакции от температуры:

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (21)$$

где A — стерический фактор.

В самом деле:

$$K_{T+10} = A e^{-\frac{E}{R(T+10)}};$$

$$Q_{10} = \frac{K_{T+10}}{K_T}; \quad \ln Q_{10} = -\frac{E}{R(T+10)} + \frac{E}{RT} =$$

$$= \frac{-ERT + ERT + 10ER}{R^2 T^2 + 10R^2 T} = \frac{10E}{RT^2 + 10RT}.$$

Определение величин E и A очень важно для выяснения механизма ферментативных реакций. По современным представлениям, огромное ускорение реакций в присутствии ферментов объясняется снижением активационного барьера E , влиянием энтропийного фактора ΔS^* и комбинацией этих двух факторов.

Смысл энтропийного фактора реакции выявляется из следующих пояснений. Образование активного комплекса требует затраты энергии активации ΔH^* , что сопровождается изменением энтропии ΔS^* и свободной энергии ΔF^* (звездочками отмечается переходное состояние системы):

$$\Delta F^* = \Delta H^* - T\Delta S^*. \quad (22)$$

Удельная скорость химической реакции определяется уравнением

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}}, \quad (23)$$

где k — константа Больцмана; h — постоянная Планка.

Подставляя (22) в (23), получим

$$K = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}. \quad (24)$$

Сопоставляя уравнение (24) с уравнением Аррениуса (21), видим, что стерический фактор связан непосредственно с энтропией активации, а член ΔH^* — с энергией активации:

$$A = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}; \quad \Delta H^* = E - RT \approx E.$$

Имея эмпирические зависимости $\ln K$ от $1/T$, можно определить ΔH^* (или E) и ΔS^* данной химической реакции.

Для многих ферментных систем E и ΔS^* определены (составлены таблицы типа «фермент—субстрат— t° C— pH — $k_{+2}K$ — E — ΔS^*). В зависимости от типа реакции значения E колеблются в пределах от 4 до 90 кДж/моль, а ΔS^* изменяется даже по знаку. Важно отметить, что значения характеристик реакций E , ΔS^* изменяются также при изменении других условий реакции: pH , наличия примесей, концентрации фермента и субстрата и т. п.

Влияние температуры на процессы очистки сточных вод весьма велико и обязательно учитывается в практике расчетов и проектирования всех сооружений биологической очистки. Ниже приведены результаты исследований влияния температуры на процессы биологической денитрификации. Степень влияния температуры на биологическую денитрификацию больше, чем на обычные процессы биологической очистки от С-соединений.

Различают два вида температурного воздействия: быстрое (непосредственное) и медленное (продолжительное). Непосредственное воздействие — это немедленный отклик системы на изменение температуры, а продолжительное — результат кратковременного воздействия и адаптации культуры ила к новому температурному режиму. О взаимосвязи этих двух видов воздействия известно очень мало.

Скорость денитрификации зависит от температуры и описывается кривой с максимумом приблизительно при 50°C , оптимумом — при 40°C и минимумом — при 0°C . Участок кривой от минимума до оптимума может быть описан теоретически уравнением Аррениуса.

По Хальтману, аппроксимация уравнения Аррениуса позволяет написать (цит. по Кристенсен, Херемеес, 1977)

$$\rho D_t = \rho D_{20} \cdot 10^{k_t (t - 20)}, \quad (25)$$

где ρD_t и ρD_{20} — соответственно скорости денитрификации при температурах t и 20°C ; k_t — температурная константа.

Определению величины k_t посвящено очень много исследований, результаты которых суммированы в табл. 10.

Отмечено, что влияние температуры на рост культуры, находящейся во взвешенном состоянии, больше, чем для прикрепленной к материалу загрузки. Выявлено также, что денитрификация возможна даже около 0°C , но с очень низкой скоростью.

Таблица 10. Влияние температуры на биологическую денитрификацию

Автор	Год	Интервал температуры, $^{\circ}\text{C}$	k_t	Культура микроорганизмов
Хюнерберг	1967	11—21	0,06	Взвешенная
Мюльбергер	1970	10—20	0,05	»
Мехалас	1970	18—29	0,03	Прикрепленная
Стенсел	1971	10—20	0,05	Взвешенная
Мюльбергер	1972	10—20	0,07	»
Доусон	1972	5—27	0,05	»
Идэ	1972	10—40	0,05	»
Мэрфи	1974	5—25	0,03	»
»	1974	6—25	0,03	Прикрепленная
Саттон	1975	5—25	0,04	Взвешенная
Кристенсен	1975	7—22	0,06	»
Паркер	1975	15—24	0,07	»
Херемеес	1975	6—19	0,02	Прикрепленная
Бернард	1975	18—24	0,04—0,08	Взвешенная

Иногда влияние температуры выражается иным способом:

$$\mu_{m, t} = \mu_{m, 20} \theta^{(t-20)} \quad (26)$$

или

$$\frac{\mu_{m, t}}{\mu_{m, t+10}} = Q_{10},$$

где $\mu_{m, t}$ и $\mu_{m, t+10}$ — соответственно константы скорости роста культуры при температурах t и $(t+10)^\circ \text{C}$.

Соотношения между величинами k_t , θ и Q_{10} приведены в табл. 11.

Т а б л и ц а 11. Взаимосвязь между температурными константами

k_t	θ	Q_{10}	k_t	θ	Q_{10}
0,02	1,05	1,6	0,06	1,15	4
0,03	1,07	2	0,07	1,17	5
0,04	1,1	2,5	0,08	1,2	6,2
0,05	1,12	3,1			

Как видно из приведенного, описание влияния температуры на комплексные процессы, происходящие в системе сложной бактериальной популяции, принимается аналогичным теоретически найденному для индивидуальных ферментативных реакций. Однако, как уже указывалось выше, физический смысл температурных коэффициентов не является определенным, поскольку эти коэффициенты отражают одновременное изменение многих факторов системы как физических, так и биохимических.

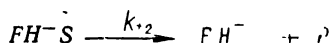
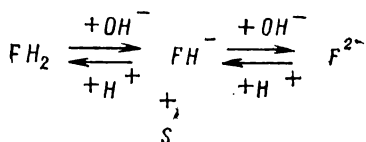
Влияние рН. Важнейшие механизмы, обуславливающие влияние рН на активность ферментов, сводятся к следующему:

а) прямому или косвенному изменению состояния ионогенных групп активных центров ферментов;

б) изменению состояния ионизации неферментных компонентов системы;

в) изменению структуры белковой части молекулы.

Кинетические уравнения, описывающие влияние рН, определяются прежде всего механизмом действия ионов водорода (или гидроксидов). Например, при возможности существования фермента в трех формах (FH_2 , FH^- и F^{2-}) предполагается механизм реакции



Для этой схемы справедливо уравнение

$$v_0 = \frac{k_{+2} (F_0) (S_0)}{S_0 + K_m \left(1 + \frac{H^+}{K_1} + \frac{K_2}{H^+} \right)}, \quad (27)$$

где

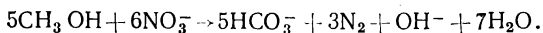
$$K_1 = \frac{(FH^-) (H^+)}{FH_2};$$

$$K_2 = \frac{(F^{2-}) (H^+)}{FH^-}.$$

Для других механизмов реакции вид уравнения может быть иным. В целом влияние рН на активность ферментов аналогично влиянию температуры и выражается колоколообразной кривой с максимумом при определенных значениях рН. В резко кислой и резко щелочной среде происходит необратимая денатурация белков, а небольшие изменения рН (вблизи оптимальных значений) влияют на скорость реакции обратимо. Характер действия водородных ионов и ионов гидроксила часто оказывается схожим с действием ингибиторов [см. уравнения (14)]. Величина рН, при которой скорость реакции максимальна, оказалась характерным признаком фермента. Величина рН оказывает влияние на скорость роста культуры. В отличие от кривых влияния температуры, кривая влияния рН более симметрична. Максимальный рост обычно поддерживается в области 1—2 единиц рН при общей области существования культуры до 5—8 единиц. Так, область развития денитрификаторов определена при значениях рН от 5 до 10.

Значение рН определяет конечные продукты анаэробного превращения. Для культуры *Klebsiella aeruginosa* при сбраживании сахара при рН = 5 образуется 2,3-бутиленгликоль, а при рН = 7 — смесь большей части лактата и меньшей — 2,3-бутиленгликоля.

При денитрификации, если рН выше 7, основным конечным продуктом является N_2 , а если ниже 7, то NO и N_2O . Процесс денитрификации сам обуславливает изменение реакции среды, продуцируя щелочность:



Общее изменение реакции среды в этом случае есть функция буферной емкости системы; если же она недостаточна, то влияние рН на процесс окажется весьма ощутимым.

Влияние рН сказывается даже на составе биомассы и морфологии.

Влияние давления. Зависимость скорости реакции от давления позволяет количественно оценить изменение объема при образовании активного комплекса из первоначальных веществ. Эти исследования пока представляют лишь теоретический интерес, так как заметное влияние на объем реагирующей системы оказывает давление порядка 1000—1500 атм, что естественно не реализуется в производственной практике.

Пока нет достаточно ясного представления о влиянии повышенного давления в пределах до 1 ати, хотя для систем очистных сооружений этот вопрос имеет и практический интерес. Многие сооружения биологической очистки (закрытые окситенки, метантенки, напорные биофильтры) работают в условиях небольшого избыточного давления.

Влияние активаторов. Известно влияние ряда веществ на рост культуры бактерий, увеличивающих максимальную скорость роста. Сами вещества не являются необходимыми для роста. В роли таких активаторов выступают ионы хлора, двух- и трехвалентные ионы железа и др. Для роста культуры в присутствии активатора выведено уравнение

$$\mu = \beta \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S}, \quad (28)$$

$$\text{где } \beta = \left(1 + \frac{a}{K_a} \frac{\mu'_{\max}}{\mu_{\max}} \right) \left(1 + \frac{a}{K_a} \right);$$

a — концентрация активатора; $\mu'_{\max}$ и $\mu_{\max}$ — максимальные скорости роста в присутствии активатора и без него.

Активация процессов развития смешанных культур изучена недостаточно и, хотя имеются отдельные сведения, эксперименты не были проведены в строгих условиях. В то же время введение активаторов в процессы очистки сточных вод представляет несомненный практический и теоретический интерес.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

СООРУЖЕНИЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

1. БИОХИМИЧЕСКАЯ ПОТРЕБНОСТЬ В КИСЛОРОДЕ

В бытовых сточных водах биохимическая потребность в кислороде (БПК) определяется как функция нормы водопотребления исходя из предположения, что норма загрязнений на одного жителя — величина постоянная.

В нашей стране норма на условного жителя принята 75 г/сут по БПК_{полн} и 40 г/сут — по БПК₅ (СНиП II-32-74). За рубежом в ряде стран до сих пор в расчетах используются нормы по БПК_{полн} 77 г/сут и по БПК₅ — 54 г/сут, установленные Терио в 1927 г. Однако на основании специально проведенных исследований по составу стоков строго бытовых вод были предложены следующие нормы, г/сут на одного человека (Зенон, Рутковский, Маккенна, 1972): БПК₅ — 45,4; ХПК — 90,8; взвешенные вещества — 36,3; азот общий — 6,6; азот аммиака — 2,6; Р (на PO₄) — 11,2.

В ФРГ норма установлена Букштейном в 1968 г. и принимается 59 г/сут БПК₅ на одного человека.

В США состав бытовых стоков принимается по табл. 12, где наряду со среднесуточной концентрацией приведены максимальные и минимальные значения в соответствии с колебаниями количества потребляемой воды в течение суток, а также воды, попадающей в коллектор вследствие инфильтрации грунтовых вод и инфлоу (организованный сток ливневых вод в бытовую канализацию). Норма водоотведения принимается 200—400 л/сут на одного человека.

Сравнивая нормы загрязнений на условного жителя и соответственно состав воды, принимаемые в разных странах, можно видеть, что норма по БПК₅, принятая в СНиП II-32-74, ниже, чем по нормам стран Западной Европы, по БПК_{полн} близка к тем, какие принимают за рубежом. В отечественной практике еще не разработана норма по ХПК. Поскольку оценка работы сооружений по ХПК безусловно необходима, в следующее издание санитарных норм следует внести этот показатель, приняв его равным 2—2,5 нормы на одного жителя по БПК₅.

При определении БПК методом разведения, как правило, кинетику потребления кислорода и изменения БПК по времени принимают по уравнению реакции I порядка (на первой стадии окисления углеродсодержащих веществ (без учета нитрификации):

$$\text{БПК}_t = \text{БПК}_{\text{полн}} (1 - 10^{-kt}),$$

где t — длительность инкубации, сут; k — константа скорости потребления кислорода, сут⁻¹.

В действительности характер потребления кислорода в первой фазе БПК может быть представлен четырьмя типами кривых: реакции I порядка, автокаталитическими, многостадийными и много-

Таблица 12. Состав бытовых сточных вод (США)

Показатель	Концентрация, мг/л			Показатель	Концентрация, мг/л		
	максимальная	средняя	минимальная		максимальная	средняя	минимальная
Сухой остаток	1200	700	350	Фосфор:			
Сухой остаток растворенный	850	500	250	общий (на Р)	20	10	6
Сухой остаток (по беззольному веществу)	525	300	145	органический	5	3	2
Зола растворенного остатка	325	200	105	неорганический	15	7	4
Взвешенные вещества	350	200	100	Хлориды (за исключением хлоридов водопроводной воды)	100	50	30
Зола взвеси	75	50	30	Щелочность на CaCO_3 (за исключением щелочности водопроводной воды)	200	100	50
Беззольная часть взвеси	275	150	70	Жиры	150	100	50
БПК ₅	300	200	100				
Общий органический углерод	300	200	100				
ХПК	1000	500	250				
Азот:							
общий	85	40	20				
органический	35	15	8				
аммонийный	50	25	12				
нитритов и нитратов	0	0	0				

стадийными, характеризующимися наличием плато (Байд, 1967). Характер кривой определяется многими факторами и, в частности, степенью адаптации микроорганизмов к утилизации данного типа веществ, химическим строением органических примесей, начальным количеством клеток. В связи с этим не следует безоговорочно во всех случаях и даже в обычной контрольной практике пользоваться уравнением реакции I порядка. Более надежным следует считать экспериментальное построение всей кривой по точкам, соответствующим разным срокам инкубации пробы с более частым определением в первые 1—2 сут.

При характеристике БПК растворов индивидуальных веществ на кривой потребления кислорода обычно легко удается зафиксировать появление плато, соответствующее полной утилизации субстрата. Время достижения плато зависит от количества и вида применяемой культуры для заражения, но величина плато от этих факторов не зависит. Плато обычно наблюдается в течение первых суток. В случае, если на кривых БПК появляется плато, то можно определить БПК_{полн} за относительно короткий период инкубации. Определяют БПК_{плато}, т. е. в момент достижения плато, и массу клеток, которую умножают на удельную ХПК клеток (1,414 мг/мг), найденную из формулы клеточного вещества

$C_5H_7O_2N$. БПК_{плато} и кислородный эквивалент приросших клеток в сумме составляют БПК_{полн}.

Интересная серия исследований методического характера выполнена в Канаде (Моррисет и др., 1978). Показано, что на величину БПК заметно влияют перемешивание пробы, мутность пробы, степень освещенности, степень минерализации и комбинации этих факторов. Здесь уместно отметить, что значительно ранее, в 1964 г. С. М. Драчев* указал на возрастание скорости потребления кислорода в движущейся воде.

Установлено, что при перемешивании пробы величина БПК₅ увеличивается на 6,4—21,7%, в среднем на 15%. Заметим, что в очистных сооружениях контакт загрязнений и микроорганизмов всегда происходит в условиях перемешивания, в связи с чем полученный результат имеет весьма существенное значение. Влияние ряда факторов на величину БПК₅ отражают данные табл. 13.

Таблица 13. Влияние внешних факторов на БПК₅

Фактор	Отклонение БПК ₅ , %		
	минимальное	максимальное	среднее
Перемешивание	+6,4	+21,7	+15
Освещенность	-0,8	+6,4	+4
Перемешивание + освещенность	—	—	+15,3
Перемешивание + мутность	-24,6	-32,3	-28,2
Освещенность + мутность	+2	-14,9	-5,7
Освещенность + мутность + перемешивание	—	—	-26,4

Влияние перемешивания ранее изучали также Али и Бевтра (1972)**. Они установили, что перемешивание способствует значительному возрастанию скорости потребления кислорода при исследовании вод всех типов, но при этом БПК_{полн} остается практически постоянной, за исключением биологически очищенной воды, для которой наряду с повышением скорости потребления кислорода возрастает и БПК_{полн}.

Как показали исследования, при высокой степени минерализации БПК снижается, но не более чем на 3%***.

На БПК безусловно влияет температура. В Японии предложили ускоренный метод определения БПК₅ при температуре 37° С****. Скорость потребления кислорода при температуре 37° С выше, чем при стандартной температуре определения (20° С). Для воды

* Борьба с загрязнением рек, озер и водохранилищ промышленными и бытовыми сточными водами. М.—Л., Наука, 1964.

** JWPCF, Vol. 44, 1972, N 9.

*** Water Res., 1978, 12, N 11, 917—923.

**** РЖХ. 1979, N 101278.

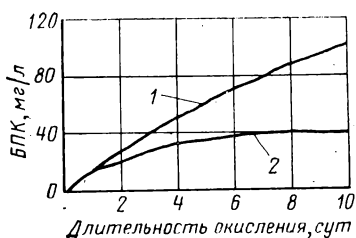


Рис. 15. Зависимость БПК воды, очищенной на биофилтре, при добавке 2-хлор-6-трихлорметилпиридина

1 — контроль; 2 — при добавке 5—20 мг/л 2-хлор-6-трихлорметилпиридина

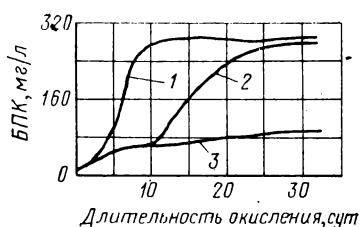


Рис. 16. Зависимость БПК воды, очищенной на биофилтре, при добавке аллилтиомочевины

1 — контроль; 2 и 3 — при добавке аллилтиомочевины соответственно 0,5 и 2—10 мг/л

с малой степенью загрязненности найдена удовлетворительная корреляция между BPK_1 , определенной при $37^\circ C$, и стандартной BPK_5 .

Большой интерес представляют методы предотвращения нитрификации при определении БПК в склянках, что играет особенно важную роль при анализе биологически очищенных сточных вод. Янг (1973) считает, что химические добавки безусловно эффективнее, чем пастеризация и подкисление, поскольку они не снижают содержание С-утилизирующей микрофлоры*. Предлагается добавлять в пробу 2—10 мг/л аллилтиомочевины или 2-хлор-6-трихлорметилпиридина. Эти добавки не снижают С-окисления в течение более чем пяти дней (рис. 15 и 16). При четко выраженном характере потребления кислорода не исключается, видимо, и графическое определение $BPK_{полн}$ углеродной фазы (рис. 17).

Степень точности анализа стоков с высокой концентрацией органических веществ снижается из-за необходимости обеспечивать большую степень разведения пробы. Чин, Хикс и Гайстер (1970) рекомендуют применять H_2O_2 в качестве источника кислорода, что позволяет уменьшить степень разведения, так как в этом случае обеспечение кислородом оказывается выше, чем при использовании кислорода воздуха**.

Сложность определения БПК и длительность процедуры приводят к необходимости постоянного поиска новых методов. Попытки найти соответствие между величинами БПК, ХПК и ООУ (общий органический углерод) в целом оказались безуспешными вследствие большой изменчивости состава стоков. Лишь в частных слу-



Рис. 17. Графическое определение BPK_5 и $BPK_{полн}$ при развитии ранней нитрификации

* JWPCF, Vol. 44, 1972, N 11.

** JWPCF, Vol. 45, 1973, N 2.

чаях такое соответствие имеет место при стабильном технологическом цикле какого-либо производства. Предложен тест — индекс потребления кислорода (ИПК). Он представляет собой модификацию бихроматной окисляемости и определяется в течение 20 мин вместо стандартных 2 ч (Шривер, Янг, 1972)*. Значительная часть определения — колориметрирование при длине волны 600 *тм*. Точность

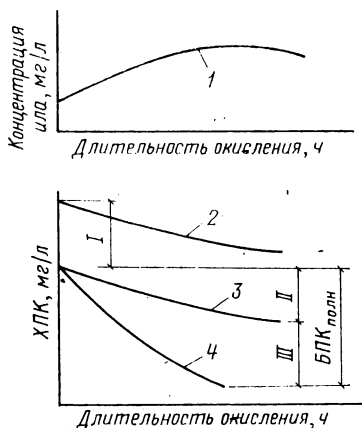


Рис. 18. Определение $BPK_{полн}$ сточной воды, не содержащей взвеси

1 — изменение концентрации ила; 2 — ХПК смеси воды и ила в процессе аэрации; 3 — ХПК сточной воды; 4 — ХПК фильтрата; I — ХПК ила; II — часть ХПК, использованная на энергетические потребности; III — часть ХПК, использованная на синтез клеточного вещества

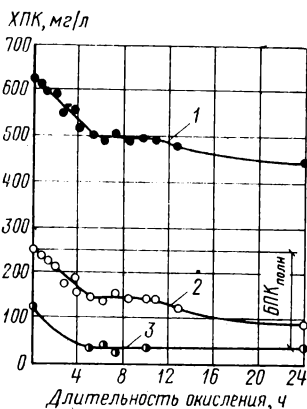


Рис. 19. Определение $BPK_{полн}$ сточной воды, содержащей взвесь

1 — изменение ХПК смеси; 2 — разность ХПК смеси и ХПК ила; 3 — ХПК фильтрата

самого определения достаточно высокая (как и ХПК), но корреляция с БПК, как указывалось выше, на уровне корреляции БПК и ООУ.

Еще один тест предложен в СССР Ю. Ю. Лурье с сотрудниками ВНИИ ВОДГЕО и Шредером и Мюллисом (США) (1971)**. Он основан на измерении ХПК и массы микроорганизмов. Определение производят следующим образом: акклиматизируют культуру микроорганизмов, измеряют ХПК сточной воды, затем ил и воду смешивают и смесь аэрируют. Через определенные промежутки времени отбирают образцы и измеряют ХПК смеси, ХПК фильтрата (размер пор фильтра 0,45 μ) и дозу ила по сухому веществу. Результаты определения иллюстрируются рис. 18. Если в пробе взвешенных веществ нет, то ХПК с учетом фактора разбавления пробы соответствует $BPK_{полн}$. При наличии биоразлагаемой взвеси операция усложняется (рис. 19).

Кривая $C_{с.в.}$, параллельная кривой $C_{см.}$, получается путем вычитания $C_{ил}$ из $C_{см.}$, что соответствует ХПК воды со взвесью.

* JWPCF, Vol. 44, 1972, N 11.

** JWPCF, Vol. 43, 1971, N 2.

$C_{с.в} - C_{ф}$) символизирует часть ХПК, перешедшей в клеточное вещество, а $(C_0 - C_{с.в})$ соответствует части ХПК, перешедшей в CO_2 . БПК_{полн} в этом случае равна $(C_0 - C_{ф}) : \Phi$ (где Φ — фактор разбавления).

Ценность такого определения особенно возрастает, если доза ила в опыте соответствует натурной, т. е. дозе в сооружении. Однако авторы отмечают, что при повышении дозы ила снижается точность опыта. Общая длительность определения составляет 1 сут с отбором проб через 0,5 или 1 ч. Окончание опыта определяется по моменту выхода C на прямую, параллельную оси x . Поскольку корреляция между ХПК и БПК не сохраняется в течение длительного времени, то описанную процедуру повторяют в течение года несколько раз.

2. АЭРОТЕНКИ

Процесс биологической очистки сточных вод в аэробных условиях суммарно может быть представлен в следующем виде:

органические вещества (БПК, ХПК, ООУ) + O_2 + N + P + Р микроорганизмы → микроорганизмы + CO_2 + H_2O + бионеразлагаемые вещества + энергия;

микроорганизмы + O_2 → CO_2 + H_2O + N + P + бионеразлагаемый остаток клеток.

Процессы по этой схеме или с включением этой схемы в общий цикл происходят в сооружениях, водоемах, склянках при определении БПК. При стабилизации органического субстрата часть получаемой энергии используется для синтеза, а часть — для потребностей роста. Небольшая часть энергии расходуется на удовлетворение других потребностей клеток, например движения.

При описании процесса биологической очистки составляют математическую модель для того, чтобы из лабораторного эксперимента получить данные, необходимые для проектирования очистных сооружений. Применительно к аэротенкам составляют три основных уравнения — кинетики удаления субстрата (т. е. скорости снижения БПК, ХПК или других показателей органического загрязнения), прироста ила и потребления кислорода.

К настоящему времени предложено несколько десятков математических моделей аэротенков; здесь будут разобраны лишь получившие наиболее широкое признание.

Кинетика снижения БПК и определение объема аэротенка

Математическая модель процесса снижения БПК, используемая при проектировании очистных сооружений в СССР, дана в СНиП II-32-74 в интегральной форме

$$t = \frac{L_a - L_t}{\rho (1 - 3\lambda) a} \quad (29)$$

где t — длительность процесса; L_a и L_t — соответственно начальная и конечная БПК; ρ — удельная скорость снижения БПК, являющаяся функцией L_a и L_t и дозы ила a ; Z_l — зольность ила.

Метод расчета аэротенков с регенераторами учитывает более быстрое изъятие загрязнений илом из воды по сравнению с их окислением. Продолжительность изъятия загрязнений описывается уравнением

$$t_a = \frac{2,5}{\sqrt{a}} \lg \frac{L_a}{L_t} \quad (30)$$

Продолжительность окисления загрязнений описывается уравнением, аналогичным уравнению (29):

$$t_0 = \frac{L_a - L_t}{\alpha \rho (1 - Z_l) a} \quad (31)$$

где α — количество возвратного ила, выраженное в долях от расхода очищаемой воды.

В США наибольшее развитие и распространение получили четыре модели: Эккенфельдера, Маккини, Лоуренса — Маккарти и Годи. Сравнительную оценку этих моделей дали Кинканнон и Годи (1977).

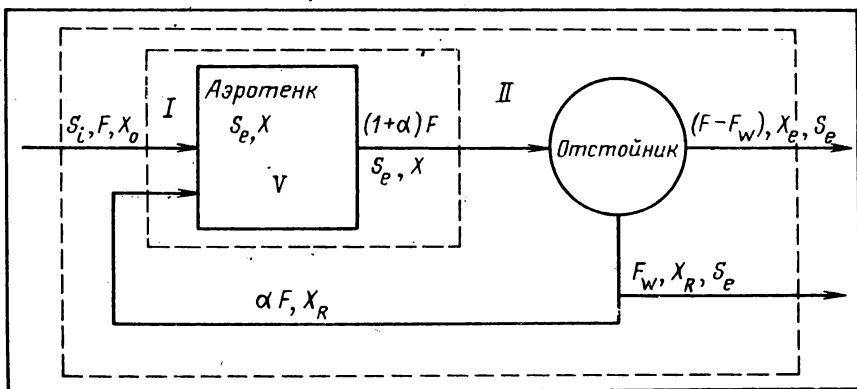


Рис. 20. Схема контура I, включающего аэротенк, и контура II, включающего аэротенк и вторичный отстойник

На рис. 20 представлена схема аэротенка и отстойника. Поток воды с расходом F и концентрацией загрязнений S_i (по БПК, ХПК или ООУ) поступает в аэротенк. В воде может быть некоторое количество микроорганизмов X_0 . В аэротенке объемом V загрязнения подвергаются метаболизму, и их концентрация снижается до концентрации S_e . Концентрация биомассы в аэротенке увеличивается за счет вводимого субстрата. Рециркулирующий ил имеет концентрацию X_R , расход F_R , равный αF , где α — количество возвратного ила в долях единицы. Смесь поступает в аэротенк с рас-

ходом $(1 + \alpha) F$ и в случае аэротенка-смесителя во всех точках сооружений она имеет концентрацию ила X и остаточных загрязнений S_e . В отстойнике из смеси отделяется нижний поток с концентрированным илом (концентрация принимается также равной X_R); расход избыточного ила F_w , концентрация остаточных загрязнений S_e . Верхний поток $(F - F_w)$ содержит органические вещества в концентрации S_e , а также некоторую часть ила X_e , соответствующую эффективности процесса седиментации. Пунктирные линии очерчивают две системы — только аэротенка и аэротенка вместе с отстойником. Три модели — Маккини, Эккенфельдера и Лоуренса—Маккарти — описывают общий контур, а модель Годи — только аэротенк.

Материальный баланс субстрата для каждой из моделей дан в табл. 14. Скорость изменения массы субстрата в аэротенке равна $(dS/dt) V$. Увеличение массы обусловлено притоком субстрата, а уменьшение — удалением субстрата из системы и утилизацией его для роста микроорганизмов.

Таблица 14. Материальный баланс субстрата

Автор модели	Скорость изменения массы	Приток массы	Убыль с очищенной водой	Скорость превращения в активный ил
Эккенфельдер	$\frac{dS}{dt} V =$	FS_i	$-FS_e$	$-K_e X S_e V$
Маккини	$\frac{dS}{dt} V =$	FS_i	$-FS_e$	$-K_m S_e V$
Лоуренс и Маккарти	$\frac{dS}{dt} V =$	FS_i	$-FS_e$	$-K X V \frac{S_e}{K_s + S_e} V$
Годи	$\frac{dS}{dt} V =$	$FS_i + \alpha FS_e$	$-F(1 + \alpha) \times S_e$	$\times \frac{-\mu_{\max} V \times X}{Y_t} \frac{S_e}{K_s + S_e} V$

Как видно из табл. 14, модели отличаются одна от другой разными представлениями о скорости утилизации субстрата и сходны в том, что эта скорость зависит от концентрации субстрата в аэротенке S_e .

В модели Эккенфельдера скорость утилизации прямо зависит от концентрации ила X и константы процесса K_e .

В формуле Маккини в выражение скорости не входит концентрация ила X , следовательно, скорость утилизации не зависит от этой величины.

В модели Лоуренса—Маккарти скорость процесса зависит от двух констант — K и K_S и биомассы, где K — удельная максимальная скорость удаления субстрата; K_S — константа субстрата (константа насыщения).

В модели Годи учтено влияние α вследствие написания баланса относительно только аэротенка. Скорость утилизации субстрата здесь рассматривается в зависимости от роста биомассы. Скорость роста биомассы в свою очередь характеризуется «константой» $\mu_{\max}$ — максимальной удельной скоростью роста, константой насыщения K_S и истинным приростом клеток Y_t . Константы $\mu_{\max}$ и K_S даны по уравнению Моно, в котором $K_m = K_S$. Истинный прирост биомассы Y_t равен:

$$Y_t = \frac{dX}{dt} + \frac{dS}{dt}.$$

Таким образом, константа K в модели Лоуренса—Маккарти имеет аналог в модели Годи в виде

$$K = \mu_{\max} / Y_t.$$

Решая уравнения материального баланса для установившегося режима относительно объема аэротенка, получим основные уравнения (табл. 15). Альтернативные формулы получены путем решения уравнений для прироста ила (см. табл. 18).

Таблица 15. Формулы для определения продолжительности аэрации в аэротенке-смесителе

Автор	Формула	
	основная	альтернативная
Эккенфельдер	$\frac{S_i - S_e}{K_e S_e X}$	$\frac{Y_t (S_i - S_e)}{(1/\theta_c + k_d) X}$
Маккини	$\frac{S_i - S_e}{K_m S_e}$	$\frac{Y_t (S_i - S_e)}{(1/\theta_c + k_d) X}$
Лоуренс—Маккарти	$\frac{\theta_c Y_t (S_i - S_e)}{(1 + k_d \theta_c) X}$	$\frac{Y_t (S_i - S_e)}{(1/\theta_c + k_d) X}$
Годи	$\frac{Y_t [S_i - (1 + \alpha) S_e] + \alpha X_R}{k_d X - \frac{1 + \alpha}{k_d}}$	$\frac{Y_t [S_i - (1 + \alpha) S_e]}{(\mu + k_d) X}$

Условные обозначения: θ_c — возраст ила; k_d — константа скорости эндогенного окисления; μ — скорость роста при $\theta_c = 0$.

Годи и Кинканноном был проведен специальный эксперимент с определением всех необходимых констант для использования уравнения, указанных в табл. 15. Сравнительный расчет объема аэротенка выполнен для условий: $S_i = 545$ мг/л, $F = 10$ млн. галл/сут, $S_e = 5$ мг/л, $X = 4$ г/л, $X_R = 10$ г/л, $\alpha = 0,63772$. По формуле Эккенфельдера, необходимый объем аэротенка 6,279 млн. галл, по формуле Маккини — то же, 6,279, по формулам Лоуренса и Маккарти — 5,948 и по формулам Годи — 5,875. Результаты в целом можно считать очень близкими и для практических инженерных расчетов можно использовать любую из приведенных формул, хотя с точки зрения раскрытия сущности процессов предпочтение следует отдать формулам Годи и Лоуренса—Маккарти. Здесь, к сожалению, нельзя сделать точного сравнения с отечественными рекомендациями, так как для подсчетов по формулам СНиП II-32-74 следовало бы иметь численные значения скорости окисления (средней за период очистки с 545 до 5 мг/л) и зольности ила. Если ориентироваться на рекомендации, применимые к расчету систем очистки городских сточных вод, то на заданные условия необходимый объем аэротенка был бы порядка 10 млн. галл.

В ряде стран Западной Европы при расчете аэрационных сооружений пользуются специальными рекомендациями ATV (aeration tank volume — объем аэротенка), представленными в виде таблиц. Рекомендации ATV пригодны только к городским стокам. Данные для расчета сооружений приведены в табл. 16.

Для очистки городских сточных вод рекомендуются, таким образом, четыре технологические схемы: с аэробной стабилизацией ила, с нитрификацией, с очисткой только от углеродсодержащих примесей до $\text{БПК}_5 = 20$ и до $\text{БПК}_5 = 30$ мг/л. При составлении рекомендаций использован ряд параметров по работам Маккини и Эккенфельдера. Концентрация ила в расчетах принимается максимальной, часовой расход стока — равным примерно $1/18$ суточного расхода.

Технологическая схема очистки со стабилизацией ила проста в конструктивном и эксплуатационном отношениях. Ее рекомендуется применять для очистки сточных вод от населенных пунктов с числом жителей до 10 000. Нагрузка на ил, равная 0,05 кг/(кг·сут), принята по экспериментальным данным. Система проектируется без первичных отстойников, что обеспечивает лучшую осаждаемость ила. При концентрации 5 г/л окислительная мощность по БПК_5 на 1 м^3 сооружения составляет 0,25 кг/сут. Возраст ила 25 сут обеспечивает аэробную переработку взвеси сточной воды.

Технологическая схема очистки с нитрификацией применяется в том случае, если очищенные сточные воды сбрасываются в маломощные непроточные водоемы или проточные водоемы, служащие источником водоснабжения нижерасположенных населенных мест. При необходимости систему дополняют биологической денитрификацией. Для процесса нитрификации очень важно, чтобы возраст ила был не менее 7—8 сут, так как возраст ила должен превышать

Таблица 16. Рекомендации ATV для расчета аэротенков

Показатель	Система аэротенка			
	стабили- зация ила	нитрифи- кация	БПК ₅ очищенной воды, мг/л	
			20	30
Нагрузка по БПК ₅ на объем S_0/t , кг/(м ³ ·сут)	0,25	0,5	1	2
Нагрузка по БПК ₅ на ил $S_0/X_T t$, кг/(кг·сут)	0,05	0,15	0,3	0,6
Гидравлическая нагрузка $1/t$, м ³ /(м ³ ·сут)	0,83	2,5	5	10
Доза ила X_T , кг/м ³	5	3,3	3,3	3,3
Иловой индекс, л/кг	100	150	150	150
Объем ила, л/м ³	500	500	500	500
Доза возвратного ила X_{RST} , кг/м ³	10	6,6	6,6	6,6
Объем возвратного ила, %	100	100	100	100
БПК ₅ поступающей воды S_0 , г/м ³	300*	200	200	200
БПК ₅ очищенной воды S_e , г/м ³	12	15	20	30
Взвешенные вещества в поступающей воде, X_{0T} , г/м ³	450*	150	150	150
Вынос ила с очищенной водой X_{eT} , г/м ³	2	20	20	20
Прирост ила, кг/(м ³ ·сут) =:				
+ синтез $(1/t) \cdot 0,6 \cdot S_0$	0,15	0,3	0,6	1,2
+ изъятие взвеси $(1/t) \cdot 0,6 X_{0T}$	0,22	0,22	0,45	0,9
— вынос ила с очищенной водой $(1/t) X_{eT}$	0,02	0,05	0,1	0,2
— эндогенное окисление ила $0,03 X_T$	0,15	0,1	0,1	0,1
Итого	0,2	0,37	0,85	1,8
Прирост ила на 1 кг снятой БПК ₅ $\Delta X_T t / S_0$, кг/кг	0,8	0,75	0,85	0,9
Возраст ила $X_T / \Delta X_T$, сут	25	9	4	2
Азот в поступающей воде N, г/м ³ :				
аммонийный	30	30	30	30
органический	10	10	10	10
нитратный	0	0	0	0
Азот в очищенной воде N, г/м ³ :				
аммонийный	3	3	10	10
органический	0	1	1	2
нитратный	2	16	12	5
денитрифицирующий	27	10	7	2
органический избыточного ила	8	10	10	10

Показатель	Система аэротенка			
	стабилизация ила	нитрификация	БПК ₅ очищенной воды, мг/л	
			20	30
Потребление кислорода, кг/(м ³ ·сут):				
на субстратную респирацию				
$0,5(S_0 - S_e)/t$	0,12	0,23	0,45	0,85
на эндогенную респирацию $0,1X_T$	0,3	0,33	0,33	0,33
нитрификацию	0,01	0,19	0,28	0,23
денитрификацию	0,04	0,04	0,06	0,03
Общее потребление кислорода R_T , кг/(м ³ ·сут)	0,47	0,79	1,12	1,44
Концентрация кислорода, г/м ³ :				
в аэротенке C_x	0,5	2	2	2
кислорода насыщения C_s	9	9	9	9
Дефицит $(C_s - C_x)/C_s$	0,94	0,78	0,78	0,78

* Без первичного отстаивания.

скорость деления клеток нитрификаторов во избежание вымывания культуры из аэротенка.

Схема с очисткой по БПК₅ до 20 мг/л проектируется с первичными отстойниками, если начальная БПК₅ равна 200 мг/л и выше. Эффект очистки достигает 90% по БПК₅, нитрификации не происходит.

Схему с очисткой по БПК₅ до 30 мг/л допускается применять при сбросе очищенной воды в мощный водоем, например в море.

Сравнительная оценка рекомендаций ATV с эксплуатационными данными США, Швейцарии и Англии приведена на рис. 21 (Эмде, 1975).

Как видно из рисунка, при нагрузке на ил 0,3—0,6 кг/(кг·сут) возможна очистка до БПК₅ менее 20 мг/л, поэтому по рекоменда-

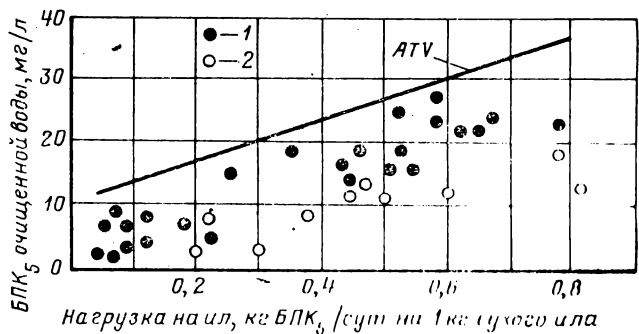


Рис. 21. Сравнительная оценка рекомендаций ATV на основании данных эксплуатации станции Хьюстон (1) и станции в Лос - Анджелесе (ЕРА, 1971) (2)

циям ATV можно проектировать сооружения с достаточной степенью надежности их работы. Приведенные на рис. 22 данные эксплуатации 10 очистных станций Англии отражают влияние развивающейся нитрификации и выноса ила в системах нитрифицирующего ила на конечный результат очистки. Ориентировочно, при нагрузке на ил по БПК₅ около 0,2 кг/(кг·сут) БПК₅ воды без ила составляет 3—4 мг/л, а БПК₅ воды с илом, но с подавленной нитрификацией, — 8—9 мг/л, воды с илом и без подавления нитрификации — около

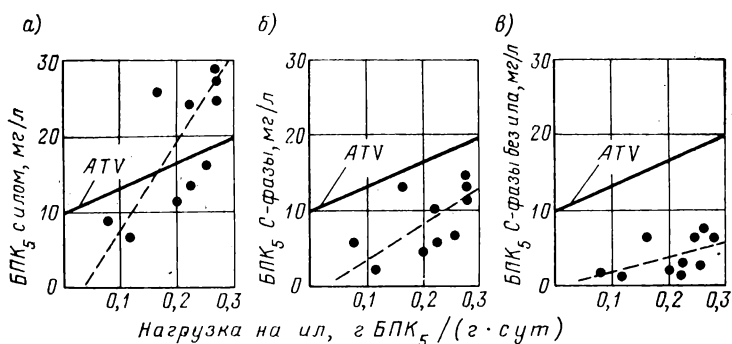


Рис. 22. Влияние выноса ила и нитрификации на БПК₅ очищенной воды (экспериментальные точки — среднегодовые результаты эксплуатации 10 станций Большого Лондона)

а — БПК₅ очищенной воды с илом; б — подавленная нитрификация при проведении анализа; в — БПК₅ фильтрата с подавленной нитрификацией

16 мг/л. Следовательно, при оценке степени очистки воды необходимо фракционированное определение БПК, чтобы иметь более полную характеристику работы сооружений.

При использовании рекомендаций ATV при высоких нагрузках на ил обеспечивается хорошее совпадение с эксплуатационными данными.

В Англии при проектировании аэрационных сооружений для очистки бытовых стоков ориентируются на нагрузки по БПК (на единицу объема, на единицу массы ила). Норма на одного жителя по БПК₅ принимается равной 55 г/сут.

Основные проектные данные систем длительной аэрации

Нагрузка по БПК в аэрационной зоне . . .	не более 240 г/(м ³ ·сут)
Аэрационный объем на одного жителя . . .	230 л
Расход воздуха при диффузной системе аэрации при глубине аэротенка 1,8 м . . .	280 м ³ /кг БПК
То же, при глубине аэротенка 2,7 м . . .	187 м ³ /кг БПК
Расход воздуха при механической системе аэрации	не менее 2 г О ₂ на 1 кг исходной БПК

Основные проектные данные систем контактной стабилизации (т. е. для аэротенка с регенератором)

Нагрузка по БПК на обе зоны	480 г/(м³·сут)
Аэрационный объем на одного жителя . . .	115 л
Объем регенератора	не менее 90 л
Расход воздуха для аэротенка глубиной 3,7 м	170 м³/кг БПК
То же, при глубине 4,6 м	140 м³/кг БПК

Основные проектные данные окислительных каналов

Нагрузка по БПК	не более 210 г/(м³·сут)
Аэрационный объем на одного жителя . . .	260 л
Скорость движения воды	не менее 0,3 м/с
Расход кислорода	не менее 2 г на 1 г БПК

Все нормы даны по БПК₅.

В ЧССР кинетические уравнения для расчета аэротенков предложены Мадерой, Тучеком, Худобой (1971). Пользуясь методом анализа безразмерных величин, Мадера предложил использовать критерии π_1 , π_2 и π_3 . Критерий π_1 характеризует эффективность процесса и представляет собой отношение снятой БПК₅ ΔL к БПК₅ поступающей воды L_p . Расчет ведется только по растворенной фракции БПК. Критерий $\pi_2 = kt$, где k — константа скорости процесса, зависящая от температуры. Влияние температуры принято по Стриттеру: при $k_{20} = 0,2 \text{ сут}^{-1}$ $\theta = 1,047$.

Критерий π_3 — символ нагрузки на ил, представляет собой отношение БПК₅ поступающей воды к концентрации ила X .

Найдено, что три безразмерных критерия связаны соотношением

$$\pi_1 = \frac{\pi_2}{b\pi_2 + \alpha\pi_3^n}, \quad (32)$$

где b , α , n — коэффициенты для сточных вод г. Праги, равные соответственно, 1,08, 0,018—0,043 и 0,7.

Коэффициент b изменяется в зависимости от ΔL ; коэффициент α описывает дегидрогеназную активность ила.

Эффективность очистки по БПК₅ определяется по формуле

$$\eta_{\text{БПК}_5} = \frac{100}{\left(b + \frac{\alpha}{Kt}\right) \left(\frac{L}{X}\right)^n}. \quad (33)$$

Следует отметить, что при разработке математических моделей аэрационной очистки сосуществуют два основных направления: согласно одному из них принимается кинетика Моно, а согласно другому кинетика Моно отвергается. Так, Симсон считает, что каждая из трех фаз процесса (окисление с выделением свободной энергии, окисление ила и нитрификация) должна характеризоваться

самостоятельными уравнениями кинетики. Замечено, что кинетика Моно также не приемлема, в частности, в том случае, если первоначально происходят значительное накопление субстрата в клетках, а затем последующая медленная его переработка. Быстрое накопление субстрата со скоростью, превышающей возможную скорость его окисления, наблюдали и описали многие исследователи, в частности Вавилин и Васильев (1977).

В работе Эндрюс и Ши Тин* для описания этих взаимосвязей вещества и микроорганизмов предложены уравнения (1978):

$$\begin{aligned}r_u &= k_1 \sigma c \left(1 - \frac{y}{\bar{y}} \right); \\r_R &= k_2 \sigma y; \\r_r &= k_R r_R + k_b \sigma,\end{aligned}$$

где r_u , r_R , r_r — соответственно скорости потребления субстрата, роста протоплазмы, эндогенного окисления; k_1 , k_2 , k_R и k_b — константы скоростей потребления субстрата, роста культуры, эндогенного окисления углеродсодержащей фракции клеток и общего процесса эндогенной респирации; σ — биомасса; y , $\bar{y}$ — накопление субстрата в расчете на единицу биомассы соответственно в момент t и максимально возможное; c — карбонатная концентрация субстрата.

Задача затем решается применительно к контактной и проточной культуре (хемостату), в результате чего выведены уравнения скорости роста культуры. Например, для хемостата получено

$$\mu = \frac{k_2 \bar{y} c}{\frac{K [\bar{y} (1 + k_2) + A]}{1 - \frac{\Delta K}{c}} + c}, \quad (34)$$

где K — константа насыщения субстрата; $A = k_b/k_r$.

Экспериментальные результаты роста денитрифицирующих бактерий на декстрозе подтвердили справедливость предложенной модели.

Многие исследователи для описания процесса предлагают экспериментальные уравнения, например Сидвел (1975) для описания окисления гомогенным илом предложил уравнение

$$L_t/L_0 = 1/(k_y t + 1),$$

где L_t и L_0 — БПК₅ соответственно в момент времени t и в начале аэрирования; k_y — константа скорости процесса.

Предложенные модели процесса с активным илом можно перечислять и далее, но рассмотренных здесь, наиболее полно обоснованных, разнообразных решений, видимо, достаточно, чтобы сформулировать основные принципы развития кинетической теории окисления примесей сточных вод. В подавляющем большинстве работ при описании закономерностей снижения БПК и прироста ила ис-

* Journ. of the environmental engineering division, EE 6, Dec., 1977.

пользованы представления классической ферментативной кинетики с формальным переносом ее понятий на технику очистки сточных вод. Так, ферментативная кинетика оперирует категориями: фермент—чистая культура—субстрат—режим установившийся, условия среды оптимальные (температура, pH).

Инженерная кинетика стабилизации сточных вод переносит эти категории на сложную популяцию бактерий и простейших, сложную и не постоянную по составу смесь органических и неорганических примесей, для количественной оценки которой используются обобщенные показатели в виде их кислородных эквивалентов (химических и биохимических), режим неустановившийся (в натуральных условиях), условия среды изменяющиеся.

Именно этой, не вполне ясной правомерностью переноса одних понятий на другие объясняются во многих случаях отклонения экспериментальных данных от получаемых по теоретическим уравнениям, в связи с чем приходится усложнять уравнения.

В частности, показано, что кинетические коэффициенты процесса биологической очистки (удельная скорость изъятия субстрата, прирост активного ила, отмирание клеток, коэффициент, учитывающий расход потребленного кислорода на энергетические нужды и на синтез биомассы) изменяются в зависимости от того, как учтена биомасса активного ила (Бенфилд; Лоуренс, Рендел, 1979). Количество биомассы учитывалось как по беззольной части, так и с внесением поправки на живую биомассу бактерий. Активность живых клеток была определена по соотношению скоростей потребления кислорода в реальных условиях эксперимента и для активного ила, выращенного в условиях избытка субстрата в фазе максимальной скорости роста. Найдена существенная разница в значениях всех коэффициентов, кроме коэффициента прироста ила. Авторами сделан вывод о том, что при расчете сооружений биологической очистки необходимо использовать истинное значение кинетических коэффициентов.

Следует отметить, что первые шаги в этом направлении уже были сделаны в работах Л. И. Гюнтер, предложившей оценивать биомассу ила через его дегидрогеназную активность, что позволяет учитывать живые клетки бактерий.

В технике очистки сточных вод, в отличие от ферментативной техники, существенно большее значение имеют факторы транспорта вещества в клетке. В связи с этим различают микро- и макрокинетику, т. е. кинетику истинную, не ограниченную переносом (перемешиванием), и наблюдаемую, экспериментальную, отражающую реально существующие условия транспорта вещества. Кинетические модели использования субстрата должны относиться к микропроцессам, а дополнительный учет условий смешения позволит оценить технические условия работы сооружения в натуре.

Пока мы не располагаем математической моделью, пригодной безоговорочно для любых реальных условий очистки бытовых и промышленных стоков при постоянном изменении их расхода и состава,

температуры, кислородного режима и условий смешения. В каждом конкретном случае или в ряде однотипных случаев применимы какие-то дополнения и усложнения моделей, учитывающие влияние особых условий объекта очистки.

В связи с этим авторы выражают полное согласие с высказыванием Маккини, который подчеркнул, что абсолютно необходимо, чтобы наши сооружения с активным илом проектировались и строились так просто, как только это возможно. Для этого модели процесса должны быть также по возможности наиболее простыми, чтобы любой, кто имеет с ними дело, понимал их.

Влияние температуры на кинетику окисления загрязнений

Влияние температуры на кинетику процессов биоокисления подробно рассмотрено в п. 7 главы I. Применительно к очистке сточных вод в аэротенках влияние температуры на скорость окисления подробно изучалось Роговской Ц. И. (1967). Наиболее часто зависимость скорости процессов от температуры записывается в виде

$$k_T = k_{20} \theta^{T-20}, \quad (36)$$

где k_T и k_{20} — константы скорости окисления при температурах $T^\circ \text{C}$ и 20°C ; θ — коэффициент, принимаемый при расчете аэротенков равным: 1,047 (по Фелпсу), 1,085 (по Эккенфельдеру) и 1,074 (по Вурману).

Величина коэффициента θ варьирует в зависимости от типа сооружения, характера сточных вод и других факторов. Например, для окисления ацетата значение θ принимается равным 1,042 в интервале температур $0-10^\circ \text{C}$ и 1,214 — в интервале $20-25^\circ \text{C}$. Уравнение (36) считается применимым при температурах $4-30^\circ \text{C}$. При очистке бытовых сточных вод влияние температуры на скорость утилизации не очень велико. Это обусловлено тем, что значительная часть

загрязнений удаляется за счет физико-химических сорбционных процессов (взвешенная и коллоидная фракции), на которые температура влияет относительно мало. Величина θ тем выше, чем выше степень диспергирования хлопка ила.

Оптимальной температурой для окислительных процессов в аэротенках Эккенфельдер считает 38°C . Исследования Коллинза, Инкропера и Грэди показали, что оптимальной для аэротенков-

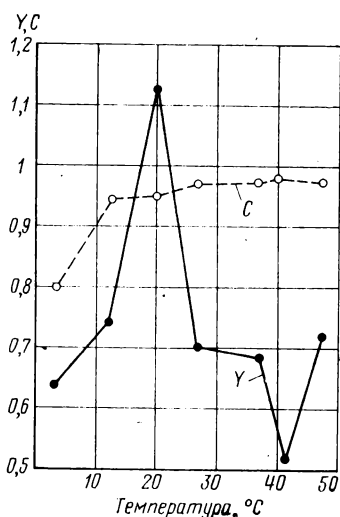


Рис. 23. Влияние температуры на коэффициент прироста ила U и эффективность снижения содержания органического углерода C (в долях единицы)

смесителей следует считать температуру 23—27°С при возрасте ила 8—14 сут (1978)*. Установлено, что скорость процесса растет при росте температуры до 30°С, однако при температуре свыше 20°С необходимо повышать и интенсивность аэрации, что в целом удорожает очистку.

Очень подробное исследование влияния температуры на окислительные процессы в аэротенках выполнили Фридман и Шредер (1972)**. Они установили, что температура незначительно влияет на эффективность снижения карбонатной БПК, но весьма заметно на прирост клеток. Прирост клеток достигает наибольшего значения при 20°С (рис. 23). Кроме того, эти авторы считают, что для систем в целом неправомерно пользоваться уравнением Аррениуса, а прирост клеток не подчиняется уравнению Моно.

В отечественной практике, как известно, скорость процесса очистки воды, фиксируемой карбонатной БПК, принимают равной условной единице при 15°С. При иных температурах скорость корректируют умножением ее на $T/15$, где T — температура, °С.

Влияние pH

О влиянии pH на кинетику биохимических реакций сказано выше (см. гл. I). Для большинства окислительных систем оптимум pH лежит в пределах 6,5—8,5. Эффективность очистки и скорость реакции окисления снижаются как при понижении, так и при повышении pH за указанные пределы. Важно отметить, что биоокислительная система обладает свойством саморегулирования реакции среды. Известно, что даже при окислении органических кислот не требуется подщелачивания, а избыточное содержание OH^- при поступлении щелочных вод компенсируется CO_2 , выделяющимся при метаболизме. Нейтрализация среды может потребоваться при очистке стоков, содержащих или продуцирующих минеральные кислоты.

Количественное выражение влияния изменения pH в практике расчета сооружений биологической очистки отсутствует.

Условием приема стоков на биоочистку является поддержание pH в пределах оптимума.

Потребление кислорода, расчет количества воздуха и установочной мощности аэраторов

Кислород в процессе биоокисления необходим на утилизацию органических примесей для клеточного синтеза, эндогенную респирацию, химическое окисление, нитрификацию.

Для подавляющего большинства сточных вод присутствие в них веществ, окисляемых химическим путем, мало, поэтому обычно речь идет о трех составляющих биохимического потребления кислорода:

$$R_r = a' S_r + b' x X_v + R_n, \quad (37)$$

* Water Research, 1978, 12, N 8.

** JWPCF, Vol. 44, 1972, N 7.

где R_r — общее потребление кислорода, кг/сут; a' — коэффициент утилизации органического вещества для синтеза, кг потребленного O_2 на 1 кг снятых органических загрязнений; S_r — количество снятых органических загрязнений (БПК, ХПК, ООУ), кг/сут; b' — коэффициент эндогенной респирации, кг потребленного O_2 в сут на 1 кг беззольного вещества ила в аэротенке; X_o — средняя концентрация ила в аэротенке по беззольному веществу, кг; x — биоразлагаемая фракция беззольного вещества ила, доли единицы; R_n — количество кислорода, затраченное на нитрификацию, кг/сут.

Для определения величины R_r при проектировании сооружений должно быть выполнено специальное исследование, результаты которого позволяют найти раздельно коэффициенты a' и b' .

Согласно СНиП II-32-74, общее количество потребляемого кислорода оценивается одним коэффициентом по отношению к БПК_{полн} исходной воды, численное значение которого изменяется в зависимости от степени очистки воды. Серией исследований, выполненных в МИСИ им. В. В. Куйбышева, было показано, что при неполной очистке воды удельный расход кислорода по отношению к снятой БПК_{полн} может быть принят равным 0,9 мг/мг, при полной — 1,1 и при развитой нитрификации — 2,2 мг/мг. В СНиП приняты коэффициенты 0,9 и 1,1. Для систем аэраций с глубоко развитым процессом нитрификации принят коэффициент удельного расхода кислорода, равный 1,42 по отношению к БПК₅ или равный 1 по отношению к БПК_{полн}. В этих величинах, как нетрудно убедиться, учтен расход кислорода только на С-окисление, поскольку 1,42 — это удельный расход кислорода (или удельная ХПК) на окисление органического вещества ила состава $C_5H_7O_2N$ до CO_2 , H_2O и NH_3 . Нитрификация аммонийного азота требует дополнительного расхода кислорода из расчета 4,6 мг O_2 /мг $N-NH_3$, что резко увеличивает величину общего коэффициента.

Рекомендации ATV по расходу кислорода приведены в табл. 16.

Чтобы соотнести рекомендации ATV с данными СНиП II-32-74, надо общий расход кислорода разделить на нагрузку по объему, в результате получится величина удельного расхода кислорода по отношению к БПК₅. Для системы стабилизации ила удельный расход кислорода оказывается равным 1,88, для нитрификации — 1,58, для очистки до БПК₅ = 20 мг/л — 1,12 и до БПК₅ = 30 мг/л — 0,72.

На рис. 24 показаны все составляющие компоненты расхода кислорода, представленные в виде удельных величин по отношению к 1 кг поданных загрязнений по БПК₅. При составлении баланса точно учитывается изменение азотных форм. Вычитается количество азота, используемое в клеточном синтезе, так как прост ила удаляется из аэрационной системы.

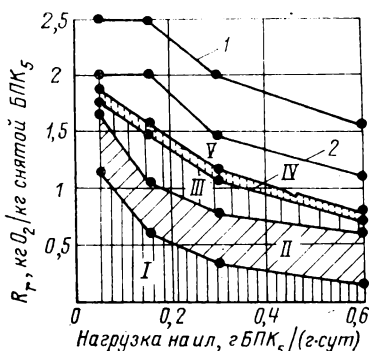
В балансе учтены следующие затраты кислорода: на клеточный синтез (зона II) — 0,5 кг на 1 кг удаленной БПК₅, на эндогенную респирацию (зона I) — 0,1 кг на 1 кг сухого вещества ила в сутки, на нитрификацию (зона III) — 4,6 кг на 1 кг окисленного азота и на поддержание требуемого уровня растворенного кислорода (зона V). При составлении баланса учтена также потеря кислорода

из системы вследствие денитрификации части нитратов (зона IV), рассчитываемая из соотношения 1,7 кг O_2 на 1 кг потерянного азота. Все затраты кислорода в целом составляют зону, очерченную кривой 2, а при проектировании расход кислорода принимается с определенным запасом, что соответствует площади участка под кривой 1.

Как видно из рис. 24, в системах длительной аэрации потребление кислорода на эндогенную респирацию намного выше, чем

Рис. 24. Зависимость удельного количества кислорода от нагрузки на ил

I — затраты кислорода на эндогенное окисление ила; II — затраты кислорода на клеточный синтез; III — расход кислорода на нитрификацию; IV — потеря кислорода вследствие денитрификации; V — запас растворенного кислорода; 1 — расчетное количество кислорода; 2 — расход кислорода по эксплуатационным данным



в остальных системах. Чем выше нагрузка на ил, тем доля эндогенного окисления ниже, а при нагрузке 0,6 кг/(кг·сут) и выше она ничтожно мала.

Нитрификация протекает в широком диапазоне нагрузок, но для этого процесса необходимы определенные условия: высокий возраст ила, наличие растворенного кислорода и др. В целом количество потребленного кислорода в системах длительной аэрации в 2—2,5 раза выше, чем в системах обычной биологической очистки. Установочная мощность рассчитывается на $1/24$ максимальной суточной потребности. Определение количества воздуха на аэрацию основано на теории переноса кислорода из газообразной фазы в жидкую. Кислород относится к газам средней степени растворимости. Переход кислорода из газовой фазы в жидкую подчиняется закону Генри:

$$C_s = k_s p, \quad (38)$$

где C_s — концентрация насыщения; k_s — коэффициент пропорциональности; p — парциальное давление O_2 в газовой фазе.

В условиях турбулентного потока скорость перехода кислорода зависит от устойчивости жидкой пленки и является функцией среднего (общего) коэффициента K_{La} и дефицита кислорода:

$$\frac{dc}{dt} = K_{La} (C_s - C).$$

откуда

$$K_L a = \frac{2,3 \lg \frac{C_s - C_1}{C_s - C_2}}{t_2 - t_1}, \quad (39)$$

где C_1 и C_2 — соответственно концентрации растворенного кислорода в момент t_1 и t_2 , кг/л; $K_L a$ — общий коэффициент переноса, сут⁻¹; C_s — концентрация насыщения при заданных температуре и давлении.

Коэффициент $K_L a$ может быть измерен; он учитывает влияние коэффициента переноса через пленку K_L и поверхности соприкосновения газа с жидкостью, отнесенной к единице объема A/V : $K_L a = K_L A/V$.

Коэффициент переноса определяется по Данквертсу и Хигби:

$$K_L = \sqrt{D_L r}, \quad (40)$$

где D_L — коэффициент молекулярной диффузии; r — скорость обновления пленки.

Скорость обновления r — средняя частота замены жидкости пленки на жидкость из раствора. Величина K_L зависит от поверхностного натяжения и молекулярных характеристик, определяющих поверхность раздела газ—жидкость. Отношение A/V зависит от степени турбулентности и размеров пузырька воздуха.

На общий коэффициент переноса значительное влияние оказывает температура, обуславливающая изменение диффузионных свойств и вязкости. Для оценки влияния температуры используют уравнение

$$K_L a(t) = K_L a_{(20^\circ\text{C})} \theta^{T-20}. \quad (41)$$

Численное значение θ колеблется от 1,016 до 1,037. Перенос кислорода в сточных водах зависит от состава воды. Различие в скорости переноса для сточной и водопроводной воды оценивается коэффициентом качества воды α :

$$\alpha = \frac{K_L a \text{ (CB)}}{K_L a \text{ (H}_2\text{O)}}. \quad (42)$$

На величину α влияют температура воды, характер примесей как органических, так и минеральных, характер аэрационной системы (диффузионная, механическая), интенсивность перемешивания, глубина потока, геометрия аэротенка.

Интересно отметить, что по мере очистки сточной воды в аэротенке значение α увеличивается (рис. 25). Интенсивность перемешивания влияет на α главным образом в системах с поверхностной аэрацией (рис. 26). В условиях покоя или переходного режима находящиеся на поверхности пленки активные вещества ингибируют молекулярную диффузию кислорода через поверхность раздела, вследствие чего уменьшается поверхность обновления пленки. В турбулентном режиме обновление пленки происходит интенсивно, и значение α может приблизиться к единице и даже превысить ее.

Поскольку α определяется в лабораторных условиях, неполностью воспроизводящих натурные, значение его обычно оказывается лишь приближенным.

В целом теория перехода кислорода в клетку микроорганизма носит название трехфазной, или трехпленочной, так как преодолевается сопротивление на границе газ—жидкость и оболочки клетки. В дополнение к концепции трехфазной теории Беннет и Кэмпбелл* показали, что клетка может адсорбировать пузырьки воздуха или

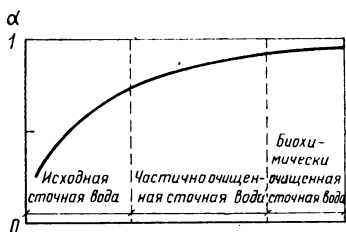


Рис. 25. Влияние степени биологической стабилизации воды на коэффициент массопередачи кислорода α

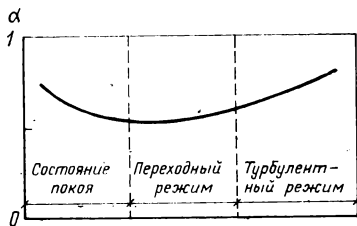


Рис. 26. Влияние степени перемешивания на коэффициент массопередачи кислорода α

выделять его с последующим сжатием пленки. Важность этого явления для расчета биосистем не совсем ясна и в расчетных формулах это не отражено.

Наиболее распространенными являются три системы аэрации: диффузионная, турбинная, механическая.

Диффузионная система включает два типа аэрации: пузырьковую и статическую. В качестве аэраторов пузырьковой системы используют пластины, насадки, трубы, спарджеры (крестовина из четырех коротких отростков, расположенных под углом 90° друг к другу), гидравлические (срезающие) диффузоры, диффузоры Вентури и системы ИНКА.

Эффективность переноса кислорода зависит от расхода газа, глубины и ширины аэротенка, дефицита кислорода (движущая сила переноса), температуры.

В СНиП II-32-74 при определении количества воздуха, как известно, учитывают качество воды, в частности наличие в ней СПАВ, температуру воздуха, геометрию аэротенка — глубину погружения аэратора и соотношение площадей аэрируемой зоны и поверхности аэротенка. Расчет ведется по отношению к средней концентрации кислорода на половине глубины погружения аэратора.

В США уравнение эффективности переноса кислорода принято в виде

$$N = CG_s^n \frac{H^m}{WP} \frac{C_{sm} - C_L}{9.2} \theta^{(T-20)} \alpha, \quad (43)$$

* Biotechn.: Bioeng., 1964, 6, No. 3.

где N — эффективность переноса кислорода, кг O_2 /кВт · ч; G_s — скорость подачи воздуха, л/мин; C, n — константы, зависящие от вида аэрационного оборудования; H — глубина аэротенка, м; W — ширина коридора аэротенка, м; $P = 0,36$; $m = 0,72-0,88$; C_{sm} — концентрация насыщения растворенного кислорода в аэротенке на половине глубины погружения аэратора, мг/л; C_L — концентрация кислорода в аэротенке, мг/л.

Значение C_{sm} определяется следующим образом:

$$C_{sm} = C_{sw} \left(\frac{P_b}{29,4} + \frac{O_t}{42} \right), \quad (44)$$

где C_{sm} — концентрация полного насыщения кислорода в сточной воде, мг/л; P_b — абсолютное давление на глубине выхода пузырька, кг/м²; O_t — содержание кислорода в выходящем газе, %.

Обычно эффективность пузырьковой аэрации колеблется в пределах 0,55—0,9 кг O_2 /кВт · ч, а для лабораторных условий она намного выше — 1,2—1,8 кг O_2 /кВт · ч.

Система статической аэрации состоит из вертикальных цилиндрических труб, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Внутри труб находятся перемешивающие перегородки. Воздух подается через спарджер, установленный в днище трубы. Основное насыщение происходит внутри цилиндра, но частично оно продолжается и на выходе из цилиндра. Эффективность аэрации выше обычной пузырьковой с пластинами и спарджерами.

Перенос кислорода в этом случае — функция диаметра и длины, цилиндра, скорости подачи воздуха, степени погружения аэратора под уровень воды, скорости движения, сообщенной жидкости, степени смешения, конструкции элементов внутри цилиндра и давления, с которым подается воздух (и которое создается в цилиндре). Подача воздуха через цилиндр обычно составляет 340—1400 л/мин с давлением, равным статическому. Эта система аэрации преимущественно используется в аэрационных лагунах при относительно низкой концентрации взвеси. Достоинства системы — небольшая стоимость, надежность при эксплуатации в зимних условиях и высокая эффективность.

В турбинной системе аэрации воздух подается через трубу или спарджеры, расположенные по кругу, над которыми находится мешалка — импеллер или лопастная мешалка. Иногда импеллер имеет еще мешалку, устанавливаемую вблизи поверхности. Эффективность работы импеллера зависит от основных параметров — диаметра и скорости вращения, определяющих расход воздуха. Кроме того, большое влияние оказывают размеры исходного пузырька, что отражается на величине K_{La} .

Уравнение эффективности переноса для турбинного аэратора имеет вид

$$N = CG_s^n d_t^y R^x (C_{sw} - C_L) \theta^{(T-20)}, \quad (45)$$

где d_t — диаметр импеллера; R — окружная скорость вращения импеллера, м/с; y, x — экспоненты;

Для турбинных аэраторов существенное значение имеет соотношение между эффективностью переноса кислорода и мощностями ротора HR_R и компрессора HR_c :

$$N = cP_d^n,$$

где $P_d = HR_R/HR_c$; c , n — константы.

Когда n близко к единице, то мощности ротора и компрессора практически равны. Это соотношение наблюдается в большинстве случаев. При очень большой скорости подачи воздуха $P_d \ll 1$, а при очень низкой $P_d \gg 1$, т. е. турбинная мощность затрачивается только на перемешивание без аэрации. Эффективность турбинных аэраторов составляет 1,52—1,825 кг O_2 /кВт·ч.

Механические системы аэрации имели широкое распространение в прошедшие годы и чаще применялись при очистке промышленных стоков. Системы бывают трех типов: низкоскоростные аэраторы с радиальным потоком, высокоскоростные с аксиальным потоком и щеточные с потоком в горизонтальном направлении. В низкоскоростном аэраторе импеллер погружен под уровень воды на 15—25 см, общий динамический напор до 0,5 м. Производительность аэраторов 4—35 м³/мин на 1 кВт мощности, диаметр импеллеров — 0,9—4 м, мощность электродвигателя 2,24—112 кВт, частота вращения 30—60 об/мин. Аэраторы применяют в больших аэротенках глубиной до 5,5 м.

Аэраторы высокоскоростные чаще используют для флотаторов. Частота вращения 900—1400 об/мин, мощность электродвигателя 0,7—112 кВт, общий напор 0,9—1,8 м, глубина жидкости до 4,6 м.

Щеточные аэраторы работают при частоте вращения 30—60 об/мин. Эффективность переноса кислорода зависит от типа щетки, ротационной скорости, глубины погружения.

Эффективность механических аэраторов составляет 1,52—2,43 кг O_2 /кВт·ч, чаще, однако, достигает только 1,8 кг O_2 /кВт·ч.

Обычно при проектировании используется уравнение

$$N = N_0 \frac{C_{sw} - C_L}{9,2} 1,024^{(T-20)} \alpha, \quad (46)$$

где N и N_0 — эффективность переноса кислорода в натуральных и лабораторных условиях, кг O_2 / (кВт · ч).

В отечественной практике разработаны также методы расчета дисковых и щеточных аэраторов, более детализированные, чем расчет по уравнению (46), учитывающие конструктивные особенности и гидродинамические условия их работы.

Новые оригинальные конструкции дисковых аэраторов предложены Б. Н. Репиным и А. П. Ивановым, конструкции пневматических аэраторов — Л. А. Несмашным, И. З. Шатохой, Г. П. Панковым.

Прирост ила

Прирост ила образуется вследствие клеточного синтеза и частичного изъятия из воды бионеразлагаемых веществ. Одновременно происходит уменьшение количества ила в результате эндогенной респирации. Количество избыточного ила, подлежащего дальнейшей переработке, меньше прироста на величину выноса ила с очищенной водой из вторичных отстойников.

В СНиП II-32-74 прирост ила Пр определен как функция взвешенных веществ и БПК_{полн} и подсчитывается для условий $\text{Пр}_{\max}$ без учета эндогенной респирации, чтобы обеспечить определенный запас в объеме сооружений по обработке осадков.

Расчет ведется по формуле

$$\text{Пр}_{\max} = 0,8\text{Взв} + 0,3L, \quad (47)$$

где Взв — концентрация взвешенных веществ в воде, поступающей в аэротенки.

В рассмотренных выше математических моделях, предложенных в США, количество избыточного ила подсчитывается на основании баланса биомассы в системе (табл. 17).

В табл. 17 скорость притока биомассы определена одинаково для всех моделей, кроме последней, учитывающей рециркулирующий ил. Для последней модели величины α и X_R — факторы, контролирующие систему.

Таблица 17. Баланс биомассы

Автор модели	Скорость				
	изменения биомассы	при тока	роста	эндогенного окисления	удаления из отстойника
Эккенфельдер	$\frac{dX}{dt} V =$	$+FX_0$	$\frac{+Y_t \times}{\times (S_i - S_e)} F$	$-k_d XV$	$-(F - F_w) \times$ $\times X_e -$ $-F_w X_R$
Маккини	$\frac{dX}{dt} V =$	$+FX_0$	$+Y_t K_m SV$	$-k_d XV$	$-(F - F_w) \times$ $\times X_e -$ $-F_w X_R$
Лоуренс и Маккарти	$\frac{dX}{dt} V =$	$+FX_0$	$+Y_t \frac{K S_e}{K_s + S_e}$	$-k_d XV$	$-(F - F_w) \times$ $\times X_e -$ $-F_w X_R$
Годи	$\frac{dX}{dt} V =$	$+FX_0 +$ $+ \alpha F X_R$	$\frac{+ \mu_{\max} \times}{\times \frac{x S_e}{K_s + S_e}} V$	$-k_d XV$	$-F(1 + \alpha) X$

Таблица 18. Формулы для расчета аэротенка-смесителя

Автор расчет- ных формул	БПК ₅ очищенной воды	Концентрация биомассы	Избыточный ил
Эккенфель- дер	$S_e = \frac{S_i}{K_e X t + 1}$	$X = \frac{Y_t (S_i - S_e)}{(1/\theta_c + k_d) t}$	$X_w = X V \times$ $+ \left[\frac{Y_t (S_i - S_e)}{X_t} - k_d \right]$
Маккини	$S_e = \frac{S_i - S_e}{K_m t}$	$X = \frac{Y_t (S_i - S_e)}{(1/\theta_c + k_d) t}$	$X_w = X V \times$ $\times \left(\frac{Y_t K_m S_e}{X} - k_d \right)$
Лоуренс и Маккарти	$S_e = \frac{K_s (1/\theta_c + k_d)}{Y_t K - (1/\theta_c + k_d)}$	$X = \frac{Y_t (S_i - S_e)}{(1/\theta_c + k_d) t}$	$X_w = \frac{V X}{\theta_c}$
Годи	$S_e = \frac{K_s (\mu_n + k_d)}{\mu_{\max} - (\mu_n + k_d)}$	$X = \frac{Y_t [S_i - (1 + \alpha) S_e]}{(\mu_n + k_d) t}$	$X_w = V X \mu_n$

Скорость прироста выражена различно в соответствии с различным написанием кинетики удаления субстрата (см. табл. 15). Эндогенное окисление во всех моделях описано с использованием константы k_d .

Для аэротенка-смесителя в установившемся режиме скорости изменения субстрата и биомассы приближается к нулю, что позволяет решить балансовые уравнения табл. 15 и 17 относительно любой интересующей нас величины. В табл. 18 даны решения относительно качества очищенной воды S_e , концентрации ила в системе X и количества избыточного ила X_w в установившемся режиме. При выводе формул Годи используется новое понятие — так называемая скорость разбавления, равная отношению расхода сточной воды F к объему реактора V , обратная гидравлическому времени t пребывания воды в системе. Величина μ_n символизирует наблюдаемую скорость прироста ила, которая всегда меньше максимальной $\mu_{\max}$ на величину эндогенно окисляемого ила. Можно дать следующие соотношения:

$$\mu_n = \mu_{\max} - k_d;$$

$$\mu_n = \frac{F}{V} \left(1 + \alpha - \alpha \frac{X_R}{X} \right)$$

и

$$\mu_{\max} = \frac{F}{V} \left(1 + \alpha - \alpha \frac{X_R}{V} \right) + k_d$$

Подсчеты количества избыточного ила по формулам табл. 18 для условий задачи, приведенных в разделе «Кинетика снижения БПК», дали результаты: по первой модели — 623, по второй — 623, по третьей — 657 и по четвертой — 654 кг/сут. Разница в результатах оказалась менее 7%, следовательно, для практических целей можно рекомендовать любой из предложенных методов расчета.

По рекомендациям ATV (ФРГ), количество избыточного ила определяется в соответствии с данными табл. 16. Подсчет делается отдельно для биомассы, синтезируемой вследствие внутриклеточного метаболизма, и биомассы, образующейся в резуль-

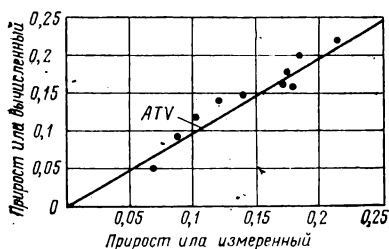


Рис. 27. Сравнительная оценка рекомендаций ATV к расчету прироста ила на основании среднегодовых отчетных данных эксплуатации 10 станций Большого Лондона за 1970—1972 гг.

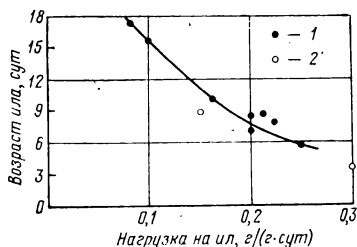


Рис. 28. Взаимосвязь возраста ила и нагрузки на ил по данным эксплуатации 10 станций Большого Лондона (1) и рекомендациям ATV (2)

тате извлечения взвешенных примесей. По данным Кэйзера, при очистке бытовых стоков в ил переходит до 60% взвешенных веществ, а клеточный синтез дает выход ила в количестве примерно 0,6 кг сухого вещества с 1 кг удаленной БПК₅. Потери ила с очищенной водой принимаются равными 20 мг/л. Количество эндогенно окисленного ила зависит от температуры и для стран Центральной Европы при среднегодовой температуре 13° С принимается равным 3% в сутки от массы ила. При температуре 8° С эндогенное окисление составляет 2%, а при 17° С — 4% в сутки. Особенно ощутимо эндогенное окисление при нагрузке на ил менее 0,3 кг/(кг·сут). Если очистная станция не имеет первичных отстойников, то прирост ила за счет исходной взвеси становится особенно заметным. Как следует из табл. 16, удельный прирост ила во всех случаях изменяется незначительно при очень большом колебании возраста ила.

В системах продленной аэрации при низкой температуре (при фиксированной дозе ила 5 г/л) прирост ила может оказаться выше из-за снижения скорости эндогенного окисления. Это понизит возраст ила и приведет к меньшей его стабилизации. Так, при нагрузке на ил по БПК₅ 0,5 кг/(кг·сут) возраст ила при температуре 8°С

равен 18 сут, а при 17° С — 33 сут. Чем выше нагрузки на ил, тем влияние температуры менее ощутимо.

Рекомендации ATV по расчету прироста ила получили хорошее подтверждение данными эксплуатации 10 станций региона Большого Лондона (рис. 27 и 28). Из рис. 28 видно, что возраст ила, по данным эксплуатации, обычно несколько больше, чем вычисленный по рекомендациям ATV. Это обусловлено более высокой степенью очистки воды в первичных отстойниках; вынос взвеси с осветленной водой обычно менее 150 кг/л, что может считаться «стандартным» для стран Центральной Европы.

Примеры сравнительной оценки различных методов расчета аэротенков

Различные методы расчета легче всего сравнивать по результатам конкретных примеров. Для этой цели ниже приводится расчет параметров аэротенка по рекомендациям СНиП II-32-74, ATV и одной модели Эккенфельдера (США), для которой даны значения кинетических констант применительно к городским сточным водам. Выше уже указывалось, что по четырем различным моделям, разработанным в США, результаты оказываются достаточно близкими, поэтому подсчет даже по одной модели может быть вполне принят как показательный.

Для расчета приняты следующие исходные данные: расход сточных вод $Q = 20\,000 \text{ м}^3/\text{сут}$; БПК_{полн} поступающих сточных вод — 300 мг/л и БПК_б = 200 мг/л; БПК_{полн} очищенных сточных вод — 10; 30 и 45 мг/л при соответствующих БПК_б — 6,7; 20 и 30 мг/л и БПК_б фильтрата — 3,3; 10 и 15 мг/л; концентрация взвешенных веществ в поступающей воде 150 мг/л и в очищенной — 20 мг/л; зольность ила при БПК_{полн} очищенных вод, равной 30 и 45 мг/л, — 0,3 и при БПК_{полн} = 10 мг/л — 0,35. Средняя температура сточных вод 15° С.

Кинетические константы по модели Эккенфельдера приняты равными $K_e = 0,05$; $a = 0,6$; $b = 0,1$; $a' = 0,52$ и $b' = 0,28$. Следует оговорить, что при реальном проектировании значение констант требуется определять экспериментально, так как они изменяются в зависимости от состава воды.

Результаты расчетов представлены на рис. 29 и в табл. 19. Нетрудно видеть, что разница в расчетных данных, полученных разными методами, значительна. Совпадение достигнуто в длительности аэрации t при исходной БПК_{полн} до 300 мг/л и степени очистки воды 90 % и менее. При увеличении исходной БПК_{полн} сточной воды до 450 мг/л и той же степени очистки объемы аэротенков, рассчитанные по СНиП II-32-74, меньше, чем по рекомендациям США, на 30—50 %. Для аэротенков длительной аэрации с глубокой минерализацией ила разница между отечественными и зарубежными данными составляет порядка 100 %.

Удельный расход воздуха, по данным СССР, в случае полной и неполной биологической очистки выше на 30—50% по сравнению с данными США и ФРГ (ATV), а в случае длительной аэрации занижен примерно на 30%, как уже указывалось, из-за неучета расхода кислорода на нитрификацию.

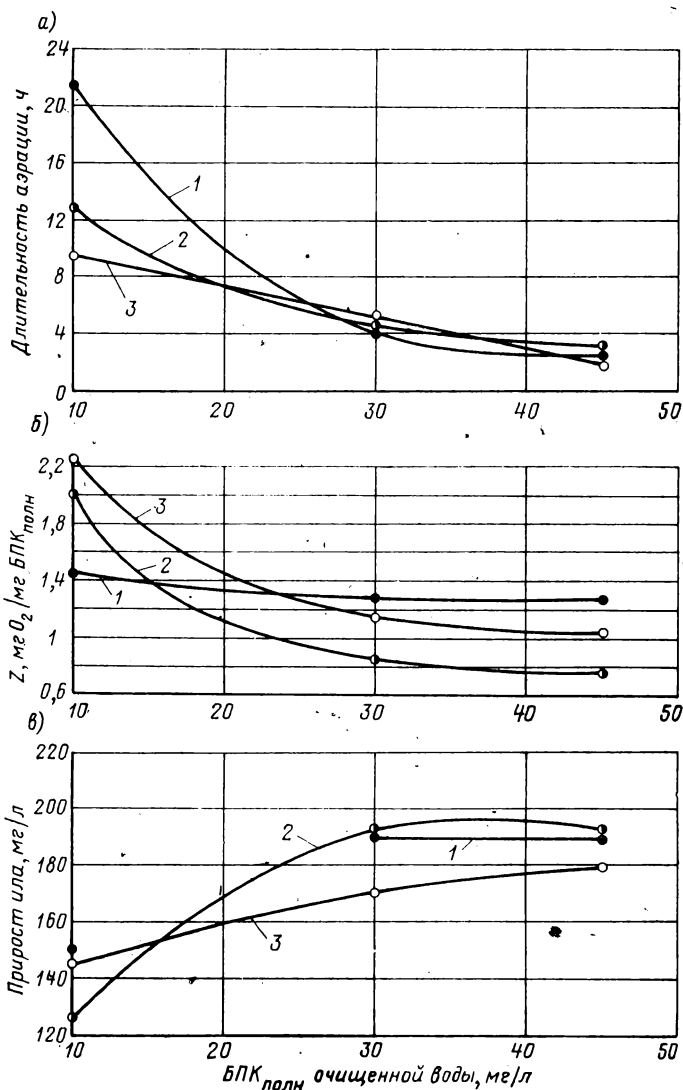


Рис. 29. Сравнительная оценка параметров аэротенка, рассчитанных по рекомендациям СНиП II-32-74 (1), данным США (2) и рекомендациям ATV при БПК_{полн} исходной воды 300 мг/л (3)

Таблица 19. Результаты расчета аэротенков различными методами

Метод расчета	L_a , мг/л	L_t , мг/л	Доза ила, г/л	t , ч	Z , мг O_2 на 1 мг снятой БПК ₅	Пр*, мг/л
СНиП II-32-74	150	10	3,5	10,25	1,42	75
США	150	10	3,5	6,1	2	93
СНиП II-32-74	150	30	2,8	2,35	1,28	145
США	150	30	2,8	2,2	0,86	121
СНиП II-32-74	150	45	2,8	1,37	1,28	145
США	150	45	2,8	1,38	0,74	123
СНиП II-32-74	300	10	3,5	21,25	1,42	150
США	300	10	3,5	12,5	2	127
ATV	300	10	3,3	9,6	2,27	148
СНиП II-32-74	300	30	2,8	4,1	1,28	190
США	300	30	2,8	4,6	0,86	190
ATV	300	30	3,3	4,8	1,2	170
СНиП II-32-74	300	45	2,8	2,5	1,28	190
США	300	45	2,8	3	0,74	197
ATV	300	45	3,3	2,4	1,04	180
СНиП II-32-74	450	10	3,5	32,25	1,42	225
США	450	10	3,5	18,8	2	162
СНиП II-32-74	450	30	2,8	5,42	1,28	235
США	450	30	2,8	7,1	0,86	259
СНиП II-32-74	450	45	2,8	3,1	1,28	235
США	450	45	2,8	4,7	0,74	272

* За вычетом выноса ила, равного 20 мг/л.

Существенная разница в приросте ила наблюдается при оценке систем длительной аэрации как при малых, так и при больших значениях исходной БПК. Для средних концентраций загрязнений сточной воды по БПК и обычной степени очистки результаты подсчетов прироста ила по разным рекомендациям достаточно близки. Результаты, полученные при высоких концентрациях загрязнений сточной воды по БПК, вряд ли можно считать показательными для городских станций, поскольку в примере использовано необычное сочетание БПК_{полн} (450 мг/л) и содержания взвешенных веществ (150 мг/л), не характерное для бытовых и городских стоков. Тем не менее результаты подсчетов позволяют утверждать, что для воды с высоким содержанием растворенных примесей и малым количеством взвеси подсчет прироста ила по рекомендациям СНиП II-32-74 может оказаться ошибочным.

Приведенные здесь результаты расчета, в частности длительность аэрации, могут быть иными, если рассчитывать сооружения на другие рабочие концентрации ила. Однако это обстоятельство существенно не изменит соотношения результатов между собой. В целом из этих результатов следует, что наибольшие отклонения допущены в рекомендациях по проектированию аэротенков длитель-

ной аэрации — объемы оказываются завышенными, а затраты кислорода — заниженными. В остальных случаях указанные отклонения также служат достаточным основанием для внесения коррективов в рекомендуемые нормы, которые следует сделать на основании глубокого анализа данных эксплуатации ряда отечественных очистных сооружений.

Хотелось бы отметить, что проектирование очистных сооружений только на основании рекомендуемых норм на практике может привести к неожиданным последствиям, если состав очищаемого стока отличается от стоков, изученных ранее (для составления норм), поэтому более правильным и надежным является проектирование сооружений на основании результатов специальных экспериментов с реальной сточной водой. Программа экспериментов должна обеспечивать получение всех необходимых параметров проектирования.

Ниже приведен пример проектирования аэротенков по модели Эккенфельдера, выполненный на основании экспериментально определенных кинетических констант.

Пример проектирования аэротенков по модели Эккенфельдера

Предлагается запроектировать аэротенки-смесители с механическими дисковыми аэраторами для очистки сточных вод с расходом 18 925 м³/сут, БПК₅ ($S_0 = 690$ мг/л) и содержанием взвеси $X_0 = 10$ мг/л. Концентрация общего азота N составляет 50 мг/л, общего фосфора P — 20 мг/л. Температура поступающей воды летом $T_i = 40^\circ\text{C}$, зимой $T_i = 38,9^\circ\text{C}$. Экстремальные температуры воздуха летом $T_a = 29,4^\circ\text{C}$, зимой $T_a = -10,6^\circ\text{C}$.

Требуется обеспечить очистку воды до БПК₅ фильтрата $S_e = 15$ мг/л при максимально допускаемой БПК₅ фильтрата 25 мг/л. Средний вынос ила по сухому веществу 30 мг/л при зольности 15%, максимальный вынос ила 50 мг/л.

При расчетах использованы следующие уравнения:

$$\frac{S_0(S_0 - S_e)}{X_V t} = K(S_e - y); \quad (48)$$

зависимости константы скорости процесса от температуры

$$K_2 = K_1 \theta^{(T_2 - T_1)}; \quad (49)$$

определения биоокисляемой части активного ила

$$x = \frac{aS_r + bX_V - \sqrt{(aS_r + bX_V)^2 - 4bX_V \cdot 0,77aS_r}}{2bX_V}; \quad (50)$$

потребности в кислороде

$$R_r = a'S_r + b'xX_V + R_c + R_n; \quad (51)$$

установочной мощности

$$N = N_0 \frac{C_S - C_L}{C_{20}} \alpha \theta^{(T - 20)}; \quad (52)$$

коэффициента переноса кислорода

$$\alpha = \frac{K_L a \text{ (CB)}}{K_L a \text{ (H}_2\text{O)}}; \quad (53)$$

прироста ила

$$\Delta X_V = aS_r - bxX_V + fX_i - X_e; \quad (54)$$

определения необходимых количеств азота и фосфора

$$N_{\text{общ}} = \frac{0,123xX_V}{0,77} + 0,07 \frac{(0,77-x) \Delta X_V}{0,77}; \quad (55)$$

$$P_{\text{общ}} = \frac{0,026xX_V}{0,77} + 0,01 \frac{(0,77-x) \Delta X_V}{0,77}. \quad (56)$$

В приведенных формулах приняты буквенные обозначения:

t — длительность аэрации, ч;

K_1, K_2 — константы скорости процесса снижения БПК₅ соответственно при температуре T_1 и T_2 , сут⁻¹;

θ — коэффициент коррекции для определения k , безразмерный;

x — биоразлагаемая функция беззольного вещества ила, в долях единицы;

$a'S_r = a'(S_0 - S_e)$ — затраты кислорода на удаление органических загрязнений, кг O₂/сут;

$b'xX_V$ — затраты кислорода на эндогенное окисление биоразлагаемой части беззольного вещества ила xX_V , кг O₂/сут;

R_c и R_n — затраты кислорода на прямое химическое окисление и на биохимическую нитрификацию, кг O₂/сут;

N — эффективность переноса кислорода в производственных условиях, кг O₂/кВт · ч;

N_0 — паспортная эффективность механического аэратора, кг O₂/кВт · ч;

β — отношение концентраций полного насыщения кислородом сточной и дистиллированной воды, доли единицы;

C_s — концентрация насыщения кислорода в аэротенке в зависимости от глубины аэротенка и температуры, мг/л;

C_L — допустимая концентрация кислорода в аэротенке, мг/л;

C_{20} — концентрация насыщения кислорода при 20° С, мг/л;

α — коэффициент переноса, доли единицы;

$K_L a \text{ (CB)}$ и $K_L a \text{ (H}_2\text{O)}$ — коэффициент массообмена для сточной и дистиллированной воды, сут⁻¹;

aS_r — прирост ила за счет клеточного синтеза, кг/сут;

bxX_V — количество ила, окисляемого вследствие эндогенной респирации, кг/сут;

fX_i — количество бионеразлагаемого беззольного вещества взвеси поступающей воды, кг/сут;

0,123 и 0,07 — доля азота в беззольной части ила соответственно при синтезе и в фазе эндогенного окисления;

0,026 и 0,01 — доля фосфора в беззольной части ила соответственно при синтезе и в фазе эндогенного окисления.

Эксперимент выполняется в лабораторных условиях (лучше в полупроизводственных), в результате которого определяются необходимые кинетические коэффициенты используемых уравнений.

Для вычисления K строят график зависимости в соответствии с рис. 30.

$$\frac{S_0(S_0 - S_e)}{X_V t} = f(S_e - y).$$

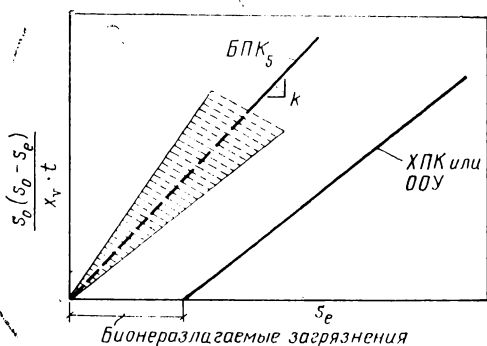


Рис. 30. Схема построения графика для определения коэффициентов скорости окисления k

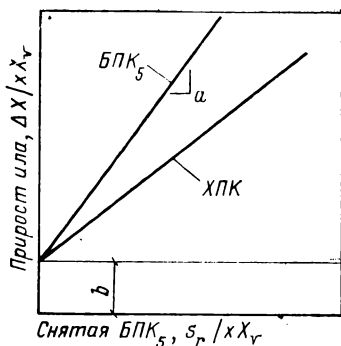


Рис. 31. Схема построения графика для определения коэффициентов, входящих в формулу расчета прироста ила

Здесь y — символ бионеразлагаемой фракции веществ в очищенной воде. Если учет загрязнений проводится по БПК, то $y = 0$. По рис. 30 значение K определяют как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс. Это значение K справедливо для сточной воды с температурой, принятой в эксперименте.

Для определения коэффициентов прироста ила a и b сопоставляют прирост, учтенный по беззольному веществу, со снятой БПК₅ (рис. 31). Поскольку в нашем примере взвеси в исходной воде практически нет и выносом ила можно пренебречь, расчет ведут по уравнению

$$\Delta X_V = aS_r - bxX_V. \quad (54a)$$

Коэффициент a есть тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, а b — отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат.

При вычислении коэффициентов a' и b' предполагается, что химического окисления и нитрификации нет, поэтому расчетное уравнение упрощается:

$$R_r = a'S_r + b'xX_V. \quad (51a)$$

Результаты эксперимента представляют в виде графика (рис. 32), по которому a' и b' находят аналогично рис. 31.

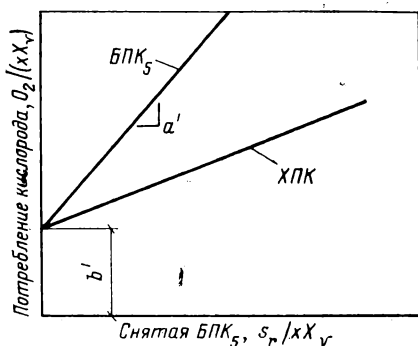


Рис. 32. Схема построения графика для определения коэффициентов, входящих в формулу расчета потребления кислорода

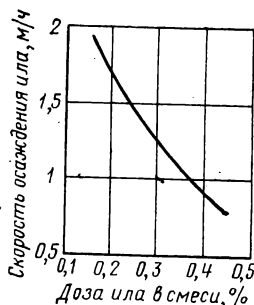


Рис. 33. Зависимость скорости осаждения ила от его дозы

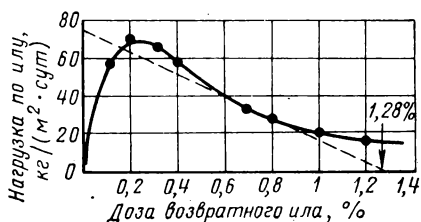


Рис. 34. Зависимость степени уплотнения возвратного ила от нагрузки по илу на вторичные отстойники

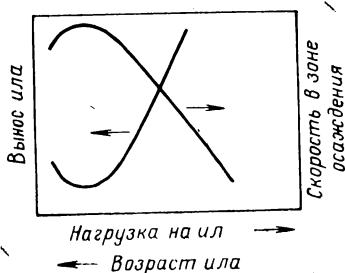


Рис. 35. Корреляция нагрузки на ил и возраста ила с выносом ила из вторичного отстойника и скоростью осаждения ила (принципиальная схема)

Величину x определяют расчетом по формуле (50).

Определение параметров для проектирования вторичного отстойника. Вычерчивают график, аналогичный показанному на рис. 33, где по оси абсцисс отложена концентрация возвратного ила, а по оси ординат — скорость в зоне осаждения. Затем строят график зависимости нагрузки по сухому веществу ила, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, на единицу площади поверхности отстойника от концентрации возвратного ила (рис. 34). Наконец, используют зависимости выноса ила с очищенной водой от нагрузки на ил или от возраста ила типа представленных на рис. 35. Данных, полученных по этим трем графикам, достаточно для расчета отстойника.

Определение общей БПК воды с учетом выноса ила. Используются результаты корреляции удельной БПК ила и его возраста по зависимости типа, показанной на рис. 36. Зная удельную БПК ила и вынос ила, подсчитывают отдельно БПК твердой фракции очищенной воды. Суммируя эту величину с заданной БПК фильтрата, получают общую БПК очищенной воды.

Расчет объема аэротенка производится на зимние условия, так как скорость процесса при низких температурах ниже, а расход кислорода — на летние условия, когда его потребление максимально, а растворимость минимальна. В начале расчета вычисляют температуру воды в аэротенке для зимнего и летнего периодов на основании уравнения теплового баланса. Это особенно важно при проектировании аэротенков для больших перепадов температур поступающей воды и наружного воздуха.

Предположим, что в результате эксперимента получены следующие значения кинетических параметров: $K=13,11 \text{ сут}^{-1}$ по БПК₅; $a=0,55 \text{ кг}$ беззольного вещества ила с 1 кг снятой БПК₅; $b=0,2 \text{ кг/сут}$ с 1 кг беззольного вещества ила; $a'=0,4 \text{ кг O}_2/\text{кг}$ снятой БПК₅; $b'=0,28 \text{ кг O}_2/\text{кг}$ беззольного вещества ила в сут; $\theta=1,03$ для коррекции скорости реакции и $\theta=1,028$ для коррекции скорости переноса кислорода при использовании механического аэратора.

Используются дисковые аэраторы с паспортной мощностью $N_0=1,97 \text{ кг O}_2/\text{кВт} \cdot \text{ч}$. Коэффициент переноса кислорода $\alpha=0,75$, коэффициент насыщения $\beta=0,98$.

Расчет объема аэротенка.

Подсчитываем количество БПК₅, снимаемое за 1 сут:

$$S_r = (690 - 15) \cdot 18 \cdot 925 = 12 \cdot 774 \text{ кг/сут.}$$

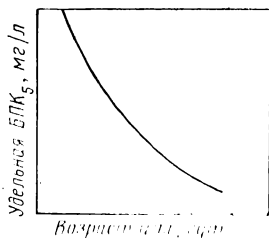


Рис. 36. Корреляция удельной БПК₅ ила и возраста ила (принципиальная схема)

Требуемая мощность аэраторов определяется из условия, что 0,736 кВт/сут обеспечивает снижение БПК₅ на 20,4 кг. Таким образом, требуемая мощность h_p составит:

$$h_p = (12774 : 20,4) 0,736 = 461 \text{ кВт.}$$

Вычисляем температуру воды в аэротенке T_w для зимнего периода, исходя из уравнения

$$(T_i - T_w) Q = (T_w - T_a) 1542 h_p,$$

где 1542 — количество тепла, ккал, получаемое с 1 кВт в 1 ч на 1° изменения температуры, ккал/(кВт · ч · °С).

$$(38,9 - T_w) 787\,980 = (T_w - 10,6) 1542 \cdot 461,$$

откуда $T_w = 25,4^\circ \text{С}$. Примем для расчетов $T_w = 26^\circ \text{С}$.

Корректируем скорость снижения БПК₅:

$$\bullet \quad K_T = 13,11 \cdot 1,03^{(26-20)} = 15,65 \text{ сут}^{-1}.$$

Следовательно, длительность аэрации

$$t = \frac{690(690-15)}{15,65 \cdot 3000 \cdot 15} = 0,66 \text{ сут} = 15,8 \text{ ч.}$$

Доза ила по беззольному веществу, равная 3000 мг/л, назначается из условия обеспечения нормальной работы вторичного отстойника (нагрузку принимают по рис. 35).

Длительность аэрации проверяют по допустимой нагрузке на ил, которая обеспечивает получение хорошо осаждаемого ила. По рисунку (аналогичному рис. 35) определяем, что такой нагрузкой для нашего случая будет; например, нагрузка 0,6 кг БПК₅/(кг · сут). Тогда

$$t = \frac{S_0 \cdot 24}{X_v \cdot 0,6} = \frac{690 \cdot 24}{3000 \cdot 0,6} = 9,2 \text{ ч.}$$

Из условия допустимой нагрузки длительность аэрации оказалась меньше, чем ранее полученный результат. Окончательно принимаем большее значение из двух, т. е. 15,8 ч.

Проверяем нагрузку на ил при принятой величине t :

$$\frac{690 \cdot 24}{3000 \cdot 15,8} = 0,35 \text{ кг БПК}_5/(\text{кг} \cdot \text{сут}).$$

По этой нагрузке по рис. 35 определяем, что вынос ила составит примерно 28 мг/л, что меньше требуемого 30 мг/л, и, следовательно, удовлетворяется условие проекта.

Требуемый объем аэротенка V будет равен

$$V = 18\,925 \cdot 0,66 = 12\,491 \text{ м}^3.$$

Определяем биоразлагаемую часть активного ила по формуле (50), в которой:

$$a_{S_r} = \frac{0,55 \cdot 18\,925 (690 - 15)}{1000} = 7026 \text{ кг/сут};$$

$$bX_v = \frac{0,2 \cdot 12\,491 \cdot 3000}{1000} = 7495 \text{ кг/сут},$$

откуда $x = 0,5$.

Подсчитываем максимально допустимую БПК₅ поступающей воды:

$$KS_e = S_0(S_0 - S_e) t X_V,$$

$$\text{откуда } S_0^2 - 25S_0 = 15,65 \cdot 25 \cdot 3000 \cdot 0,66;$$

$$S_0 = 890 \text{ мг/л.}$$

Определяем среднюю температуру воды в аэротенке для летнего периода:

$$(40 - T_w) 787 980 = (T_w - 29,4) 1542 \cdot 461,$$

$$\text{откуда } T_w = 34^\circ \text{С.}$$

Корректируем K:

$$K = 13,11 \cdot 1,03^{(34-20)} = 19,81 \text{ сут}^{-1}.$$

Проверяем качество очищенной воды в летнее время:

$$S_e = \frac{S_0^2}{S_0 + K X_V t} = \frac{890^2}{890 + 19,8 \cdot 3000 \cdot 0,66} = 20 \text{ мг/л,}$$

что удовлетворяет условию задания.

Проектируем систему аэрации для летних условий и для максимально допустимой БПК₅ поступающей воды, для чего подсчитываем необходимое количество кислорода:

$$R_r = \frac{0,4(890 - 20) 18 925 + 0,28 \cdot 0,5 \cdot 3000 \cdot 12 491}{1000} =$$

$$= 11 832 \text{ кг O}_2/\text{сут, или } 493 \text{ кг/ч.}$$

Определяем эффективность работы аэратора в летнее время:

$$N = 1,97 \cdot \frac{0,98(7,2 - 2)}{9,1} \cdot 1,028^{(34-20)} \cdot 0,75 = 1,2 \text{ кг O}_2/\text{кВт} \cdot \text{ч.}$$

Отсюда общая необходимая мощность аэраторов будет равна

$$493 : 1,2 = 411 \text{ кВт.}$$

Проверяем достаточность мощности аэраторов для перемешивания содержимого аэротенка:

$$PL = h_p/V = (411 : 12 491) 1000 = 33 \text{ кВт на } 1000 \text{ м}^3.$$

В результате эксперимента установлено, что минимальная мощность аэратора, необходимая для поддержания твердой фракции во взвешенном состоянии, составляет 19,4 кВт на 1000 м³ объема сооружения. Если расчетная мощность аэратора оказывается меньше этой величины, то ее принимают равной 19,4. В нашем случае $pL > 19,4$, следовательно, условие перемешивания обеспечено.

Подсчитываем прирост ила для летних условий и исходя из средней исходной БПК₅. При средней БПК₅ летом будет обеспечена очистка до S_e :

$$S_e = \frac{690^2}{690 + 19,8 \cdot 3000 \cdot 0,66} = 12 \text{ мг/л.}$$

Количество избыточного ила составит:
по беззольному веществу

$$\Delta X_V = 0 + \frac{0,55(690 - 15) 18 925}{1000} - \frac{0,2 \cdot 0,5 \cdot 3000 \cdot 12 491}{1000}$$

$$= \frac{30 \cdot 18 925}{1000 \cdot 0,85} = 2827 \text{ кг/сут;}$$

по сухому веществу

$$2827 : 0,85 = 3325 \text{ кг/сут.}$$

Определяем потребность в азоте и фосфоре при средней БПК₅ отдельно для зимнего и летнего периодов. Прирост ила зимой при БПК₅ выходящей воды 15 мг/л составит $\Delta X_V = 2796$ кг/сут по беззольному веществу. Тогда потребность в азоте будет равна

$$N_{\text{общ}} = \frac{0,123 \cdot 0,5 \cdot 2796}{0,77} + \frac{0,07 (0,77 - 0,5) 2796}{0,77} = 292 \text{ кг/сут,}$$

а в поступающей воде его содержится

$$N_{\text{общ}} = 50 \cdot 18925 = 946 \text{ кг/сут.}$$

Следовательно, добавки аммонийных солей не требуется.

Как показала проверка на летние условия, потребность в азоте составляет 295 кг/сут, что подтверждает правильность вывода о достаточности аммонийного азота для потребностей микроорганизмов.

Аналогичной проверкой потребности фосфора установлено: содержание фосфора в поступающей воде 379 кг/сут, для летнего периода требуется 58, для зимнего 57 кг/сут. Таким образом, в поступающей воде имеется переизбыток обоих элементов питания.

Возраст ила и зимой, и летом ($X_V/\Delta X_V$) оказывается порядка 0,5 сут.

Проектирование вторичного отстойника проводится из условия поступления смеси с максимальной дозой ила (по сухому веществу), например 3500 мг/л. Тогда по рис. 33 находим, что скорость в зоне осаждения может быть принята равной 1,04 м/ч, а гидравлическая нагрузка — 17,5 м³/(м² · сут) (при коэффициенте запаса 0,7), откуда необходимая площадь поверхности отстойника будет равна

$$A = 18\,925 : 17,5 = 1081 \text{ м}^2.$$

Примем дозу возвратного ила 12 800 мг/л, тогда количество возвратного ила R подсчитывается из балансового уравнения:

$R \cdot 12\,800 : 100 + \text{избыточный ил} + \text{вынос ила} = (Q + R) 3500 : 1000$, откуда $R = 6703 \text{ м}^3/\text{сут}$, или 35,4% от Q .

Найденную площадь поверхности отстойника проверяют по рис. 34, т. е. по допустимой нагрузке ила на единицу площади. Если по рис. 34 допустимая нагрузка 73,2 кг/(м² · сут), тогда

$$A = (Q + R)/73,2 = 1225 \text{ м}^2.$$

Поскольку из условия уплотнения ила необходимая площадь отстойника оказалась больше, чем из условия отстаивания, то окончательно принимается второй результат.

Качество выходящей воды определяют с помощью рис. 36, по которому удельная БПК₅ ила принимается равной 0,4 мг БПК₅ на 1 мг беззольного вещества при возрасте ила 0,5 сут. По заданию проекта средний вынос беззольного вещества ила равен $30 \cdot 0,85 = 25,5$ мг/л, и максимальный $50 \cdot 0,85 = 42,5$ мг/л. Тогда общая БПК₅ очищенной воды при среднем выносе ила составит $15 + 0,4 \cdot 25,5 = 25$ мг/л, а при максимальном выносе — $15 + 0,4 \cdot 42,5 = 32$ мг/л.

Этот подсчет не всегда точен, так как максимальный вынос ила и максимальная БПК фильтрата не обязательно совпадают во времени, поэтому вероятность максимально низкого качества выходящей воды не так велика. Таким образом, в качестве проектных решений принимаются:

продолжительность аэрации	0,66 сут
объем аэротенка	12 491 м ³
глубина аэротенка	3,66 м
доза ила по беззольному веществу	3000 мг/л

доза ила по сухому веществу	3500 мг/л
потребление кислорода	11 832 кг/сут
установочная мощность аэраторов	411 кВт
использование кислорода	1,2 кг O ₂ /кВт·ч
потребность в азоте	292 кг/сут
потребность в фосфоре	57 кг/сут
площадь вторичного отстойника	1225 м ²
диаметр отстойника	40 м
глубина отстойника	4,27 м
гидравлическая нагрузка на отстойник	1,75 м ³ /(м ² ·сут)
количество избыточного ила	3325 кг/сут
содержание беззольного вещества	85%
доза возвратного ила	1,28%
объем возвратного ила	35% расхода очищаемой воды

Конструкции аэротенков

Конструкция аэротенка определяется требуемой степенью смешения, что обеспечивается соответствующей конструкцией впуска и отвода воды и ила. Теоретически возможны аэротенк-смеситель и аэротенк-вытеснитель, а между ними — ряд промежуточных аэротенков (ступенчатой аэрации, контактной стабилизации).

В практике нет ни идеального смесителя, ни идеального вытеснителя. В любом вытеснителе в большей или меньшей степени есть продольное перемешивание, а в смесителе требуется несколько минут для выравнивания потока. Доказано, что наибольшее приближение к идеальному вытеснителю имеет ячеистая модель аэротенка. Восемь последовательно соединенных ячеек, а в отдельных случаях четыре (в зависимости от длины аэротенка) обеспечивают режим идеального вытеснения.

Несмотря на многолетнюю практику использования аэротенков, преимущества и недостатки смесителей и вытеснителей выяснены еще не до конца, о чем свидетельствуют не прекращающиеся до сих пор споры и исследования. Разногласия обусловлены тем, что при равных объемах вытеснителя и смесителя и одинаковом рециркуляционном отношении ила среднее (гидравлическое) время пребывания воды в смесителе составляет около 70% среднего времени пребывания в вытеснителе. Если кинетика процесса подчиняется уравнению реакции I порядка, а константа скорости будет одинаковой в обеих системах, то ясно, что вытеснитель должен обеспечить несколько большую эффективность процесса. Если же предположить, что все составляющие процесс реакции протекают по уравнению реакции нулевого порядка, в том числе и общая скорость, то концентрация остаточных загрязнений воды, выходящей из вытеснителя, должна быть уже намного меньше, чем воды из смесителя. Однако все эти рассуждения справедливы по отношению к реактору, где проходят химические, а не биохимические реакции.

Как свидетельствует практика эксплуатации, нет существенной разницы в эффекте от применения смесителей и вытеснителей, особенно, если удаляются биологически легко разлагаемые органи-

ческие загрязнения. На рис. 37 дано сравнение эффективности применения вытеснителя из восьми ячеек и смесителя по результатам исследований на полупроизводственной установке исследовательского центра в Стевенидж (Англия). Как видим, несмотря на резко различный характер кинетики потребления кислорода, степень очистки по БПК практически одинакова.

Весьма убедительные данные по этому вопросу получены в ЧССР (1970). Кинетика снижения БПК была описана уравнением реакции II порядка. Установлено, что константа скорости процесса в смесителе в 7 раз выше, чем в вытеснителе, благодаря чему исключается влияние прямого проскока неочищенной воды в выпускную

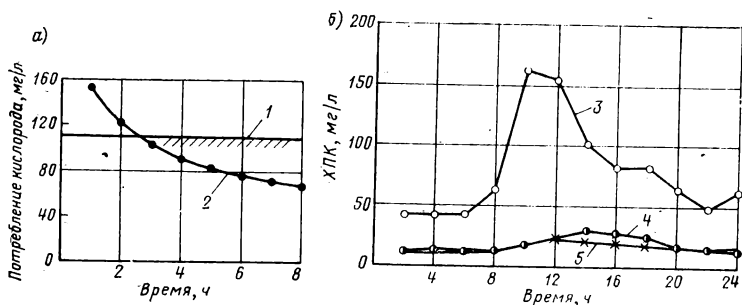


Рис. 37. Сравнение аэротенка-смесителя и аэротенка-вытеснителя по потреблению кислорода (а) и снижению ООУ (б) на основании результатов опытов в полупроизводственных условиях

1 и 2 — потребление кислорода в смесителе и в вытеснителе; 3 — ХПК поступающей воды; 4 — ХПК воды, очищенной в смесителе; 5 — ХПК воды, очищенной в вытеснителе

систему и фактора меньшего среднего времени пребывания воды в смесителе. Показатели качества очищенной воды, полученные в результате очистки сточных вод г. Праги в аэротенках разных конструкций, не дали преимуществ ни одной из конструкций.

Аналогичные исследования Шредера (1975)* привели автора к выводу о том, что аэротенки с различными гидродинамическими режимами при одинаковом объеме обеспечивают одинаковое качество очищенной воды.

Тем не менее высказывания в пользу смесителя или вытеснителя все еще продолжают. Как показали исследования Ояно и Диссанаяка (1978)**, при использовании в качестве субстрата сахарозы очистка в смесителях была более глубокой, чем в вытеснителях (соответственно 97 и 91%).

Мы полагаем, что результаты исследований, выполненных в ЧССР и Англии (Стевенидж), являются вполне достаточными, чтобы принять адекватными смесители и вытеснители при определении необходимого объема аэротенка при очистке городских сточных вод.

* JWPCF, 1975, 47, N. 5.

** Water Pollut. Contr. Develop. Countries, Bangkok, 1978.

Небезынтересно напомнить, что первый аэротенк промышленного масштаба был исследован в Англии в 1914 г. Меллингом и Диквортом*. Они приспособили под аэротенк биофильтр, удалив из него загрузочный материал. Первый смеситель в Англии был построен в 1921 г., в США — в 1934 г.

Фундаментальные исследования микробиологии и биохимии смесителя выполнены Маккини, опубликовавшим свою первую работу на эту тему в 1951 г. Исследования аэротенков, в том числе смесителей, успешно продолжают до настоящего времени школой исследователей под руководством Маккини.

Как известно, за рубежом честь раскрытия преимуществ использования смесителей с инженерных позиций (для очистки концентрированных стоков) приписывается Калинке (1950). В связи с этим интересно отметить, что глубокое обоснование достоинств конструкции аэротенка полного смешения, применяемого для очистки высококонцентрированных вод, было опубликовано Н. А. Базякиной в 1948 г.

Вообще исследования, посвященные изучению ила и аэротенков, были начаты в России в 1915 г. Первый промышленный аэротенк был построен в 1916 г. для очистки 1100 м³/сут сточных вод. Изучение процессов, происходящих в этом сооружении, позволило Н. А. Базякиной и И. Г. Поварнину создать первый метод расчета аэротенков.

Огромный интерес представляют результаты изучения теоретических основ процесса биологической очистки, приведенные в ранних работах советских исследователей: Н. А. Базякиной, К. Н. Королькова, Е. Ф. Константиновой, Е. Ф. Кононовой, Н. Г. Зазаровой, С. И. Кузнецова, Л. Б. Доливо-Добровольского, Т. С. Ремезовой, А. Н. Белозерской и О. Т. Болотиной, А. В. Александровой и А. Г. Кудрявцевой. В этих работах рассмотрены следующие вопросы: растворение и потребление кислорода, влияние температуры, интенсивности аэрации и глубины слоя жидкости, состав и свойства активного ила, его микробный и немикробный состав, влияние предварительной механической очистки воды и многие другие. В течение десятков лет в нашей стране применялись методы К. Н. Королькова для расчета аэротенков-вытеснителей и Н. А. Базякиной — аэротенков-смесителей. Е. Ф. Константинова впервые показала необходимость учета возраста ила при оценке состояния аэрационной системы.

Как уже отмечалось, система аэротенка с регенератором (за рубежом для этой системы используется также термин контактная стабилизация) имеет преимущества перед аэротенком без регенератора. При сравнении этих двух систем следует исходить из равенства их объемов и равенства расхода воды, расхода и концентрации возвратного активного ила. В системе с регенератором общая масса ила больше, возраст ила меньше, что при благоприятных условиях обеспечивает развитие нитрификации при практически той же или несколько меньшей БПК воды. Удельная скорость снижения БПК при большей концентрации ила несколько ниже за счет ингибирования и потери ранее образовавшихся систем энзимов, но окис-

* Труды совещания по очистке сточных вод, 1924, вып. 6

лительная мощность единицы объема аэротенка с регенератором значительно выше, чем аэротенка без регенератора.

Для преодоления трудностей в связи с поступлением удвоенного количества сточных вод станция Лафайет (штат Индиана) была перестроена на систему с регенераторами*.

Другими исследователями (Гнизер, 1978)** установлено, что система аэротенков с регенераторами наиболее эффективна при относительно высоких нагрузках на ил порядка 0,8 кг БПК₅/сут на 1 кг сухого вещества ила. Применение регенератора при прочих равных условиях позволяет сократить объем системы на 30%. При малых расходах воды и высокой степени неравномерности стока вместо регенераторов некоторые авторы (Дако, 1972)*** рекомендуют применять ступенчатую аэрацию или аэротенки-смесители.

Если есть возможностьпускать воду рассредоточенно, то в процессе эксплуатации можно варьировать схему аэротенка от смесителя до вытеснителя, или обеспечить контактную стабилизацию. Если необходим большой возраст ила, то регенератор вводят обязательно, а если по условиям эксплуатации целесообразно увеличить время пребывания воды, то создается режим вытеснителя. При резких колебаниях состава сточных вод, а также при поступлении токсичных примесей рекомендуется применять режим полного смешения.

В аэротенке любой конструкции (при достаточном его объеме) можно достичь любую требуемую степень очистки по БПК. Степень очистки по ХПК зависит от вида органических примесей. Для городских сточных вод зависимость между исходной и конечной ХПК приближенно может быть выражена уравнением

$$\text{ХПК}_{\text{кон}} = a \text{ХПК}_{\text{исх}} + b,$$

где a и b — константы.

Для сточных вод г. Праги, по данным Худобы (1971), $a = 0,12—0,15$ и $b = 0—10$ мг/л.

Качество очистки воды в известной степени определяется уровнем эксплуатации и технологического контроля работы сооружений. Качество очищенных вод может быть постоянным в течение суток независимо от концентрации загрязнений и расхода поступающей воды, что достигается поддержанием постоянного возраста ила (по теории Грау—Докейнос), а постоянство возраста ила можно обеспечить чисто гидравлическим путем, удаляя из системы постоянное количество избыточного ила. Колебания концентрации загрязнений исходных сточных вод в этом случае компенсируются повышением прироста ила, соответственным повышением его концентрации при сохранении постоянной нагрузки на ил.

С целью облегчения контроля работы аэротенков, обеспечения более высокого уровня управления режимом эксплуатации исполь-

* JWPCF, Vol. 43, 1971, No. 4.

** Wochenbl. Papierfabr., 106, 1978, N 22.

*** JWPCF, Vol. 44, 1972, N 2.

зуется машинная техника. Для определения качества очищенной воды предлагаются уравнения полиномов второй степени, в которых учтено влияние расхода воды, БПК, содержания взвешенных веществ, температуры и т. п. (Лакро и Бладгуд, 1972)*.

Длительная аэрация

Системы длительной аэрации — предшественницы широко применяемых теперь систем аэробной стабилизации ила. У систем длительной аэрации есть альтернативные названия: продолженное аэрирование, аэротенки с полным окислением ила, аэротенки без прироста ила и т. п.

Системы длительной аэрации отличаются от обычных значительно большей продолжительностью пребывания в них обрабатываемой воды и полным возвратом циркулирующего ила в аэротенки. Излишний ил либо изредка удаляется принудительно, либо самопроизвольно выбрасывается очищенной водой. Длительность обработки воды в таких сооружениях составляет 1—3 сут (считая на расход воды). Возраст ила может достигать 30 сут и более, а нагрузка по БПК на ил — менее 0,05 кг/(кг·сут). Сооружения эксплуатируются при концентрации ила 3—5 г/л, следовательно, объемная нагрузка составляет 0,15—0,25 кг БПК₅/(м³·сут).

В аэротенках длительной аэрации по сравнению с обычными значительно ниже прирост ила, ил меньше содержит органического вещества, обычно удовлетворительно обезвоживается, очищенная вода отличается наличием окисленных форм азота. Достоинства систем длительного аэрирования — простота эксплуатации, устойчивость к «шоковым» нагрузкам вследствие большого буферного объема сооружений, легкость управления, возможность широкого использования автоматики в управлении и контроле. К недостаткам относятся обледенение конструкций зимой, большая потребность в энергии.

Для описания процесса длительного аэрирования в основном применяются те же кинетические зависимости, что и для обычных аэротенков, но, кроме того, есть модели, разработанные именно для этих систем.

Может ли быть окисление действительно полным? Этот процесс изучали Обаяши и Годи (1973)**. Как известно, большая часть (но не 100%) органического вещества клетки биологически окисляема. Сомнение вызывало окисление полисахаридов, которые обычно считались биологически инертными. Выяснилось, что углеводы окисляются и могут быть источником углерода для некоторых бактерий, следовательно, полисахариды оболочки клетки могут быть окислены полностью. Но в условиях работы сооружения окисление не достигает своего возможного предела. Практически степень минерализации ила составляет 50% органического вещества.

* JWPCF, Vol. 44, 1972, N 9.

** JWPCF, Vol. 45, 1973, N 7.

Оптимизация аэротенков

Вопросы оптимизации аэротенков разрабатываются уже в течение ряда лет специалистами многих стран мира. Если первые работы касались оптимизации системы «аэротенк—вторичный отстойник», то последние охватывают расчет очистной станции в целом. К работам первой группы можно отнести исследования и предложения Я. А. Карелина и Б. Н. Репина (1975), В. А. Вавилина и В. А. Васильева (1976), Найто, Такамаши, Фан (1969), Скирдова И. В. и Швецова В. Н. (1978), а к работам второй группы — исследования Крейда и Медерита (1978), а также исследования Голик Н. И. (Кишинев, 1979), Кривошеева Г. Г. (1979).

Для решения задачи на оптимизацию очистной станции, т. е. для определения минимальных затрат на строительство и эксплуатацию очистных сооружений, составляют две группы уравнений. Уравнения первой группы описывают кинетику процессов очистки воды и обработки осадков, уравнения второй группы — строительную и эксплуатационную стоимость сооружений. Для решения кинетических уравнений задаются значения всех необходимых констант (их более 20 для очистной станции стандартного набора сооружений). Ответ получается при совместном решении уравнений обеих групп с помощью ЭВМ.

Рассмотрим лишь решение задачи, касающейся аэрационной системы.

В разработке Крейда и Медерита принята кинетическая модель Лоуренса—Маккарти. Составляют уравнения для расчета возраста ила, показателей качества очищенной воды, концентрации биомассы, прироста ила, длительности пребывания воды, рециркуляционного отношения, концентрации возвратного ила, скорости потребления кислорода на С- и N-окисление и т. д.; всего 13 уравнений.

Для вторичного отстойника составляют четыре уравнения: для определения площади поверхности, концентрации ила в смеси, выноса ила, скорости осаднения ила.

Все уравнения написаны относительно величины ХПК и соответственно кинетические константы в этом случае выражаются по величине ХПК.

Уравнение для определения капитальных вложений на строительство аэротенков $C_{\text{кап}}$, долл., записано в виде

$$C_{\text{кап}} = 160V^{0,71},$$

где V — объем аэротенка, галл $\cdot 10^6$.

Эксплуатационная стоимость включает лишь затраты на подачу воздуха. Уравнение для механического аэратора записано как функция установочной мощности аэратора.

Эти уравнения для определения как капитальной, так и эксплуатационной стоимости имеют сугубо эмпирический характер и без соответствующей проверки их нельзя использовать применительно к другим условиям строительства станций очистки в других

странах мира. Кроме того, при применении иных значений кинетических констант решение получается также иным. Следовательно, имея разработанную систему решения оптимального проектирования, необходимо еще изучение ее в иных конкретных условиях.

В работе Г. Г. Кривошеева приведены расчеты сооружений биологической очистки согласно СНиП II-32-72. В число варьируемых параметров входят глубина аэротенка, процент регенерации, концентрация активного ила, концентрация загрязнений в сточной воде на входе и выходе из сооружения, температура воды, стоимость электроэнергии и др.

Полученные в результате расчетов данные облегчают выбор наиболее экономичных сооружений для различных исходных условий работы.

Интенсификация работы аэротенков

Интенсификация работы аэротенков возможна различными путями: повышением концентрации ила в сооружении, выравниванием нагрузки на ил и исключением шоковых перегрузок, созданием оптимальных условий по рН и температуре, созданием определенной гидродинамической структуры в сооружении, улучшенным снабжением кислородом и т. п. В последнее время широкое распространение получила интенсификация химическими и биохимическими способами: применением активированного угля, созданием систем с прикрепленными ферментами и др.

Рассмотрим наиболее эффективные пути интенсификации работы аэротенков.

Колонные (или башенные) аэротенки. В Англии (г. Тилбери) сооружается очень глубокая установка для очистки смеси бытовых и промышленных сточных вод с повышенным солесодержанием. Глубина установки 130 м, диаметр внешней шахты 2 м и внутренней трубы 1,2 м. Вода и воздух подаются сверху во внутреннюю трубу (воздух закачивается насосами), затем вода поднимается наверх в пространство между стенками шахты и трубы и отводится из сооружения. Материал трубы — стеклопластик, устойчивый к действию солей (журнал «Pollut. Monitor», 1977).

Во Франции установки подобного типа называют вертикальными колодцами (Вигрэ, 1978)*. Конструкция колодца аналогична шахте, сконструированной в Англии. Глубина колодца 50—150 м, диаметр от одного до нескольких метров, скорость нисходящего потока воды в трубе 1—2 м/с. Вверху кольцевого ствола расположен небольшой дегазационный бассейн для удаления растворенного воздуха. Воздух вводится в трубу на уровне $\frac{1}{3}$ глубины от поверхности земли и еще часть — в верхнюю зону восходящего потока.

Как показали исследования, при больших нагрузках на сооружение достигается очистка при меньшем приросте ила. В этих

* Une techn. nouvelle. Techn. mod., 1978, N 1.

колодцах возможна очистка воды без предварительного первичного отстаивания. Они пригодны для обработки производственных и бытовых сточных вод.

В Японии создана система «Кубота» для очистки воды высокой степени загрязненности (Тадао, Тадааки, 1978)*. Сооружение представляет собой U-образный колодец глубиной 30—100 м, состоящий из двух труб, сообщающихся в нижней и верхней частях. Вода и воздух подаются в трубу с нисходящим потоком. В системе возможна многократная циркуляция воды. Длительность очистки 1,25—2 ч БПК₅, равная 1500—1800 мг/л, снижается до 18—40 мг/л, а ХПК — до 100 мг/л. Скорость потребления кислорода составляет 1,5—3 г/(л·ч), что значительно превышает скорость использования кислорода в обычных аэротенках. Избыточный ил сушат при температуре 150°C, тепло отходящих газов используется для подогрева воды, поступающей на очистку.

Выполнено исследование массопередачи кислорода в колонных аэротенках диаметром 76 мм; 1,8 м и 7,6 м и глубиной 21 м (Мельбурн, 1978)**. Установлена взаимосвязь между общим коэффициентом массопередачи K_{La} и расходом вводимого воздуха: $K_{La} = A (Q/S)^x h^{-y}$, где A , x , y — коэффициенты, изменяющиеся в зависимости от диаметра колонны; S — площадь поперечного сечения колонны. Система ввода воздуха не влияет на величину K_{La} . Колонные аэротенки могут быть рассчитаны как аэротенки-смесители. Повышенная растворимость кислорода и азота в глубоких колоннах обеспечивает возможность устройства флотационного илоотделения. Эти аэротенки характеризуются более высокими технико-экономическими показателями, чем обычные аэрационные системы.

В ФРГ проведены эксперименты на промышленной установке колонного аэротенка (Мюллер и др., 1978)***. Высота колонны 22 м, диаметр 5 м. В верхней части колонны смонтирован отстойник диаметром 11 м. Сооружение работает при дозе ила 6 г/л и времени пребывания 7—12 ч. Концентрация растворенного кислорода составляла 1—2 мг/л. Сточные воды имели сложный состав (красители, химическое волокно, пластмассы, отходы фармацевтического производства). При объемной нагрузке 1—6 кг БПК₅/(м³·сут) обеспечивалась степень очистки по БПК₅ 95—99%, по ХПК 76—89%. Прирост ила составил 0,3—0,55 кг сухого вещества на 1 кг снятой БПК₅. Индекс ила изменялся от 50 до 150 мл/г. Использование кислорода воздуха при пневмоаэраторах и глубине аэротенка 20 м достигало около 50%. Энергозатраты составили 1 кВт·ч на 3 кг О₂ при глубине колонны 20—30 м (эта глубина считается оптимальной с точки зрения энергозатрат). Вследствие флотационного эффекта при перепаде гидростатического давления образуется

* РЖХ, 1978, N 22, И561.

** AJChE Journal, 24, 1978, N 1.

*** Chem—Techn. BRD, 7, 1978, N 6.

пена, которая удаляется струей очищенной воды с расходом $0,1—0,2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Большая очистная станция с использованием аэротенков глубиной 26 м построена фирмой «Байер» в ФРГ (Диштервег и др., 1978)*. Промышленные стоки с расходом $90 \text{ тыс. м}^3/\text{сут}$ и $\text{БПК}_5 = 95 \text{ т}/\text{сут}$ поступают в четыре колонных аэротенка объемом каждый $13\,000 \text{ м}^3$. Длительность обработки воды $14,5 \text{ ч}$ при объемной нагрузке $1,8 \text{ кг БПК}_5/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$ и нагрузке на 1 кг ила $0,32 \text{ кг БПК}_5/\text{сут}$. Каждый аэротенк имеет кольцевой отстойник с нагрузкой по воде $1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и временем пребывания воды 7 ч . После отстаивания вода смешивается с механически очищенными бытовыми стоками ($70 \text{ тыс. м}^3/\text{сут}$) и доочищается в обычных аэротенках.

В Англии опытная установка колонного аэротенка работала в течение 6 мес (1978). Глубина колонны 61 м , диаметр 400 мм . Концентрация ила поддерживалась на уровне 5 г/л , гидравлическая нагрузка составляла $1 \text{ м}^3/\text{г}$, БПК_5 исходной воды — 380 мг/л . Степень очистки по БПК_5 и по взвешенным веществам достигала $95—97\%$. Прирост ила был равен $0,8 \text{ кг}$ на 1 кг снятой БПК_5 , иловой индекс изменялся от 30 до 50 мл/г .

Заслуживает внимания опытный колонный аэротенк, описанный Брауэром и Сакером (1979). Высота резервуара $1,2 \text{ м}$, диаметр $0,3 \text{ м}$. Воздух подается в нижнюю часть цилиндра под систему круглых пластин, диаметр которых равен диаметру колонны. Каждая пластина имеет 79 отверстий диаметром 12 мм . Пластины, расположенные одна от другой на расстоянии 42 мм , закреплены на вертикальных стержнях. Вся система непрерывно и интенсивно встряхивается. Начальная БПК_5 , равная 850 мг/л , после очистки в течение 17 мин снижалась до 30 мг/л , в традиционных аэротенках аналогичный эффект достигается за 12 ч .

Колонные аэротенки, по оценке Джексона (1978)**, Вигрэ и Кэйл (1979)***, обладают следующими преимуществами: они занимают небольшую площадь, работают при меньшем расходе воздуха, оснащены несложным механическим оборудованием. При одновременном использовании флотационного эффекта энергоемкость сооружений значительно снижается. В связи с высоким парциальным давлением кислорода в нижней части колонны целесообразно применение чистого кислорода. Джексон запатентовал конструкцию колонного аэротенка, в которой воздух вводится в донной части сооружения. Высота колонны $12,8 \text{ м}$. В верхней части колонны расположен фракционный илоотделитель.

Как видно из изложенного, аэротенки колонного типа в перспективе могут получить широкое распространение. По мнению указанных авторов, эти биореакторы обладают высокой окислительной мощностью, пригодны для очистки концентрированных стоков, от-

* Industrieabroässer, 1978, Juni.

** AJChE Journal, 24, 1978, N 1.

*** Une techn. nouvelle. Pap. carton et cellul., 1928, 28, N 6.

личаются меньшими энергозатратами, чем обычные аэротенки. Существенно, что для устройства колонных аэротенков требуются незначительные площади, что является серьезным аргументом в пользу такой конструкции. Необходимы детальные исследования кинетики процесса, массопередачи кислорода и накопление данных практической работы.

Аэротенки с повышенным давлением воздуха. Принцип повышения растворимости газов в жидкости использован в аэротенках, работающих под давлением. О. О. Хлопенков (1978)* предложил конструкцию аэротенка, состоящую из напорных камер и деаэраторов. В деаэраторе происходит выделение кислорода, непрореагировавшего со сточной водой, а затем в напорной камере реакции — его интенсивное поглощение. Концентрация кислорода может быть доведена до 10—20 мг/л, что обеспечивает возможность работы аэротенка с повышенными концентрациями ила и, следовательно, увеличение окислительной мощности аэротенка.

Комбинированные системы. Двухступенчатая, а иногда трех- и многоступенчатая очистка — надежный путь повышения окислительной способности системы. Ступенчатую очистку наиболее целесообразно применять при обработке высококонцентрированных стоков или стоков, содержащих примеси разной степени биоокисления, а также при необходимости удаления из воды азота. Существует много схем ступенчатой очистки. В качестве первой ступени могут быть использованы как аэробные, так и анаэробные биоокислители, а в качестве второй ступени чаще применяют аэробные или факультативно-анаэробные системы.

При необходимости получить нитрифицированный сток устраивают аэротенки с высоким возрастом ила, при этом иногда целесообразно проводить С- и N-окисление в разных, последовательно работающих аэротенках. Каждый аэротенк имеет самостоятельный отстойник, что обеспечивает создание адаптированного ила на каждый вид окисления.

В двухступенчатой системе аэротенков возможна очистка без первичного отстаивания, что облегчает эксплуатацию станции, при этом грубые примеси необходимо удалять или измельчать.

Аэротенки, работающие на чистом кислороде, изучены достаточно полно. Интерес к этим сооружениям, получившим название окситенков, очень неодинаков, имеет явно выраженный «волнообразный» характер.

Идею об использовании кислорода взамен воздуха впервые высказал Пирни в 1946 г., а первые исследования биологической очистки с применением кислорода выполнил Окан в 1948 г. Окан считал, что применение кислорода позволяет уменьшить объем аэротенков на 75%; это естественно привлекло к окситенкам очень большое внимание. Сразу заметим, что предсказание Окана оказалось ошибочным.

* «Энергетическое строительство», 1978, № 2.

Применение чистого кислорода для обработки городских стоков исследовали Бэлл и Гуменик (1972)*. Они показали, что заметной разницы в скоростях снижения БПК в расчете на единицу массы ила в окситенках и аэротенках обычного типа не имеется. Есть разница в объемной окислительной мощности, которая в окситенке выше за счет более высокой в нем средней концентрации ила по беззольному веществу. Отсутствует также разница в приросте ила в аэротенках и окситенках. Стоимость станции с окситенками при малых расходах воды выше, чем с аэротенками на ту же производительность, а при расходах выше 40 тыс. м³/сут стоимость станций, оборудованных окситенками и аэротенками, практически одинакова.

Исследования Пуна и Вонга (1972)** не подтвердили выводов Бэлла. Этими авторами также экспериментально доказано, что в окситенках при повышенных концентрациях биомассы возрастают скорость удаления субстрата и скорость эндогенной респирации, в результате чего могут быть уменьшены размеры сооружений станции и количество удаляемого ила. Оптимальная нагрузка на окситенк составляла 2—3 г БПК₅/сут на 1 г ила при концентрации ила до 10 г/л (по беззольному веществу). Окситенки с меньшей концентрацией ила и с нагрузкой на ил менее 1 г БПК₅/сут на 1 г беззольного вещества ила применять нецелесообразно.

Ряд работ по применению чистого кислорода опубликовал Калинске (1971)***. Он показал, что при концентрации кислорода 0,5—35 мг/л скорость его потребления диспергированными клетками не изменяется. На работу биологической системы большое влияние оказывает перемешивание, существенно улучшающее транспорт питательных веществ к клетке. Таким образом, Калинске подтверждает выводы Бэлла и отрицает выводы Пуна и Вонга. В своих последующих работах Калинске (1978)**** еще раз указывает на то, что при концентрации растворенного кислорода более 2 мг/л применение чистого кислорода не вызывает увеличения скорости окисления, а капитальные и эксплуатационные затраты на очистку возрастают.

Экономическую нецелесообразность применения чистого кислорода подтвердил Пфеннингер (1978). Исследования были проведены со сточными водами химического производства. БПК₅ исходной воды составляла 950—1250 мг/л, рН = 1—2, содержание меди — до 5 мг/л, хрома — 3 мг/л и цинка — 3—4 мг/л. Перед биологической очисткой стоки нейтрализовались известью, затем отстаивались после добавления полимерного коагулянта. Аэротенки и окситенки работали при одинаковой нагрузке на ил 0,5 кг/(кг · сут), но разной нагрузке на объем. Для окситенка нагрузка на единицу объема была вдвое выше, чем для аэротенка. Эффект очистки в окси-

* IWPCF, Vol. 44, 1972, N 1.

** IWPCF, Vol. 44, 1972, N 2.

*** JWPCF, Vol. 43, 1971, N 1.

**** Wasser, Luft und Betr., 22, 1978, N 3.

тенках составил 74—87%, а в аэротенках — 92—94%. Применение кислорода в данном случае не дало положительного эффекта.

По мнению Ханга (1978)*, применение кислорода может быть экономически оправданным при очистке высококонцентрированных сточных вод.

В СССР обстоятельные исследования применения кислорода выполнены во ВНИИ ВОДГЕО. Высказано мнение, что устройство окситенков оправдано при очистке ряда промышленных стоков и прежде всего таких производств, в технологии которых используется кислород, в связи с чем отпадает необходимость в устройстве отдельной установки для получения кислорода только для очистки стоков. Установлено, что удельная скорость снижения БПК₅ тем ниже, чем выше концентрация ила. Однако окислительная мощность окситенка выше, чем аэротенка, так как окситенки работают при значительно более высоких дозах ила. Действие высокой дозы «перекрывает» влияние снижения удельной скорости окисления.

Несмотря на скептическое в целом отношение к применению чистого кислорода с точки зрения преимуществ в кинетике, использование окситенков неуклонно растет. Известно, что в США к 1978 г. построено около 150 установок с окситенками, некоторые из них предназначены для очистки больших количеств воды. Так в Детройте будет очищаться 1135 тыс. м³/сут, в Виандоте — 378 тыс. м³/сут, в Луисвилле — 397 тыс. м³/сут, в Денвере — 873 тыс. м³/сут. Предполагается, что при большой объемной нагрузке и, следовательно, меньшем объеме сооружений, будут обеспечены меньший прирост ила и улучшенные седиментационные его свойства.

Действующие установки в США обследованы специалистами ЕРА — национального американского комитета по охране окружающей среды (1978). По семи объектам получены следующие данные: при объемной нагрузке 2,24—3,6 БПК₅ кг/(м³·сут), концентрации ила 3,5—7 г/л, концентрации растворенного кислорода 8—12 мг/л достигнута очистка по БПК₅ до 90—95%, по ХПК — 80—85% при продолжительности очистки 1,4—2,8 ч. Концентрация возвратного ила составила 15—30 г/л, а отстаивание смеси прошло удовлетворительно при гидравлической нагрузке 2,7 м³/(м²·ч). На этих объектах осадки обрабатывались методом аэробной стабилизации в течение 7—15 сут. Вакуум-фильтрация стабилизированного осадка оказалась невозможной. ЕРА рекомендует широкое внедрение окситенков.

Разработано несколько конструкций окситенков (Юнокс, Марекс, Линдокс и др.) в виде как закрытых, так и открытых сооружений. Доказано, что в открытых резервуарах, строительство и эксплуатация которых значительно легче, эффективность использования кислорода не ниже, чем в закрытых. В открытых окситенках подача кислорода пневматическая, при этом над аэратором размещается высокоскоростная мешалка, обеспечивающая полу-

* Water and Sewage Works, 125, 1978, N 6.

чение мельчайших пузырьков газа. В закрытых окситенках широко используют две конструкции мешалок — с импеллерами в середине и на поверхности потока. Обе конструкции — трехсекционные с отдельно расположенным отстойником (рис. 38).

Конструкция окситенка ВНИИ ВОДГЕО представляет собой совмещенный аэротенк-отстойник. Этот окситенк при несомненных его достоинствах, на наш взгляд, имеет недостаток, являющийся следствием совмещения двух сооружений в единое целое. В зоне окситенка имеется постоянная пульсация давления газовой фазы,

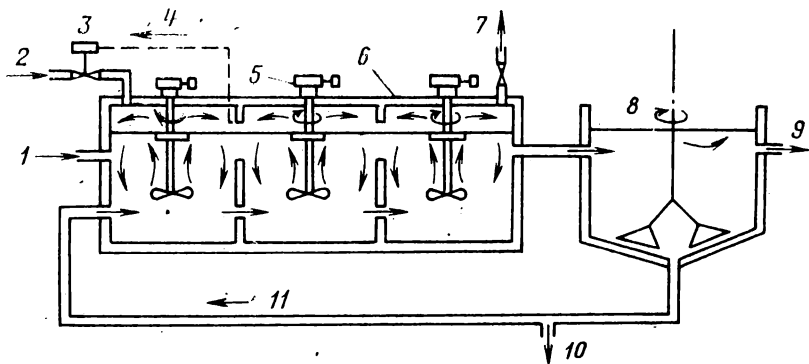


Рис. 38. Конструкция трехсекционного окситенка с погружной мешалкой

1 — подача сточной воды; 2 — подача кислорода; 3 — регулирующий клапан; 4 — сигнал давления; 5 — мешалки; 6 — перекрытие; 7 — выпуск кислорода; 8 — отстойник; 9 — очищенная вода; 10 — избыточный ил; 11 — возвратный ил

что создает ответную пульсацию уровня воды в отстойнике и связанные с этим сложности удержания ила на требуемом уровне, особенно при высоких концентрациях ила.

В США запатентована схема очистки сточных вод с применением кислорода. В этой системе в течение 30 мин вода находится в контакте с концентрированным илом с дозой 10—16 г/л при слабом перемешивании, затем происходит отделение ила и регенерация его при насыщении чистым (техническим) кислородом в течение 1 ч. Регенерация осуществляется также при перемешивании, обеспечивающем должный массообмен. Есть основание полагать, что эта система окажется экономически выгодной, но степень очистки воды не будет слишком высокой.

В Японии (1978) наряду с применением окситенков фирмы «Юнион Карбайд», разработаны открытые окситенки. Кислород подается в иловую смесь через Н-образный трубчатый диффузор.

Таким образом, можно считать, что в ряде конкретных случаев применение чистого (технического) кислорода экономически целесообразно. Использование окситенков требует более высокого, чем обычно, уровня эксплуатации и автоматизации работы сооружений.

К физико-химическим и биохимическим методам интенсификации работы аэротенков можно отнести многие изученные способы, воздействия на ил.

Перекись водорода взамен кислорода воздуха. Коль, Окс и Фаннел (1974)* исследовали использование H_2O_2 в качестве источника кислорода. Исследование проводилось в технологическом аспекте и не коснулось биохимических основ процесса. Однако и технологические результаты позволяют признать, что перекись водорода играет роль не только источника кислорода. Установлено, что снижение БПК, ХПК и ООУ при применении H_2O_2 и воздуха одинаково, но очищенная вода в первом случае была более мутной. Ил при очистке с перекисью был плотнее, а индекс его меньше. При дозе H_2O_2 выше 400 мг/л подавляется нитрификация. Требуемое количество перекиси на единицу БПК в 2—4 раза больше этой БПК. При применении H_2O_2 предотвращается денитрификация во вторичных отстойниках.

Применение перекиси водорода — дорогой, но удобный способ создания требуемой концентрации кислорода, особенно пригодный для разового использования, например при перегрузках сооружений, при необходимости предотвратить нитрификацию и денитрификацию. Следует только иметь в виду, что перекись водорода в концентрированном состоянии — взрывоопасный продукт, в связи с чем доставка его сопряжена с техническими трудностями.

Ферменты. Попытка использовать ферменты для интенсификации процесса биоокисления предпринимались неоднократно и обычно заканчивались отрицательными результатами (Джонсон Сандра, 1978). Однако не исключаются способы очистки с помощью экзоферментов без активного ила. В этом случае ферменты катализируют превращения веществ как в химической реакции. Применение этого способа ограничено многими условиями, в частности, строгим постоянством состава обрабатываемой воды, обязательным отсутствием взвеси и т. п.

Вариант использования ферментов разработали Хофман и Пелони (1978)**. Для разложения трудноокисляемой целлюлозы они культивировали микроорганизмы, имеющие в составе ферментов амилазу и протеазу, способные расщеплять целлюлозу. Выращенные клетки затем разрушаются ультразвуком, в результате чего образуется концентрат, содержащий свободные ферменты. Этот концентрат подают в первую ступень аэротенка, куда поступает и исходная сточная вода. Трудноокисляемые вещества разрушаются, затем смесь перетекает во вторую ступень с активным илом, где заканчивается обычная очистка. Первую и вторую ступень можно поменять местами. Отмечено, что эффект можно повысить, если концентрат со свободными ферментами и сточную воду пропускать через колонку с наполнителем.

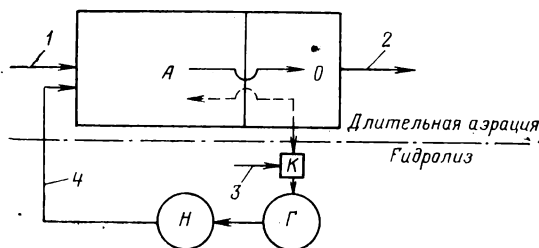
* JWPCF, 1974, 46, N 11.

** BBC AG Brown, Boveri und Cie, Baden, к. С 02 с., 1/02, № 594565,

Способ иммобилизации (закрепления) ферментов на носителе и очистку с помощью биологических мембран разработали М. Н. Ротмистров, П. И. Гвоздяк, С. С. Ставская в Институте коллоидной химии и химии воды АН УССР (1978). Иммобилизация ферментов осуществляется с помощью электрического поля на разных носителях, что, по мнению авторов предложения, наиболее близко к закреплению и организации работы ферментов в клетке. При отключении поля ферменты вымываются из наполнителя потоком воды, но не теряют полезных свойств и могут быть иммобилизованы повторно. На одном и том же носителе можно закреплять поочередно разные ферменты. Способ очистки с помощью иммобилизованных ферментов

Рис. 39. Схема химико-биологической очистки в аэротенках длительной аэрации с предварительным гидролизом активного ила

А — аэротенк; О — отстойник; К — резервуар для подкисления; Г — гидролизатор (автоклав); Н — нейтрализатор; 1 — исходная сточная вода; 2 — очищенная вода; 3 — кислота; 4 — гидролизат ила



при постоянном действии электронапряжения находится в стадии технологической разработки. Этот способ может оказаться особенно целесообразным при локальной очистке токсичных для микроорганизмов стоков. Условиями работы системы будут, по-видимому, полное удаление взвеси из стока, наличие в стоке одного или нескольких общих по строению веществ. Экспериментально определено, что дезаминирование 1%-ного раствора гексаметилендиамина с помощью закрепленных дезаминаз, выделенных из штамма споровых бактерий *Bac. subtilis* 21, происходит в течение 5 мин.

Химико-биологическая система. При разрушении органического вещества осадков сточных вод наиболее сложной и длительной часто оказывается стадия гидролиза, которая и контролирует весь процесс.

Предложена химико-биологическая система очистки сточных вод, которая включает сооружение, где происходит гидролиз ила из вторичных отстойников в кислой среде (Годи и др., 1971)* (рис. 39). В схему очистки включен автоклав, в котором процесс происходит при температуре 121°С и избыточном давлении 15 psi (1,05 кгс/м²) в течение 5 ч. Затем гидролизат нейтрализуется и передается в аэротенк, где очистка заканчивается. После автоклавирования практически весь ил переходит в раствор. Примерно 50—60% ХПК гидролизата составляют растворенные вещества, 8—15% — углеводы. Образуется небольшое количество осадка,

* JWPCF, Vol. 43, 1971, N 1.

видимо, минерального состава (ХПК не имеет). Система химико-биологической очистки предложена для станции с полной минерализацией ила.

К этой же категории способов интенсификации можно отнести адсорбционно-биологическую очистку с добавкой в аэротенки активного угля (АУ). Этот способ очистки в промышленном масштабе использует крупнейшая станция биологической очистки сточных вод химического комбината компании «Дюпон» в США (Девис, 1977)*. АУ вводится непосредственно в аэротенк. Об успешных результатах использования АУ сообщили Рипцо Джойс, (1976)**, Айс и Джонсон (1977),*** Девелл и др. (1977)**** и многие другие исследователи. Большой интерес представил доклад фирмы «Лурги» в ФРГ (1977) на совместном советско-немецком симпозиуме (Москва, 1977)•. Добавка АУ снижает ингибирующее действие ряда химических веществ. В процессе аэрации одновременно с очисткой воды происходит также регенерация АУ.

Успешное применение активного угля в аэротенках описано Бэттенсом (1979). Уголь в количестве 100—500 мг/л добавляли при очистке сточных вод производства ковров. Достигнута высокая степень очистки — по БПК₅ на 90,2%. Очищенные воды не требуют доочистки и могут быть сброшены в водоем или использованы в технологическом цикле. Отмечены снижение пенообразования и более высокая степень удаления азота.

В СССР исследования проведены С. А. Рыбаковым (1979)***** на действующих очистных сооружениях химического комбината, производящего различные химические полупродукты и витамины. Установлено, что применение АУ способствует значительному повышению степени очистки воды и позволяет сократить объем аэротенков. Кроме того, выявлена возможность повторного использования отработавшего в основном технологическом процессе АУ (ОАУ). На данном этапе ОАУ пока представляет собой бесполезный отход производства, требующий к тому же значительные площади для складирования. При концентрации ОАУ 90 мг/л, что соответствует 60 мг/л чистого угля, эффект очистки по БПК₅ возрос на 30%, скорость снижения БПК₅ увеличилась с 16,9 до 26,8 мг/л беззольного вещества ила в 1 ч. Метод использования ОАУ рекомендован для широкого внедрения на предприятиях химико-фармацевтической промышленности.

Стероиды. Стероидные соединения оказывают разнообразное воздействие на микроорганизмы. Выявлено, что многие экзогенные стероиды поглощаются культурой микроорганизмов и функционируют затем в клетке как структурные элементы и как гормонально-активные вещества (Ахрем, Титов, 1970). Определены три ос-

* «Химико-фармацевтический журнал», 1979, N 2.

** Chem. Eng., Vol. 84, 1977, N 8.

*** Oil and Gas I, Vol. 7, 1976, N 22.

**** Water and Sewage Works, Vol. 123, 1977, N 11.

***** JWPCF, Vol. 49, 1977, N 3.

новых типа воздействия стероидов: они могут быть фактором роста, могут оказывать стимулирующее или угнетающее влияние на обменные процессы в клетке и могут служить защитой микроорганизмов от действия токсичных веществ. Стероиды сами могут выступать в роли токсичных для клетки веществ, поэтому их трансформация внутри клетки, приводящая к образованию нетоксичных веществ, — один из видов защиты микроорганизма. Характер и степень действия стероида определяются структурой стероидного вещества, культурой ила, условиями проведения опыта.

Применительно к сточным водам экспериментально изучено влияние четырех стероидов — гормонально-активных веществ: метилтестостерона, тестостеронпропионата, прогестерона и прегнина, выпуск которых широко освоен в промышленном масштабе (Яковлев, Карюхина, Шангина, 1975). Опыты проводились в склянках БПК, моделях аэротенков и минерализаторов активного ила. Эксперименты, проводившиеся в течение почти двух лет, позволили установить, что все четыре вещества проявляли активное действие и как стимуляторы, и как ингибиторы процесса в зависимости от концентрации гормона. Стимулирующее действие стероидов на аэробные процессы отмечалось до концентрации не более 10 мг/л, начиная с минимально исследованной 0,2 мг/л. Примерно до 20 мг/л действие не проявляется, а сверх этого предела отмечено явное угнетение процессов. Граница раздела стимулятор — ингибитор для каждого вещества индивидуальна и не остается постоянной при изменении условий проведения опыта. Основное действие стероидов заключается в вовлечении в процесс окисления трудноокисляемых компонентов. Степень очистки сточных вод по ХПК при добавке стероидов может быть повышена на 30—40%; одновременно увеличивается и скорость окисления, но не намного — в среднем на 10—20%. Очень заметное действие оказывают стероидные вещества на окисление активного ила в процессе его аэробной минерализации. Здесь скорость процесса возросла почти в 2—3 раза по сравнению с контрольной.

Опыты со стероидами на сточных водах ранее не проводились. Результаты проведенных исследований послужили основанием для дальнейших изысканий в этом направлении как в теоретическом, так и в практическом аспектах.

3. БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРУДЫ

В практике наибольшее распространение получили биологические пруды двух типов: стабилизационные (или неаэрируемые) и аэрируемые (или аэрационные лагуны) (Джонсон Сандра, 1978), которые предназначены как для очистки, так и для доочистки сточных вод.

В стабилизационных прудах создаются анаэробно-аэробные условия, при этом растворенный кислород сохраняется лишь в верхних слоях жидкости. Первичный распад органических веществ про-

исходит в донных анаэробных слоях, окончательная очистка — в верхних аэробных. В аэрируемых прудах, предназначенных для биологической очистки сточных вод, процессы вполне аналогичны тем, которые проходят в аэротенке-смесителе. В аэрируемых и неаэрируемых прудах, предназначенных для доочистки биологически очищенных стоков, при малом количестве органических загрязнений имеют место ярко выраженные процессы фотосинтеза, которые совместно с гетеротрофным окислением определяют конечный результат очистки.

Чаще применяют двух- и многоступенчатые пруды. Комбинации двухступенчатых прудов различны. Обе ступени могут быть неаэрируемыми или аэрируемыми либо аэрируется только первая ступень.

Для проектирования стабилизационных прудов в США разработаны рекомендации, основанные на результатах обследования действующих систем (Кантер, Ингланд, 1970). Рекомендации включают деление всей территории страны на три региона: север, центр и юг. Границы проходят примерно по 42 и 37° северной широты. Результаты обследования и параметры для расчета приведены в табл. 20. Как видим, на параметры стабилизационных прудов существенное влияние оказывают климатические условия. Чем выше среднегодовая температура воздуха, тем выше нагрузка на пруды и тем меньше требуемая длительность обработки воды.

Таблица 20. Параметры для расчета стабилизационных прудов в США

Показатель	Значение параметра для регионов		
	северных	центральных	южных
Число штатов	28	17	15
Нагрузка по БПК ₅ , г/(м ² ·сут)	<u>1,8—4,4</u> (2,9)	<u>1,9—4,9</u> (3,7)	<u>3,3—5,5</u> (4,9)
Норма по числу жителей, чел/га	<u>258—494</u> (306)	<u>258—660</u> (467)	<u>433—740</u> (660)
Длительность пребывания воды, сут	<u>30—180</u> (117)	<u>25—31</u> (82)	<u>20—45</u> (31)

Примечание. В скобках даны средние значения.

Стабилизационные пруды устраивают небольшой глубины — 0,6—1,8 м с запасом от верхней кромки до уровня воды 0,45—0,9 м. Ширина пруда по дну 1,8—2,4 м, откосы с заложением от 2 : 1 до 6 : 1 при среднем значении 3 : 1. При интенсивном просачивании воды в грунт необходима экранизация стенок и днища. Конфигурация прудов может быть разнообразной. Число прудов принимается не менее двух; лучше, если система включает более двух прудов. Впуск воды производится в центр пруда, а в прямоуголь-

ном пруду — на $\frac{1}{3}$ длины, при этом требуется максимально исключить циркуляцию. При пуске в работу необходимо обеспечивать наиболее быстрое наполнение пруда.

В нашей стране первые исследования по очистке сточных вод в прудах проводились с 1912 г. Наиболее широкое распространение пруды получили в 30—40-х гг. Их устраивали сериями по пять-шесть секций, при этом первая по ходу движения воды секция служила отстойником. В последней секции происходило обильное развитие планктона, что позволило разводить рыбу и получить значительный улов с 1 га пруда (до 500 голов). Норма нагрузки на пруд принималась $125\text{—}300 \text{ м}^3/(\text{га} \cdot \text{сут})$, или около $4,5 \text{ кг БПК}_5/(\text{га} \times \text{сут})$. Именно на прудах впервые было обнаружено наличие активного бактериофага (по отношению к возбудителям кишечных заболеваний), что послужило основанием для широкого изучения роли фагов в процессах очистки (Л. Б. Доливо-Добровольский, 1943).

Существующие рекомендации по устройству прудов в конструктивном отношении во многом аналогичны принятым в США.

Расчет прудов в СССР проводился по рекомендациям, составленным И. Д. Родзиллером (1977). Для неаэрируемых прудов принято снижение БПК по уравнению реакции 1-го порядка, если БПК поступающей воды не превышает 300 мг/л . Если БПК выше 300 мг/л , то в формуле принимают $L_0 = 300$, ход реакции от БПК $= 500$ до БПК $= 300 \text{ мг/л}$ принимают по переходному порядку, а свыше 500 мг/л — по нулевому порядку:

$$t = \frac{L_0 - 300}{K_0} + \frac{1}{K_1} \lg \frac{300}{L_t}, \quad (57)$$

где t — продолжительность пребывания воды в пруду, сут; L_0 — начальная БПК, мг/л ; L_t — требуемая БПК очищенной воды, мг/л ; K_0 — скорость реакции в начальной стадии окисления, $\text{мг/л} \cdot \text{сут}$; K_1 — константа скорости реакции в конечной стадии, сут^{-1} .

Константа скорости реакции K_1 индивидуальна для каждого вида сточной воды, и ее значения находят из экспериментальных данных определения БПК в склянках методом разведения. Считая, что ход кривой БПК описывается уравнением

$$L_t = L_0 (1 - 10^{-K_1 t}), \quad (58)$$

принимают значение констант K_1 в уравнениях (57) и (58) одинаковым. Для индивидуальных веществ значение K_1 берут из таблиц, составленных В. Т. Каплиным.

Все вещества, для которых K_1 определены экспериментально, условно разделены на три группы: биологически мягкие, промежуточные и жесткие. К биологически мягким относятся: глюкоза, различные моно- и дисахара, низшие спирты, низшие альдегиды и другие подобные вещества. Для этих веществ $K_1 = 0,61 : 0,13 \text{ сут}^{-1}$. К числу промежуточных веществ относятся некоторые фенолы и ряд СПАВ, для которых $K_1 = 0,125 : 0,026 \text{ сут}^{-1}$. Для биологически жестких веществ (жесткие СПАВ, гидрохинон и др.)

$K_1 \leq 0,022 \text{ сут}^{-1}$. По классификации В. Т. Каплина городские сточные воды должны быть отнесены к промежуточной группе.

Общий объем системы рассчитывают исходя из условия, что активная зона пруда составляет в среднем 50% его объема. По объему определяют площадь пруда, которая может обеспечить поступление необходимого количества кислорода воздуха путем реаэрации. При расчете аэрируемых прудов как в отечественной, так и в зарубежной практике принимают, что гидродинамический режим пруда соответствует режиму полного смешения.

Расчетная формула И. Д. Родзиллера базируется на следующих положениях. В момент времени t количество загрязнений в воде пруда равно $p_t = WL$, где W — объем пруда, а L — БПК_{полн} прудовой воды. В момент $(t + \Delta t)$ количество загрязнений в прудовой воде составит

$$P_{t+\Delta t} = W(L + \Delta L).$$

Изменение количества вещества равно

$$P_{t+\Delta t} - P_t = W\Delta L.$$

Это изменение обусловлено поступлением $qL_{\text{ст}}$ загрязнений $qL_{\text{ст}}\Delta t$ (где q — расход воды; $L_{\text{ст}}$ — БПК_{полн} поступающей воды), появлением продуктов метаболизма $K_s v S \Delta t$ (K_s — константа скорости образования метаболитов; v — удельная БПК_{полн} единицы массы метаболитов; S — концентрация биомассы) выносом загрязнений с очищенной водой $qL_{\text{ст}}\Delta t$ и убылью загрязнений в процессе метаболизма $K_d L W \Delta t$ (K_d — коэффициент неконсервативности, т. е. коэффициент скорости превращения вещества, выраженный по величине скорости потребления кислорода в динамических условиях). В установившемся режиме скорости поступления и оттока вещества равны, поэтому можно написать

$$\frac{dL}{dt} = \frac{q}{W} L_{\text{ст}} - \frac{q}{W} L - K_d L + K_s v S = 0,$$

или

$$\frac{dL}{dt} = \frac{q}{W} L_{\text{ст}} - \left(K_d + \frac{q}{W} \right) L + K_s v S = 0. \quad (59)$$

Величина S не постоянна, но ее изменение настолько незначительно, что для упрощения расчета она может быть принята равной $S_{\text{ср}}$. Тогда $K_s v S_{\text{ср}}$ — БПК_{полн} метаболитов — уже не зависит от t и может быть обозначена как постоянная величина L_m .

Для решения уравнения (57) его переписывают в виде

$$\frac{dL}{\frac{q}{W} L_{\text{ст}} - \left(K_d + \frac{q}{W} \right) L + L_m} = dt. \quad (60)$$

Введем обозначения

$$\frac{q}{W} L_{\text{ст}} + L_m = A \text{ и } K_d + \frac{q}{W} = B.$$

После небольших преобразований* получим

$$\frac{\frac{dL}{\frac{A}{B} - L}}{B} = B dt$$

и в интегральной форме

$$-\ln \left(\frac{A}{B} - L \right) = Bt + \text{const.}$$

Для определения константы интегрирования приравняем $t = 0$. Тогда $L = L_{\text{ст}}$, следовательно,

$$\text{const} = -\ln \left(\frac{A}{B} - L_{\text{ст}} \right).$$

Подставив выражение (60) в (59) и сделав необходимые подстановки и преобразования, получим

$$L = \left\{ \frac{1}{K_{\text{д}} \frac{W}{q} + 1} \left[1 - e^{-\left(K_{\text{д}} + \frac{q}{W} \right) t} \right] + e^{-\left(K_{\text{д}} + \frac{q}{W} \right) t} \right\} L_{\text{ст}} + \\ + \frac{L_{\text{м}}}{K_{\text{д}} + \frac{q}{W}} \left[1 - e^{-\left(K_{\text{д}} + \frac{q}{W} \right) t} \right]. \quad (61)$$

При больших значениях t

$$e^{-\left(K_{\text{д}} + \frac{q}{W} \right) t} \rightarrow 0$$

и тогда уравнение (61) может быть значительно упрощено. Если обозначить

$$\frac{L_{\text{м}}}{K_{\text{д}} + \frac{q}{W}} = L_r \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_{\text{д}} \frac{W}{q} + 1} = \beta,$$

то расчетное уравнение примет вид

$$L = \beta L_{\text{ст}} + L_r. \quad (62)$$

Если пруды устраивают многосекционными, то после первой секции БПК выходящей воды L_1 по уравнению (62) будет равно

$$L_1 = \beta L_{\text{ст}} + L_r,$$

а после второй секции

$$L_2 = \beta L_1 + L_r \quad \text{и т. д.}$$

В общем виде после n -й секции

$$L_n = L_{\text{ст}} \beta^n + \frac{1 - \beta^n}{1 - \beta} L_r. \quad (63)$$

Для практических расчетов L_r можно принимать равной 1—2 мг/л. Однако в период цветения L_r может достигать 10 мг/л и более.

Для вычисления β значение K_d принимается равным (5—7) K_1 (где K_1 берется из таблицы В. Т. Каплина) и учитывается переход от натуральных к десятичным логарифмам:

$$\beta = \frac{1}{1 + 2,3WK_d/q} \quad (64)$$

Число ступеней пруда при их одинаковом объеме определяют из уравнения (63), отбрасывая для простоты расчета второй член:

$$n = \left(\lg \frac{L_n}{L_{ст}} \right) / \lg \beta \quad (65)$$

Если объемы секций пруда разные, то расчет выполняется последовательно для каждой секции, назначая ее объем и определяя качество воды, выходящей из данной секции.

Расход воздуха для пневматической системы аэрации подсчитывают по той же формуле, что и для аэротенков, но учитывают содержание кислорода в воде b_0 , поступающей в данную секцию, и требуемый уровень растворенного кислорода в прудовой воде b . Таким образом, числитель формулы принимает вид

$$z(L_{n-1} - L_n) + b - b_0,$$

где L_{n-1} и L_n — соответственно БПК_{полн} прудовой воды в $(n-1)$ и n -ступени пруда.

Общее количество воздуха определяется как сумма расхода воздуха, требующегося для каждой ступени. При механической системе аэрации необходимое число аэраторов m подсчитывают по формуле

$$m = \frac{[z(L_{n-1} - L_n) + b - b_0]}{K n_1 \cdot n_2 (a - b)} q, \quad (66)$$

где

$$K = 0,57N^2 D_p^{3,5} (H_c + h_{л})^{0,7} b_{л}^{0,2} n_{л}^{0,25};$$

N — частота вращения; D_p — диаметр ротора; H_c — глубина погружения диска ротора под воду; $h_{л}$ — высота лопасти ротора; $b_{л}$ — ширина лопасти; $n_{л}$ — число лопастей.

Методика расчета аэрируемых прудов в США почти идентична методике расчета аэротенков-смесителей, однако в расчете прудов отражена также специфика их работы, отличающая эту систему от аэротенков. Метод расчета излагается по Адамсу (США).

Удаление органических загрязнений принимается по уравнению

$$\frac{S_0 - S_e}{X_v t} = K S_e, \quad (67)$$

где S_0 и S_e — БПК, ХПК, ООУ исходной и очищенной воды, мг/л; X_v — средняя концентрация ила по беззольному веществу, мг/л; t — длительность пребывания воды в пруду, сут; K — коэффициент скорости снижения органических загрязнений, л/(мг · сут).

При фиксированном t скорость процесса возрастает с увеличением S_0 . В условиях равновесия справедливо равенство

$$X_V = \frac{X_{0V} + aS_r}{1 + bt}, \quad (68)$$

где X_{0V} — концентрация взвеси по беззольному веществу в исходной воде, мг/л; $S_r = S_0 - S_e$ — количество удаленных органических загрязнений, мг/л; a — коэффициент синтеза, мг беззольного вещества ила, образующегося при удалении 1 мг органических загрязнений; b — коэффициент эндогенного окисления, мг беззольного вещества разрушенного ила в 1 сут на 1 мг беззольного вещества ила в пруду; t — длительность очистки, сут.

Совместным решением уравнений (67) и (68) определяется S_e — содержание загрязнений в растворе

$$S_e = \frac{1 + bt}{aKt}, \quad (69)$$

или

$$S_e = \frac{1}{aKt} + \frac{b}{aK}. \quad (70)$$

По зависимости $S_e = f(1/t)$ графически определяется значение K . Как видно из уравнения (69), S_e не зависит от S_0 . Это положение справедливо для прудов с фиксированным t , когда при повышении концентрации загрязнений в исходной воде повышается и концентрация ила X_V и соответственно увеличивается K . Из условия, когда S_e приближается к S_0 определяется минимальное время пребывания воды в пруду

$$t_{\min} = \frac{1}{aK - b}. \quad (71)$$

Константа скорости процесса корректируется в зависимости от температуры по уравнению (36). Необходимый уровень энергии для перемешивания в зависимости от концентрации взвеси определяется по рис. 40. Для предупреждения выпадения части взвеси на дно затраты энергии на перемешивание не должны быть меньше $2,76 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/10^6 \text{ м}^3$.

Распад органических веществ на дне (если на дно выпадает взвесь) в факультативных и аэрируемых прудах обуславливает питание верхних слоев. Для этих условий уравнение (67) переносится в виде

$$S_e = \frac{S_0}{1 + KX_V t} F, \quad (72)$$

где F — безразмерный коэффициент, учитывающий появление загрязнений вследствие бентосной активности.

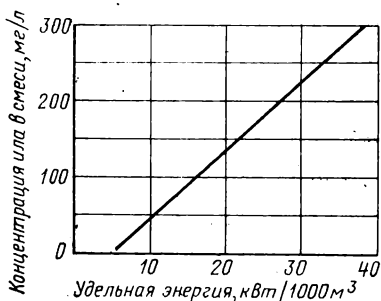


Рис. 40. Зависимость количества энергии, необходимой для поддержания ила во взвешенном состоянии, от концентрации ила

Степень анаэробной активности летом выше, поэтому для зимнего периода $F = 1$, для летнего $F = 1,4$.

Потребление кислорода, аналогично аэротенку-смесителю, описывается по формулам (37), (43).

Разложение донных загрязнений требует кислорода R_r в количестве $F'S_r$, где F' — безразмерный коэффициент потребления O_2 . Для зимних условий $F' = 0,8-1,1$; для летних $F' = 1,2-1,5$.

Сложность расчета прудов заключается в том, что необходимо учитывать температуру прудовой воды T_w , которая определяется на основании теплового баланса:

$$T_w = \frac{T_i + \frac{AK}{Q} T_0}{1 + \frac{AK}{Q}}, \quad (73)$$

где T_i — температура поступающей воды, °C; A — площадь пруда, м²; Q — расход воды, м³/сут; K — коэффициент переноса тепла, м/сут; T_0 — равновесная температура, °C.

Для определения K предложено выражение

$$K = 0,374 + (0,6 \cdot 10^{-4} e^{0,0335T_a} + 0,0003) \left(646 \cdot X^{-0,1} V_w + 1440 \frac{Q_A}{A} \right),$$

где T_a — средняя температура воздуха, °C; X — характеристика размера пруда (V/A), м; V_w — скорость ветра, км/ч; Q_A — расход воздуха через аэратор, м³/мин, равный $Q_A = 44NFV_w$; N — число аэраторов; F — площадь поверхности действия аэратора, м², определяющая вертикальное перемешивание.

Равновесная температура может быть вычислена из формулы

$$T_0 = T_a + \frac{3,28}{k} [0,117H_s + 12,5(\beta - 0,874)] - (0,55 \cdot 10^{-3} e^{0,0335T_a}) \times \\ \times (1 - f_a/100) \left(646X^{-0,1} V_w + 1440 \frac{Q_A}{A} \right), \quad (74)$$

где H_s — солнечная радиация, ккал/(м² · ч); β — безразмерный коэффициент Рафаэля длины волны радиации; f_a — относительная влажность воздуха, %.

Вычислив T_0 , по уравнению (73) подсчитывают T_w . Для достижения наивысшего качества воды ил (прирост) и водоросли следует удалять. Если пруды одноступенчатые, то устраивают вторичный отстойник, а в многоступенчатых роль отстойника выполняет последний факультативный пруд. Прирост ила ΔX определяют по формуле

$$\Delta X = fX_0 + \frac{\Delta X_v}{(1 - 3\lambda)} - X_e, \quad (75)$$

где ΔX — прирост ила по сухому веществу, мг/сут; f — бионеразлагаемая фракция взвеси, в долях единицы; X_0 — содержание взвеси в поступающей воде, мг/л; X_e — вынос ила, мг/л.

При проектировании вторичного отстойника следует соблюдать два основных условия:

- 1) обеспечение необходимой длительности пребывания для эффективного удаления взвеси;
- 2) создание достаточного объема иловой части для накопления ила.

Для вторичных отстойников принимают по возможности самое простое оборудование и в минимальном количестве (ввиду возможности обрастания водорослями), предусматривая минимум устройств для устранения запахов.

Все эти требования не всегда могут быть удовлетворены одновременно. Иногда требуется сократить время отстаивания, чтобы избежать обрастания, но при этом снижается эффективность задержания ила. На основании опыта эксплуатации предложены некоторые практические рекомендации. Так, минимальное время отстаивания принимается 1 сут, поэтому последний пруд может заполняться не полностью, а только на объем, соответствующий этому времени. Если развиваются водоросли, то максимальное время отстаивания не должно превышать 3 сут. Для предотвращения запахов рекомендуется уменьшать глубину пруда до 0,9 м зимой и до 1,8 м летом. Этой глубины достаточно для анаэробного разложения органических веществ и перевода дурнопахнущих сульфидов в неимеющие запаха сульфаты.

Скорость распада осевшего в пруду ила описывается уравнением

$$W_t/W_0 = e^{-D_K t}, \quad (76)$$

где W_0 — и W_t — начальная и конечная концентрации беззольного вещества, мг; D_K — скорость распада, сут⁻¹ (ч⁻¹); t — длительность процесса, сут (ч).

В среднем за год распадается 40—60% накопленного ила. Остаток представляет собой бионеразлагаемую (в условиях пруда) инертную массу.

Так же как и для аэротенка-смесителя, определяют количество элементов питания (азота и фосфора), необходимых для бактериального синтеза.

Для проектирования прудов, аналогично аэротенкам-смесителям, должны быть известны кинетические параметры (k , a , b , a' , b' , θ для коррекции k , θ , для коррекции $k_L a$, N_0), заданы условия проекта (средний и максимальный расходы воды, температура поступающей воды, средняя и экстремальные температуры воздуха, а также относительная влажность воздуха летом и зимой, солнечная радиация, средняя и максимальная БПК₅ поступающей воды, концентрации взвеси, азота и фосфора), определены условия решения задачи (средняя и максимальная БПК₅ выходящей воды, вынос ила).

Расчет выполняется методом подбора, так как для определения длительности очистки нужно знать скорость процесса, которая является функцией температуры. Следовательно, требуется знать

температуру прудовой воды T_w , а для ее подсчета необходима величина t — длительность очистки. В связи с этим либо определяют минимальный объем пруда и соответствующее количество энергии для обеспечения требуемого качества воды, либо определяют минимальное количество энергии и соответствующий ей объем пруда. Окончательный вариант выбирается в результате сравнения капитальных и эксплуатационных затрат.

Рассмотрим пример расчета двухступенчатой системы — аэрируемой 1-й ступени и частично аэрируемой стабилизационной 2-й ступени.

Объем прудов рассчитывается на зимние условия, а требуемое количество кислорода — на летние.

При расчете объема первого пруда вначале задаются произвольным временем пребывания воды t_1 , по этой величине вычисляют объем V_1 и, задавшись глубиной пруда d_1 (порядка 3—4,5 м), находят площадь пруда A_1 . Количество энергии для полного перемешивания принимается из условия 2,76 кВт/10⁶ м³, что в свою очередь определяет необходимое число аэраторов. Если известно число аэраторов, то можно вычислить температуру воды в пруду T_w , по ней скорректировать константу скорости окисления k и определить S_e для зимних условий. Затем аналогично вычисляют S_e для летних условий при максимальной БПК_б поступающей воды.

Для определения требуемого количества кислорода вначале находят концентрацию ила X_v для летних условий, для чего берут S_e для летних условий, затем подсчитывают R_r . Определяют окислительную мощность аэратора N , делением R_r на N находят необходимую мощность на процессы окисления, а разделив последнюю на объем пруда, определяют удельную мощность, которая должна обеспечить перемешивание.

Обычно результаты при использовании принятой мощности (при расчете объема пруда) и вычисленной мощности (при расчете потребности кислорода) не совпадают. Если рассчитанная величина энергии для окисления не обеспечивает должного уровня энергии для перемешивания, то далее принимают величину энергии, равную 2,76 кВт/10⁶ м³ (т. е. обеспечивают перемешивание), а если она больше контрольной нормы хотя бы на 5%, то весь расчет повторяют, изменив длительность обработки воды t_1 . Путем подбора объема пруда добиваются совпадения энергетических затрат на окисление и перемешивание воды.

Для второго пруда расчет производится аналогично, но здесь контрольная норма энергии 0,79 кВт/10⁶ м³, что обеспечивает должный кислородный режим пруда, но оказывается недостаточным для поддержания всего ила во взвешенном состоянии. Часть ила выпадает на дно, поэтому расчеты S_e , R_r , D_k , W_t проводят с учетом величины F .

Избыточный ил определяют на оба пруда и по максимальной исходной БПК. Кроме того, вычисляют также количество осадка, накапливаемого во втором факультативном пруду. В заключение определяют достаточность элементов питания — азота и фосфора.

Вся описанная выше схема расчета соответствует одному циклу подбора объема первого и второго прудов. Очевидно, что, задаваясь всевозрастающим объемом первого пруда, можно получить все меньшую S_e и таким образом обеспечивать снижение объема V_2 второго пруда. Оптимальное решение находят как по сумме объемов двух ступеней системы, так и по сумме требуемой мощности на оба пруда. Минимальные значения объемов прудов и энергии не совпадают, поэтому для окончательного выбора выполняется технико-экономическая оценка вариантов.

Конкретные результаты расчета прудов приведены в табл. 21 для следующих исходных условий: расход воды 94 600 м³/сут; температура поступающей воды T_i летом 37,8, зимой 35° С; экстремальные температуры воздуха летом T_a 26,7, зимой 0° С; средняя скорость ветра V_w летом 10,8, зимой

Таблица 21. Результаты расчета системы прудов

№ цикла расчета	Период года	Пруд I			Пруд II			Система прудов	
		t_1 , сут	S_{e1} , мг/л	энергия, кВт·ч/сут	t_2 , сут	S_{e2} , мг/л	энергия, кВт·ч/сут	$t_{\text{общ}}$, сут	энергия, кВт·ч/сут
1	Лето	1	128	717	23,5	13	2400	24,5	3117
	Зима		150	—		18	—		—
2	Лето	2	71	921	11,5	13	1150	13,5	2071
	Зима		89	—		18	—		—
3	Лето	3	52	1038	7,6	13	760	10,6	1738
	Зима		68	—		18	—		—
4	Лето	4	42	1400	6,1	13	610	10,1	2010
	Зима		58	—		18	—		—
5	Лето	5	37	1750	5,2	13	520	10,2	2270
	Зима		52	—		18	—		—

8,5 км/ч; солнечная радиация H_s летом 30,8, зимой 56 ккал/(м² · ч); средняя относительная влажность воздуха f_a летом 85, зимой 50%; глубина пруда 4,5 м; БПК₅ поступающей воды (в 90% случаев) 450 мг/л; взвеси в воде нет, т. е. $X_0 = 0$. Требуется обеспечить очистку воды до $S_e = 18$ мг/л при максимальной величине 30 мг/л. Допускается вынос взвеси 50 мг/л при зольности 20%.

По результатам эксперимента или по аналогии, найденной в опубликованных работах, выбирают значения кинетических параметров: $k = 0,01$ л/(мг · сут) при 20° С; $a = 0,5$ мг беззольного вещества ила на 1 мг удаленной БПК₅; $b = 0,1$ мг окисленного беззольного вещества ила в сутки на 1 мг беззольного вещества ила; $a' = 0,52$ мг O₂ на 1 мг снятой БПК₅; $b' = 0,14$ мг O₂/сут на 1 мг беззольного вещества ила; θ (для k) = 1,035; θ (для $k_L a$) = 1,028; $F = 1,4$ (летом) и $F = 1$ (зимой); $F' = 1,5$; $N_0 = 1950$ кг O₂/(кВт · ч); $\alpha = 0,8$; $\beta = 0,9$; удельная БПК₅ выносного ила 0,3 мг/мг беззольного вещества.

Из табл. 21 видно, что для окончательного решения следует сравнить приведенные затраты на третий и четвертый варианты расчета и проектировать систему либо меньшего объема (на длительность обработки 10,1 сут) и с большей затратой энергии (2010 кВт·ч/сут), либо немного большего объема (на 10,6 сут), но с меньшей затратой энергии (1738 кВт · ч/сут).

Проектирование описанной системы прудов можно оптимизировать по методу Корманика (1972). Выведено уравнение для определения S_{e1} , которое можно решить методом подбора, а по найденной S_{e1} вычислить затем обычным путем t_1 и t_2 . Интересно, что уравнение для S_{e1} может дать четыре решения, так как оно в четвертой степени. Выбираются решения положительные, между S_0 и S_e .

Для сопоставления методов расчета прудов, применяемых в США и СССР, произведем расчет прудов по рекомендациям СССР для указанных выше условий. Поскольку в расчетные формулы входят величины БПК_{полн}, необходимо пересчитывать заданные величины БПК₅ в БПК_{полн}. Примем, что на очистку поступает вода средней степени окисляемости, относящаяся к промежуточной группе по классификации доступности сточных вод к биологическому окислению. Для такой воды можно принять $k_1 = 0,15$ сут⁻¹, что соответствует $L_5/L_{\text{полн}} = 0,822$. Тогда БПК_{полн} исходной воды будет равна

$450 : 0,822 = 547$ мг/л. Для перевода БПК₅ в БПК_{полн} очищенной воды k_1 можно принять равным $0,1 \text{ сут}^{-1}$, тогда БПК_{полн} очищенной воды должна быть $18 : 0,684 = 26$ мг/л. Пусть первый аэрируемый пруд будет такого же объема, как в расчете по методике США, например $t_1 = 3$ сут, тогда при $k_d = 5k_1 = 0,75 \text{ сут}^{-1}$ получим, что $\beta = 0,162$, а

$$L_1 = 547 \cdot 0,162 + 2 = 91 \text{ мг/л.}$$

Второй пруд (неаэрируемый) следует рассчитать по формуле (57). Следовательно:

$$t_2 = \frac{1}{0,15} \lg \frac{96}{26} = 3,6 \text{ сут.}$$

В целом оба пруда будут иметь объем на 6,6 сут, что меньше, чем по методике США. Следует однако, оговорить, что результаты будут иными, если принять другие значения коэффициента неконсервативности.

Расход кислорода, напротив, оказывается более чем на 30% выше, чем при расчете по методике США, и составляет соответственно 45 и 33 т/сут.

В настоящее время ведутся исследования по интенсификации работы прудов. В частности, одно из направлений — создание очень мелких прудов $h = 0,45$ м при высокой нагрузке на них — 224 кг БПК/(га · сут). Такие пруды работоспособны в условиях жаркого климата. Значительная роль в очистке принадлежит водорослям. Вода из пруда после коагуляции подается на флотатор для удаления водорослей, которые затем высушиваются в тонком слое (Маккарти, 1971).

Большие разработки проводятся по очистке сточных вод в контактных биологических прудах, в которые вводятся протококковые микроводоросли (Я. А. Карелин, Лам Мин Чиет, 1979). Микроводоросли *Chlorella* и *Scenedesmus* обеспечивают высокую очистительную способность прудов, особенно при наличии искусственной аэрации.

4. АЭРОБНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ

Аэробная стабилизация осадков — это выделенная в самостоятельную заключительная стадия процесса длительной аэрации. При аэробной стабилизации происходят процессы развития самых жизнестойких культур бактерий за счет отмирания менее жизнестойких и главным образом за счет расходования внутренних запасов клетки — эндогенной респирации. Обобщающий обзор современных достижений аэробной стабилизации осадков дал Мигнон, по работе которого изложены принципы проектирования аэробных стабилизаторов в США (1979).

Полагают, что аэробная стабилизация обеспечивает низкую БПК₅ иловой воды, образование конечного продукта биологически стабильного и без запаха, степень распада беззольного вещества, равную достигаемой в метантенках, улучшенные характеристики обезвоживаемости осадков, частичное сохранение в осадках полезных для удобрения почвы свойств, легкость эксплуатации, низкую строительную стоимость. Однако не все эти преимущества реализуют-

ся всегда. Так, в ряде наблюдений отмечена неудовлетворительная фильтруемость осадков.

В эксплуатационных условиях изучена мезофильная стабилизация всех видов осадков городских сточных вод отдельно и в различных комбинациях. Температура при мезофильной стабилизации 10—42° С.

Относительно недавно предметом исследований стала термофильная стабилизация (при температуре 42—70° С), которая может быть осуществлена как автотермическая система. Преимуществами аэробной стабилизации в термофильных условиях по сравнению с мезофильной являются увеличение скорости процесса (что обеспечивает снижение объемов сооружений), уменьшение сухого остатка минерализованного осадка, стерильность обработанной массы и гибель семян сорняков, уменьшение потребления кислорода, видимо, из-за гибели нитрифицирующей микрофлоры, улучшение седиментационных характеристик.

Способ термофильно-аэробной обработки запатентован в ГДР (1969). Адаптирование биоценоза ила к термофильным условиям происходит постепенно, через 2°, сначала до 43, а затем до 70° С.

Моллер, Кюмс и Шиффнер* изучили процесс аэробной термофильной стабилизации применительно к осадкам городских сточных вод (1979). Температура 50—60° С устанавливалась главным образом за счет тепла, выделяющегося при реакциях окисления. Диффузионная аэрация оказалась непригодной; необходимый кислородный режим обеспечивался применением только механических аэраторов. Длительность стабилизации составила около 2 сут, что обуславливает большую экономию капитальных затрат. Расход электроэнергии в 2—3 раза выше, чем в мезофильных условиях, в связи с уменьшением растворимости кислорода в воде при повышенных температурах. Однако эффективность массопереноса кислорода увеличивается вследствие уменьшения вязкости жидкости. Общая оценка процесса свидетельствует об экономичности метода, кроме того, удовлетворительные санитарно-химические характеристики минерализованного осадка позволяют непосредственно использовать его в сельском хозяйстве.

Гоулд и Дрневич рассмотрели возможность использования чистого кислорода для термофильной стабилизации осадков (1978). Генерируемое тепло реакции обеспечивает большую часть общей потребности тепла для нагревания осадков. Автотермический термофильный режим, по утверждению авторов исследования, может быть обеспечен только чистым кислородом. При использовании воздуха потери тепла значительно выше. Содержание беззольного вещества уменьшилось до 30—40% при длительности процесса 3—5 сут. Степень минерализации достигала 80% предельно возможной.

* Wasserwirtschaft—Wassertechn., 29, 1979, N 1.

Если термофильная стабилизация — относительно новая технология, то мезофильная — хорошо изученный и широко применяемый в эксплуатации сооружений процесс.

Кинетику распада беззольного вещества обычно описывают уравнением реакции 1-го порядка. Предел распада по беззольному веществу для осадков первичных отстойников принимают равным 50—60%, для активного ила станции с первичными отстойниками — 65—80% и для активного ила контактной стабилизации без первичных отстойников — 65—75%.

Скорость процесса k_d зависит от типа осадка, температуры минерализации, концентрации ила (рис. 41—43) и др., но для фиксированных условий она может приниматься постоянной. Величина k_d имеет разные значения, если степень стабилизации оценивается по разным показателям. Пал Бенедек приводит соответственные значения k_d : при контроле процесса по сухому веществу — 0,057; без-

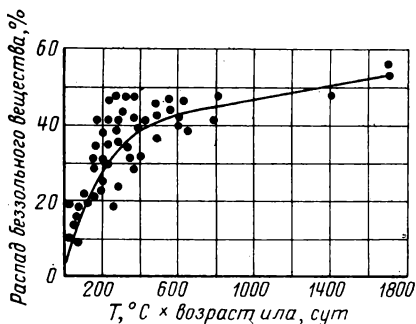


Рис. 41. Распад беззольного вещества осадков в зависимости от произведения возраста ила и температуры (точки получены на основании опубликованных результатов работы эксплуатационных и полупроизводственных установок)

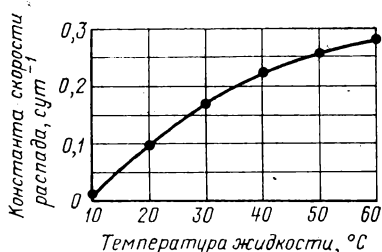


Рис. 42. Зависимость константы k_d от температуры в минерализаторе (кривая построена по опубликованным данным различных авторов)

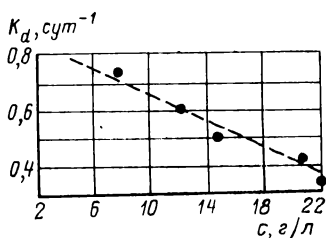


Рис. 43. Влияние концентрации сухого вещества в минерализаторе S на константу K_d при 20° C (стабилизация смеси осадка и ила)

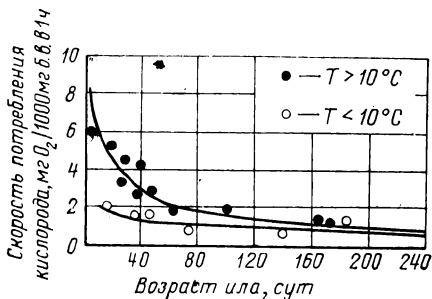
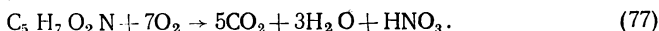


Рис. 44. Влияние возраста ила и температуры жидкости на скорость потребления кислорода в аэробном минерализаторе

зольному веществу — 0,061; ХПК — 0,065; потреблению кислорода — 0,112 и ацетатной активности — 0,156 сут⁻¹.

Потребление кислорода при аэробной стабилизации в мезофильных условиях рассчитывается из величины теоретической ХПК ила состава $C_5H_7O_2N$ и нитрификации аммонийного азота:



Теоретически по реакции удельная потребность в кислороде составляет 1,98 мг O_2 /мг беззольного вещества, на практике 1,74—2,07 (2,2 по нашим наблюдениям). Для расчета мезофильной стабилизации принимают 2 мг O_2 /мг (в ВНР — 1,7), для термофиль-

Таблица 22. Бактерицидный эффект снижения патогенной микрофлоры в смеси ила и осадка

Т, °С	Время, необходимое для гибели микроорганизмов	
	Сальмонелла	Pseudomonas aeruginosa
45	24	24
50	5	2
55	1	2
60	0,5	0,5

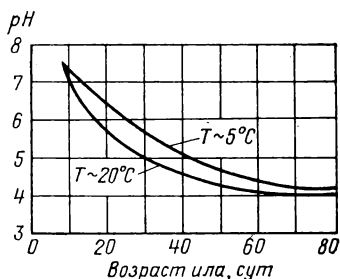


Рис. 45. Влияние возраста ила на величину pH среды для мезофильных температур

ной — 1,4 (ХПК без нитрификации). Скорость потребления кислорода зависит от возраста ила и температуры: чем выше температура и чем меньше возраст ила, тем скорость потребления кислорода выше (рис. 44).

Для повышения эффективности минерализации органического вещества необходимо перемешивание, которое может осуществляться газом, механической мешалкой или их комбинацией.

В процессе аэробной минерализации получается иловая вода с большой мутностью, низкой БПК₅, значительным количеством взвеси (реже — с малым), большим содержанием нитратов, низкой рН. Снижение рН (рис. 45) вызывается увеличением кислотных нитратов и соответственным снижением щелочности. Хотя кислая среда ингибирует нитрификацию, ил адаптируется к этим условиям, если только одновременно не снижены температура и возраст ила. Бактерицидный эффект стабилизации в мезофильных условиях зависит от длительности процесса, а в термофильных — от температуры (табл. 22).

Технологические схемы мезофильной и термофильной стабилизации различны. При мезофильном окислении после минерализатора следует устраивать отстойник-уплотнитель. Минерализатор работает с возвратом ила, вследствие чего увеличивается его возраст, а стабилизированный осадок сбрасывается из системы.

Иловая вода возвращается на повторную обработку. При термофильном окислении сырые осадки уплотняют, после минерализатора уплотнитель не требуется. Установлено, что система может быть автотермической при концентрации исходного осадка не менее 3,5%.

Существует очень много разногласий в отношении параметров, которыми следует контролировать систему. Мало подходящим параметром является зольность осадков прежде всего потому, что зольные элементы в процессе стабилизации также претерпевают изменения (переходят в раствор). Трудно также разделить биоразлагаемую и бионеразлагаемую части органического вещества. В связи с такими осложнениями исследователи считают необходимым применять только прямые методы контроля таких параметров, как скорость потребления кислорода, ферментативная активность ила и т. п. Рюффер (1969) предложил измерять содержание жиров, Кемпа (1969) — отношение CH /зольность. Если вычертить кривую изменения этого параметра во времени, то в момент достижения возможной степени стабилизации на кривой отмечается перелом.

Ю.А. Коган и И. В. Скирдов (1979) в качестве критерия оценки аэробной стабилизации предложили принять удельную окислительную активность бактерий. Ими показано, что скорость окисления компонентов осадка снижается до определенного момента, после чего при дальнейшей аэрации изменяется незначительно. Этот момент соответствует окончанию аэробной стабилизации, когда окислены все экзо- и эндогенные субстраты. Дальнейшая аэрация не приводит к качественному изменению органической части осадка и степени его загнивания, так как в этот период наблюдается лишь лизис бактериальных клеток, т. е. уменьшение биомассы активного ила, а не окисление легкозагнивающих компонентов осадка, характеризующих его стабильность. Соответствие качества стабилизированного осадка санитарным требованиям было подтверждено специальными исследованиями при длительном хранении осадков, взятых на разной стадии стабилизации.

Отмечено также, что динамика снижения сопротивления фильтрации осадка в процессе стабилизации обуславливается биохимическим окислением и соответствует динамике изменения скорости окисления. К моменту окончания процесса окисления экзо- и эндогенных субстратов осадка удельное сопротивление фильтрации осадка имеет минимальное значение. В результате дальнейшей аэрации водоотдающие свойства осадка существенно ухудшаются, следовательно, увеличение длительности стабилизации сверх времени, определяемого биохимическим критерием, нецелесообразно.

Основные критерии для расчета систем аэробной стабилизации, принятые в разных странах, сформулированы различно и тем не менее они достаточно близки по характеру (по смыслу).

В СССР, согласно СНиП II-32-74, аэробная стабилизация рекомендуется для станций производительностью до 50 тыс. м³/сут. Длительность аэрации неуплотненного ила принимается 7—10 сут.

распад беззольного вещества 20—30%, удельный расход воздуха $1 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$. При обработке смеси осадка и ила длительность пребывания увеличивается до 10—12 сут, а расход воздуха — до $1,2—1,5 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$. Глубина распада принимается равной 30—40%. Сооружения должны работать с возвратом ила, длительность отстаивания 1,5—2 ч.

В ВНР параметр скорости распада определяют экспериментальным путем, зависимость скорости распада от температуры принимают по рекомендациям Бенедика или Адамса ($\theta = 1,02 \div 1,07$). Минимально допустимой считается температура 10°C . Предусматривается возврат ила, расход кислорода определяется исходя из удельного потребления, равного 1,7. Схема рекомендуется для станций производительностью до 15 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$ (ориентировочно).

В США для обеспечения распада органического вещества на 40% расчет проводится исходя из нормы 475 градусо-дней, а на 55% — ~ 1700 градусо-дней. Расход кислорода определяется исходя из удельного потребления, равного 2 (на распавшееся беззольное вещество). Минимальная концентрация растворенного кислорода в смеси принимается равной 1 мг/л. Производительность станции не ограничивается.

Рассмотрим пример расчета аэробных минерализаторов для станции производительностью 15,5 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$ при БПК₅ поступающей воды 200 мг/л и концентрации взвешенных веществ также 200 мг/л. Вода бытовая, токсичных примесей не содержит. Станция оборудована первичными отстойниками. Подробно дан расчет по методике США (по Мигнону) и для сравнения приведены результаты расчетов по методикам СССР и ВНР.

Суточное количество осадков по сухому веществу принимается 3632 кг/сут при концентрации 1,5%, что соответствует объему осадков примерно $242 \text{ м}^3/\text{сут}$. Состав осадка из первичных отстойников: зола 25%, биоразлагаемая часть беззольного вещества 45% и бионеразлагаемая 30%; соответственно состав активного ила: 30, 49 и 21%; таким образом состав смеси при равном количестве осадка и ила по массе будет следующим: зола 27,5%, биоразлагаемая часть 47% и бионеразлагаемая 25,5%, или в единицах массы соответственно 998, 1707 и 926 кг/сут.

Согласно проекту, минимальная температура в минерализаторе зимой 10°C и максимальная летом $25,5^\circ \text{C}$.

На рис. 41 находим, что распад органического вещества 40% обеспечивается при обработке в течение 475 градусо-дней. При минимальной температуре 10°C возраст ила составит $475 : 10 = 47,5$ сут. При устройстве минерализатора без возврата ила возраст ила (47,5 сут) равен гидравлическому времени пребывания осадков в минерализаторе. Летом при температуре $25,5^\circ \text{C}$ будет обеспечена обработка в течение $47,5 \cdot 25,5 = 1211$ градусо-дней и соответственно процент распада органического вещества смеси осадков должен быть выше. По рис. 41 находим, что распад в этом случае составит 49%. Результаты расчета деструкции органического вещества осадков представлены в табл. 23.

После уплотнения концентрация сухого вещества в осадке может быть 2,5—3,5%; для проекта принимаем 3% (30 кг/м^3).

Расход кислорода, рассчитанный исходя из удельного потребления 2 мг на 1 мг распавшегося беззольного вещества, составит 2581 летом и 2106 кг/сут зимой.

Таблица 23. Распад органического вещества в аэробном минерализаторе

Период года	Распад вещества, %			Зольность осадков, %	
	беззольного	сухого	биоразлагаемой части	поступающих	минерализованных
Лето	40	29	61,2	27,5	56,5
Зима	49	35,5	75,5	27,5	63,1

Таблица 24. Сравнительные результаты расчетов минерализаторов по разным методам

Метод расчета	Объем минерализатора, м³	Потребление кислорода, кг O₂/сут
СССР	2916	288
США	6000	2581
ВНР	2916	2190

Объем минерализатора должен обеспечить возраст ила 47,5 сут. Приняв, что доза ила в минерализаторе составляет 70% дозы возвратного ила, получим

$$47,5 = \frac{0,7 \cdot 30\,000V}{300(1-f) + 30\,000f \cdot 242},$$

$$\text{где } f = \frac{15\,000 \cdot 0,71}{30\,000} = 0,35,$$

откуда объем минерализатора $V = 6000 \text{ м}^3$.

В табл. 24 приведены результаты расчетов минерализаторов по разным методикам. Для расчета по рекомендациям Бенедика (ВНР) скорость распада k_d по беззольному веществу вычислена исходя из $k_d = 0,061 \text{ сут}^{-1}$ при 20°C . При 10°C ($\theta = 1,05$) $k_d = 0,0374$ и при $25,5^\circ \text{C}$ $k_d = 0,075 \text{ сут}^{-1}$. Объем минерализатора подсчитан для зимних условий, расход кислорода — для летних.

Согласно СНиП II-32-74, принята длительность окисления 12 сут, а для сравнения потребности в кислороде эффективность его использования при пузырьковой системе аэрации — 10%.

Как видим, результаты сравнения нельзя признать удовлетворительными. Разница в объемах сооружений по европейским и американским рекомендациям составляет 100%, потребление кислорода, подсчитанное по СНиП II-32-74, отличается почти на порядок, что требует внесения коррективов.

Следует отметить, что экспериментально проверенные данные для такого исправления уже получены. Ю. А. Коганом и И. В. Скирдовым предложены уравнения для расчета стабилизаторов, аналогичные по характеру уравнениям для расчета аэротенков, при использовании которых исключаются неточности в подсчете требуемого количества воздуха и в определении длительности процесса.

5. БИОФИЛЬТРЫ

Применение биофильтров началось примерно на 20 лет раньше, чем аэротенков. Первые действующие биофильтры появились в Англии в 1893 г., в России — в 1908 г. Развитие биофильтров шло от капельных к высоконагружаемым, затем к пластиковой загрузке и биодискам. Примерно в середине XX в. интерес к биофильтрам резко понизился, так как было установлено, что аэротенки и более производительны, и более легко управляемы в эксплуатации. Однако в 60—70-х гг. в связи с энергетическими проблемами и одновременным бурным развитием химии пластмасс биофильтры вновь

привлекли к себе большое внимание и заняли подобающее им место в практике очистки сточных вод. В последние годы по биофильтрам публикуется более 5000 работ ежегодно.

Расчет биофильтров

По свидетельству Ринке (1976), для расчета биофильтров сейчас нет формулы, удовлетворительно описывающей одновременное действие многих факторов, определяющих работу этого сооружения. На эффективность биофильтрации влияют состав воды, концентрация загрязнений, гидравлическая и органическая нагрузки, температура воды и воздуха, вид загрузки, наличие рециркуляции и многие другие факторы (каждый в отдельности и в совокупности).

Хенуманулу (1970) привел интересные данные сравнения пяти методов расчета биофильтров: по формуле Вельца, по стандартам 10 штатов (США), формуле национального исследовательского центра США (NRC), Эккенфельдера, Геллера и Готааса.

Формула Вельца — это уравнение реакции 1-го порядка относительно глубины биофильтра:

$$L_e/L = e^{-KD}, \quad (78)$$

где L_e и L — соответственно конечная и снятая БПК, г/м³; K — константа скорости процесса, м⁻¹; D — глубина биофильтра, м.

Требования к биофильтрам по стандартам 10 штатов (район Верхней Миссисипи) сводятся к следующему. В одноступенчатых биофильтрах нагрузка с учетом рециркуляционной не должна превышать 1760 г/(м³ · сут) по БПК₅. Для систем с рециркуляцией степень разбавления поступающей воды должна быть такой, чтобы БПК смеси не превышала более чем в 3 раза БПК очищенной воды.

Формула NRC составлена на основании обработки данных эксплуатации станции очистки, обслуживавшей военный объект:

$$E = \frac{100}{1 + 0,0085 \sqrt{\frac{W}{VF}}}, \quad (79)$$

где E — снижение БПК в одноступенчатом биофильтре с учетом работы вторичного отстойника; %; W — нагрузка по количеству поданных загрязнений, фунт/сут; V — объем, фут³; F — фактор рециркуляции, связанный с рециркуляционным отношением R :

$$F = (R + 1)/(0,1R + 1)^2.$$

Формула Эккенфельдера записана в виде

$$E = \frac{1}{(1 + R) \left[1 + \frac{CD^{1-m}}{q^n} \right] - R}, \quad (80)$$

где q — гидравлическая нагрузка; C , m , n — константы, соответственно равные (для круглых биофильтров, бытовой сточной воды) 2,5, 0,33 и 0,5, R — рециркуляционное отношение; D — глубина биофильтра.

Математическая модель Геллера и Готааса учитывает наибольшее число факторов:

$$L_e = \frac{K (iL_i + rL_e)^{1,19}}{(i+r)^{0,78} (1+D)^{0,67} a^{0,25}} \quad (81)$$

и

$$K = \frac{0,464 (43560/\pi)^{0,13}}{i^{0,28} T^{0,15}},$$

где L_e , L_i — соответственно БПК₅ очищенной и поступающей воды, мг/л; i — расход воды, млн. галл/сут; r — рециркуляционный расход, млн. галл/сут; a — радиус фильтра, м; T — температура сточной воды, °С; D — глубина биофильтра, фут; r/i — рециркуляционное отношение.

Сравнение указанных формул было выполнено Хенуманулу на основании специально проведенного эксперимента на действующих биофильтрах. Было проведено по 25 серий опытов фильтрации воды на двух биофильтрах (на одном с рециркуляцией, а на другом без рециркуляции), а затем результаты эксплуатации сравнивали с рассчитанными по формулам.

В биофильтрах был использован загрузочный материал диаметром 15—20 мм. Глубина биофильтров 3,7 м, диаметр 24 и 30 м, расход воды 7,5—8,2 тыс. м³/сут, гидравлическая нагрузка 10,4 м³/(м²·сут) на биофильтр без рециркуляции и 18,4 м³/(м²·сут) на биофильтре с рециркуляцией при рециркуляционном соотношении, равном единице (100%). БПК₅ исходной воды 250—400 мг/л, температура воды около 30°С.

Результаты сравнения представлены в табл. 25. На основании полученных данных Хенуманулу сделал вывод, что ни одна из формул не пригодна одновременно для оценки работы биофильтров с рециркуляцией и без нее. Для биофильтра с рециркуляцией лучшие результаты дают формулы Эккенфельдера и Геллера — Готааса, а для биофильтра без рециркуляции формулы — NRC и стандарты 10 штатов. Формула Вельца вообще не пригодна, так как она не рассчитана на фильтры глубиной более 1,8 м.

Таблица 25. Сравнение расчетных формул

Метод расчета	Отношение эффективности наблюдений к эффективности вычисленной ($x \pm \sigma$), % для биофильтров	
	с рециркуляцией	без рециркуляции
Формула Вельца	116,2 ± 2,52	87,9 ± 4,98
Стандарты 10 штатов	113,3 ± 2,46	98,7 ± 5,57
Формула NRC	122,5 ± 3,52	97,0 ± 1,65
» Эккенфельдера	105,6 ± 2,32	82,8 ± 4,73
» Геллера и Готааса	106,0 ± 2,75	83,8 ± 5,03

Хэнуманулу предложил уточнение к формуле Геллера — Готааса, в результате чего она может быть применена при любом режиме эксплуатации:

$$L = \frac{K(iL_i + rL_e)^{1,19}}{(i+r)^{0,78} (1+D)^{(0,48+0,35R)} a^{0,25}} \quad (82)$$

На необходимость дальнейшего усовершенствования расчетных формул для биофильтров указывали также Бэкер и Грейве, которые сравнивали три метода: NRC, Эккенфельдера и Геллера — Готааса (1968).

Следует отметить, что в расчетных формулах для биофильтров с объемной загрузкой, как правило, не учитывается количество подаваемого воздуха. Однако экспериментально доказано, что при подаче воздуха до $12 \text{ м}^3/\text{м}^3$ его влияние на эффективность степени очистки велико (С. В. Яковлев, Э. П. Фазуллина, 1972).

Формулу СНиП II-32-74 для расчета биофильтров оценить по данным опыта Хэнуманулу нельзя. Биофильтры очистной станции Дадар-Бомбей (Индия), где проводились опыты, имели диаметр материала загрузки 15—20 мм при глубине фильтра 3,7 м. В отечественной практике такая мелкая фракция допускается только для капельных биофильтров, глубина которых не более 1—2 м. При глубине 3—4 м диаметр материала загрузки превышает 40—60 мм, вследствие чего изменяются гидравлические условия движения жидкости и еще в большей степени условия контакта продуваемого воздуха с биопленкой, что обеспечивает несравненно более высокую производительность биофильтров. При использовании биофильтров отечественных конструкций без рециркуляции глубиной 3,7 м при указанных условиях опыта при исходной $\text{БПК}_5 = 300\text{—}400 \text{ мг/л}$ ожидаемая БПК_5 очищенной воды была бы в пределах 20—27 мг/л, а биофильтров с рециркуляцией — 12—18 мг/л, что значительно ниже опытных данных Хэнуманулу.

Для сравнительных подсчетов по формуле СНиП II-32-74

$$\lg \frac{L_i}{L_e} = \alpha \frac{HK_T B^{0,6}}{q^{0,4}} + \beta \quad (83)$$

были приняты: $\alpha = 0,469$; $\beta = 0,69$; $B = 8 \text{ м}^3$ воздуха на 1 м^3 сточной жидкости; $K_T = 0,2$.

Влияние пористости объемной загрузки учли Элмач, Лабаквер, Бэн Эйли (Франция, 1978). Из балансовых уравнений изменения качества субстрата, объема свободного пространства, потребления кислорода, объема биомассы авторами получена серия уравнений: прироста биомассы X

$$X = X_0 e^{kt};$$

уменьшение прироста ε

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \chi \left(1 + \frac{K}{K} - \frac{1}{Y} \right) (e^{-kt} - 1);$$

накопления субстрата T :

$$T_1 = \left(\frac{\kappa}{K} - \frac{1}{Y} \right) X_0 (e^{kt} - 1);$$

потребления кислорода C

$$C = C_0 \exp \left[- \frac{\kappa}{u} a_q (1 - \varepsilon) X_0 e^{kt} z \right]$$

и, наконец, эффективности процесса E

$$E = \frac{K X_0}{u s_0} e^{kt} H,$$

где u — скорость фильтрации; S_0 — концентрация субстрата в поступающей воде; K — коэффициент скорости роста биомассы; X — прирост биопленки; X_0 — концентрация биопленки в начале процесса; z — глубина (абсцисса); H — эффективная глубина биофильтра, где не лимитировано количество растворенного кислорода; a_q — удельная площадь поверхности биопленки; C и C_0 — концентрация растворенного кислорода в жидкой фазе и в начале процесса; t — продолжительность фильтрации; T — концентрация абсорбированного субстрата; Y — коэффициент прироста; $X = X_0/\rho$ (ρ — вязкость); ε_0 — начальная пористость; k — удельная скорость абсорбции.

Эта математическая модель должна быть использована для получения параметров проектирования на основании эксперимента, выполняемого в лабораторных условиях. Модель достаточно точно предсказывает эффективность работы биофильтра при условии, если загрязнения в воде находятся преимущественно в растворенном состоянии. Необходимо проверка применимости формул и их коррекция с учетом значительного влияния накопления взвеси в биофильтре.

Если исследования Элмач и др. можно отнести к теоретическим, то модели многих других авторов являются практическим обобщением результатов, учитывающим влияние одного или нескольких факторов. К таким относятся формулы Оуэна (1978), Лэйфи (1978), Сен-Пауля (1978) и др. В качестве примера приведем формулу Оуэна:

$$\frac{L_e}{L_i - L_e} = Q \cdot 7,2 e^{-0,09 (T-15)/VS},$$

где V — объем загрузки; S — удельная площадь поверхности биопленки.

В ФРГ при проектировании биофильтров, как и аэротенков, пользуются рекомендациями ATV. Однако не исключается и использование результатов эксплуатации, обобщение которых позволило написать формулы простейшего вида относительно одного, максимум двух параметров. Например, на основании большого числа эксплуатационных данных найдена зависимость

$$\eta = 93 - 0,017 B_R. \quad (84)$$

$$B_R = \frac{QS_0}{V} [\text{г БПК}_5/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})];$$

η — эффективность снижения БПК₅.

Уравнение (84) справедливо в диапазоне нагрузок 150—1200 г/(м³·сут) для биофильтров, применяемых в ФРГ, имеющих глубину 2,2—4,3 м, диаметр материала загрузки 40—80 мм, рециркуляцию от 0 до 100 %. Поскольку кроме органической нагрузки B_R эффективность биофильтра определяется и другими факторами, это обуславливает ширины полосы на рис. 46.

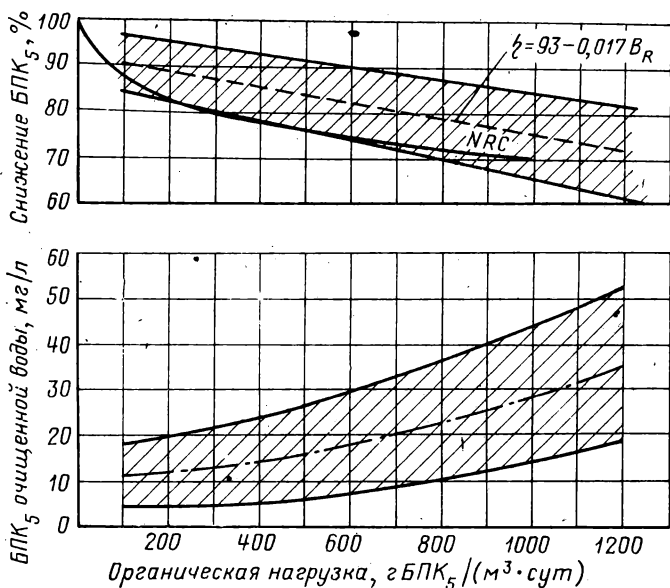


Рис. 46. Эффективность очистки воды в биофильтре в зависимости от органической нагрузки [для сравнения с данными ФРГ показана вычисленная кривая по формуле NRC (США)]

Стандартом ФРГ установлена БПК₅ очищенной воды 25 мг/л, поэтому B_R ограничивается величиной 600 г/(м³·сут), или 15 чел/м³ при норме по БПК₅ (40 г/(чел·сут)).

Вместо $L_e = f(B_R)$ иногда используют зависимость $L_e = f(a_q)$ (где a_q — удельная площадь поверхности материала загрузки, м²/м³), как более точно описывающую сущность процесса, определяемую контактом сточной воды, воздуха и биопленки.

Высказано мнение, что между низкой и высокой нагрузкой на биофильтр есть оптимальная. Низкая нагрузка по воде не обеспечивает полного смачивания, а высокая — существенно уменьшает время контакта жидкости и биопленки. Для высоконагружаемых биофильтров, включая и биофильтры с пластиковой за-

грузкой, найдены следующие оптимальные соотношения между органической и суточной гидравлической нагрузкой q_0 :

B_R	400	600	800	1000
q_0	11	11—14	14—18	18—22

Краткий анализ некоторых расчетных формул позволяет сделать вывод, что теоретически строгое описание системы биофильтра — дело будущих исследований. Рядом исследователей высказано мнение, что для проектирования и управления работой биофильтров достаточно упрощенных формул, с чем нельзя не согласиться. Необходимо отметить, что при расчете сооружений следует вводить коэффициент запаса для учета влияния совокупности факторов.

Пути интенсификации работы биофильтров

Один из достаточно изученных путей интенсификации работы биофильтров — введение рециркуляции. В зависимости от условий рециркуляция может быть необходимой, полезной или невыгодной. Известно несколько систем рециркуляции, из которых наиболее употребляемая в СССР — возврат очищенной воды из вторичных отстойников непосредственно на биофильтры. За рубежом, кроме того, применяют возврат воды через первичный отстойник, совмещающая рециркуляцию воды с транспортом ила, и другие схемы.

Вследствие рециркуляции снижается концентрация загрязнений, поступающая вода обогащается растворенным кислородом очищенной воды, выравнивается биопленка по глубине биофильтра (аналогично реактору полного смешения), выравнивается гидравлическая и органическая нагрузка. В то же время при использовании рециркуляции требуется больше энергии, уменьшается общее количество биопленки в результате смыва ее в отстойник, увеличиваются объем отстойников и размеры трубопроводов. В определенном смысле применение рециркуляции аналогично увеличению глубины биофильтра. Доказано, что при равном объеме и прочих равных условиях глубокие биофильтры обеспечивают большую эффективность очистки, в связи с чем отпадает необходимость в использовании высокого процента рециркуляции.

При проектировании биофильтров их следует рассчитывать на зимние условия, так как при продувке холодного воздуха заметно снижается температура воды в биофильтре и соответственно снижаются скорости процессов окисления. Особенно заметно влияние температуры воды отражается на нитрификации. Скорость окислительных процессов как функция температуры воды описывается разными формулами; в среднем при понижении температуры на 10°C эффективность очистки снижается до 0,62, если за единицу принять эффективность очистки при 20°C .

К известным факторам, влияющим на эффективность работы биофильтров, можно отнести, по существу, все основные элементы конструкции сооружения. Так, влияние крупности материала объем-

ной загрузки описано математически формулами, принятыми в СНиП II-32-74. В ФРГ найдено, что оптимальным следует считать диаметр материала загрузки 40—80 мм. При дальнейшем увеличении крупности материала работоспособность биофильтра не повышается, но снижается удельная площадь поверхности биопленки, вследствие чего уменьшается общий эффект очистки. Крупный материал диаметром до 150 мм используется только для поддержания донных слоев. В США и Англии применяется крупная загрузка диаметром 70—150 мм, что не обеспечивает оптимального режима, но, безусловно, улучшает условия вентиляции, и контакт воздуха с биопленкой.

В ФРГ биофильтры располагают преимущественно на земле, а если это невозможно, то камеру биофильтра устраивают так, чтобы имелся доступ к нижним слоям загрузки в случае их заиливания. В США биофильтры, как правило, заглублены в землю, в связи с чем используется крупная загрузка и принимается повышенный процент рециркуляции, чтобы избежать заиливания фильтра и улучшить условия вентиляции.

Самый большой успех в повышении эффективности биофильтрации был достигнут при использовании пластмасс в качестве загрузочного материала. Поиски новых материалов велись с 1935 г., но до 1960 г. — без особых успехов. В начале 60-х гг. одновременно и независимо друг от друга были найдены основные условия применения пластмасс в Европе и США. Несколько позднее пластмассы были применены в СССР и также с большим успехом (С. В. Яковлев, Ю. В. Воронов, 1965). Пластиковая загрузка обеспечивает меньшую установочную мощность (на 20—50%) по сравнению с аэротенками, стабильную эксплуатацию, очистку воды с высокой начальной концентрацией загрязнений и сложного состава и позволяет исключить первичные отстойники. Считается наиболее целесообразным применять биофильтры с пластиковой загрузкой для неполной очистки воды или в качестве сооружений первой ступени биологической очистки. Достигнута окислительная мощность до 3—16 кг БПК₅/(м³·сут) при очистке на 50—80%. Количество избыточной биопленки обычно меньше, чем ила из аэротенков — 0,4—0,6 кг/кг снятой БПК₅, в зависимости от состава стоков, наличия первичных отстойников, комбинаторов и других условий.

К числу высокоэффективных загрузочных материалов наряду с пластмассами можно также отнести специально обработанную при высокой температуре глину, которую автор назвал байолит (Холидей, 1978). Удельная площадь поверхности глины 1,2 м²/г. Достигаемая степень очистки по БПК₅ = 80—90% при исходной концентрации 120 мг/л; нагрузка на биофильтр 20 кг БПК₅/(м²·сут); скорость фильтрации 20 м³/(м²·ч). По мере загрязнения загрузочный материал промывают обратным током воды после предварительного разрыхления водо-воздушной смесью.

Большой интерес представляет система биофильтра с фирменным названием «Окситрон» (Бэккер, 1979). Основу загрузочного ма-

териала составляет песок, который поддерживается в псевдооживленном состоянии. Фильтрация осуществляется снизу вверх, продувка производится чистым кислородом. Удельная площадь поверхности материала загрузки 2,6—4 тыс. м²/м³. Для снижения БПК₅ на 90% требуется время пребывания в биофильтре 18 мин, для глубокой нитрификации необходимы 22 мин и для денитрификации 6,5 мин.

Перспективно применение также двухступенчатой системы очистки, как уже упоминалось ранее. Положительные результаты дает использование системы биофильтр — аэротенк.

Реальный путь дальнейшего совершенствования работы биофильтров — исследования процессов, происходящих в биопленке. Сейчас проводятся исследования диффузии кислорода в пленку, ее активной толщины (найден максимум активной толщины 70 мкм), условий изъятия элементов питания, биохимии процессов и т. п.

Несколько лет дискутировался вопрос, к какому типу сооружений отнести биодиски — к аэротенкам или биофильтрам. Спор решился в пользу биофильтров. Сооружения иногда называют биофильтрами с вращающимися дисками, погруженными биофильтрами, но чаще просто биодисками или вращающимися контакторами. Эти сооружения очень экономичны в эксплуатации, сочетают преимущества прикрепленной и суспендированной микрофлоры. В настоящее время в США работает около 300 станций с погруженными биофильтрами. Предложен ряд расчетных формул в СССР и за рубежом, изучаются вопросы переноса кислорода, биохимии пленки, гидродинамики потоков. Расчетные уравнения имеют преимущественно эмпирический характер, например

$$L_e = a(Q/100)^{0,895} L_i^{0,983}, \quad (85)$$

где $a = 0,319$.

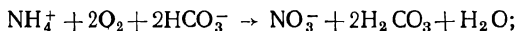
Сооружения рекомендованы для очистки небольших количеств сточных вод.

6. НИТРИФИКАЦИЯ

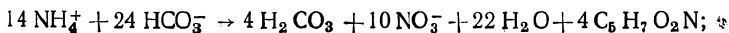
Биологическая нитрификация применяется как конечная стадия очистки воды, когда можно использовать либо сбросить в водоем очищенную воду, содержащую нитраты, а иногда (чаще) как промежуточная стадия, она komponуется с последующей биологической денитрификацией.

Нитрификацию осуществляют бактерии — автотрофы, которым углерод необходим в неорганической форме (углекислота, карбонаты, бикарбонаты). Процессы протекают по схеме:

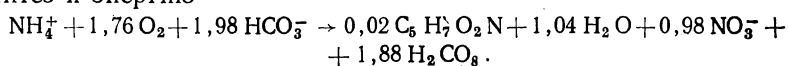
энергетическая реакция окисления аммиака



синтез клеточного вещества



общая реакция с учетом количеств аммиака, расходуемых на синтез и энергию

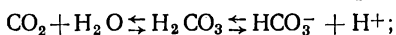


Из последнего балансового уравнения можно подсчитать, что выход беззольного вещества ила на 1 мг окисленного азота составляет

$$\frac{0,02 \cdot 113}{0,98 \cdot 14} = 0,16 \text{ мг/мг N}.$$

Можно написать отдельные балансовые уравнения для первой стадии окисления — до нитритов и второй стадии — до нитратов, что позволяет рассчитать отдельный выход клеток *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*. Прирост *Nitrosomonas* примерно в 6 раз больше, чем *Nitrobacter*. Следовательно, из 0,16 мг продуцируемого общего количества ила примерно 0,14 мг находится на *Nitrosomonas* и 0,02 мг — на *Nitrobacter*.

При нитрификации используется HCO_3^- и увеличивается концентрация H_2CO_3^* , вследствие чего понижается рН:



$$\text{pH} = \text{pK}_1 - \lg \frac{\text{H}_2\text{CO}_3^*}{\text{HCO}_3^-},$$

где K_1 — константа диссоциации угольной кислоты.

Степень снижения рН зависит от щелочности среды, обуславливающей выделение или связывание CO_2 , и наличия азота. Снижение щелочности подсчитывается из соотношения, по которому один ион аммония связывает два иона бикарбоната. Следовательно, потеря щелочности составляет $2 \cdot 51/14 = 7,3$ мг на 1 мг окисленного азота.

При нитрификации кислород расходуется на окисление азота аммиака из расчета 4,6 мг O_2 на 1 мг окисленного азота ($2 \cdot 32/14 = 4,6$), стабилизацию органического вещества, эндогенную респирацию и поддержание требуемого уровня растворенного кислорода.

Как и для любого другого вида биологического окисления, для нитрификации предложено множество математических моделей процесса. Даунинг (1975) считает, что предпочтение следует отдавать теоретическим описаниям, основанным на понимании механизмов процесса, а не на эмпирических представлениях. Этот автор применяет известную концепцию Моно, по которой скорость роста бактериальной культуры лимитируется субстратом. Даунинг четко сформулировал основное требование к процессу, что для развития нитрификации возраст ила, равный длительности его пребывания в системе, должен превышать скорость роста нитрифицирующих бактерий. В сточной воде, поступающей на очистку, содержание бактерий-нитрификаторов мало; оно во много раз меньше содержания гетеротрофной микрофлоры. В сооружении концентрация

этих бактерий еще понижается вследствие разбавления рециркулирующим илом, если он не содержит нитрификаторов. Если в этих условиях возраст ила оказывается недостаточным, то происходит вымывание культуры из аэротенка раньше, чем бактерии успевают наращиваться.

Применительно к *Nitrosomonas* условие их развития описывается уравнением

$$\frac{1}{C_m} \frac{dC_m}{dt} > \frac{\Delta S}{S \cdot t_A}, \quad (86)$$

где dC_m/dt — скорость роста *Nitrosomonas*; C_m — концентрация *Nitrosomonas*; ΔS — прирост ила; S — концентрация ила; t_A — длительность пребывания смеси ила и воды в аэротенке.

Скорость роста культуры *Nitrosomonas* определяется по уравнению Моно

$$\frac{dC_m}{dt} = K_m \frac{C_m x}{x + X},$$

где x и X — соответственно концентрация субстрата и та концентрация, при которой скорость роста составляет половину максимальной скорости K_m .

Совместное решение двух уравнений дает

$$K_m > \frac{\Delta S}{S t_A} \left(1 + \frac{X}{X_S} \right), \quad (87)$$

где X_S — концентрация субстрата, обеспечивающая максимальную скорость роста, равная концентрации азота аммиака в поступающей воде

Концентрацию X определить трудно, но обычно она меньше 1 мг/л; при X_S порядка 30 мг/л выражение в скобках оказывается близким к единице, поэтому в упрощенном виде условие развития бактерий *Nitrosomonas* определится уравнением

$$K_m > \frac{\Delta S}{S t_A}. \quad (88)$$

В обобщенном виде уравнение более сложно:

$$K_m > \frac{1}{t_A} \left(1 + \frac{X}{X_S} \right) 0,434 \left(1 + \frac{\Delta S}{S} \right). \quad (89)$$

По аналогии с *Nitrosomonas* условие развития *Nitrobacter* описывается уравнением

$$K_b > \frac{\Delta S}{S t_a} \left[1 + \frac{Y}{f(X_S - X_e)} \right], \quad (90)$$

где X_e — концентрация азота аммиака в выходящей воде; f — масса нитритов, продуцируемых в расчете на 1 мг окисленного азота аммиака; Y — константа насыщения.

Так как X_e обычно мало по сравнению с X_S , а f близко к единице, то оказывается, что условие развития *Nitrobacter* точно такие же, как и для *Nitrosomonas*. Следовательно, в практике скорости образования нитритов и нитратов оказываются одинаковыми. Для использования указанных уравнений, необходимо иметь допол-

нительные уравнения для расчета K_m и ΔS . В результате обработки эксплуатационных данных очистных установок Англии было найдено, что значение K_m хорошо согласуется с уравнением

$$K_m = 0,18e^{0,12(T-15)} [1 - 0,83/7,2 - pH]; \quad (91)$$

при этом в интервале $pH = 7,2-8,3$ значение K_m не зависит от pH , но начинает уменьшаться при изменении pH за пределы этого интервала. На величину K_m большое влияние оказывают ингибиторы, часто присутствующие в производственных стоках. Именно поэтому Даунинг считает более предпочтительным экспериментальное определение K_m , чем расчет по уравнению.

Сделано интересное наблюдение, что действие многих веществ, ингибирующих развитие нитрификации, снимается быстрее в аэротенках с гетеротрофной микрофлорой, поэтому часто развитие нитрификации проходит успешно, несмотря на сложный характер очищаемых стоков.

Уравнение (91) действительно в интервале температур $5-20^\circ \text{C}$.

Для экспериментального определения K_m берут нитрифицирующий ил, к нему добавляют сточную воду в том же объеме, смесь аэрируют в течение 23 ч, затем 1 ч отстаивают и сливают половину объема смеси. Концентрацию аммонийного азота определяют в начале и конце цикла. Циклы повторяют ежедневно в течение нескольких суток. Степень удаления азота аммиака пропорциональна нарастанию массы культуры *Nitrosomonas*. Вычерчивают график зависимости скорости снижения азота аммиака (в натуральных логарифмах) от времени. Тангенс угла наклона кривой к оси абсцисс есть K_m .

Для определения прироста ила в нитрифицирующих аэротенках получено уравнение

$$\Delta S = f_1 f_2 L_i (0,2 + 0,25 \sqrt{t_R}) / (1 + p), \quad (92)$$

где

$$f_1 = 1 - 0,00004 (S - 3000);$$

$$f_2 = 1 - 0,02 (T - 16);$$

L_i — карбонатная БПК₅ поступающей воды; t_R — период пребывания воды в аэротенке (без учета ила); p — количество циркулирующего ила, доли единицы от расхода воды.

Чем выше степень нитрификации, тем прирост ила больше, но он настолько незначителен, что в практических расчетах им пренебрегают. Совместное решение уравнений (89), (91) и (92) дает все необходимые параметры для проектирования системы с нитрификацией.

При определенных условиях (температуре, pH , БПК, концентрации ила) имеется t_{min} , когда достигается устойчивая нитрификация. Это значение t_{min} может изменяться, например, при увеличении концентрации ила, понижении температуры и изменении других параметров (рис. 47).

Даунинг показал, что для равновесной системы, характеризующейся равенством удельных скоростей роста *Nitrosomonas*, *Nitrobacter* и активного ила, в целом

$$\frac{\Delta C_{me}}{C_{me}} = \frac{\Delta C_{be}}{C_{be}} = \frac{\Delta S}{S}, \quad (93)$$

весь поступающий аммонийный азот будет окисляться. Иными словами, в зависимости от условий развития культуры либо нитрификация должна быть полной, либо не должна начинаться вовсе.

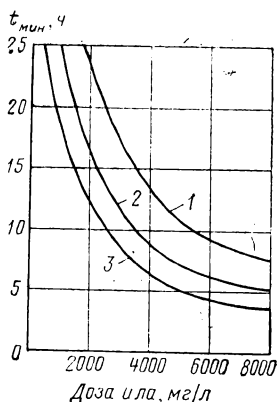


Рис. 47. Зависимость t_{min} от концентрации ила и БПК₅ воды для развития устойчивой нитрификации

1 — $T=8^\circ\text{C}$, БПК₅=250 мг/л; 2 — $T=16^\circ\text{C}$, БПК₅=400 мг/л; 3 — $T=16^\circ\text{C}$, БПК₅=25 мг/л

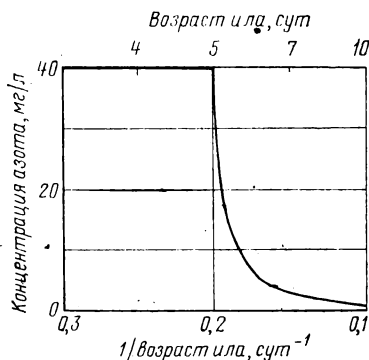


Рис. 48. Зависимость концентрации аммонийного азота в очищенной воде от возраста ила и фактора разбавления ила

Концентрация аммонийного азота X_e в воде, выходящей из аэротенка, в равновесной системе определяется из соотношения

$$\frac{K_m X_e}{X_e + x} = \frac{\Delta S}{St_A},$$

откуда

$$X_e = \frac{x}{K_m St_A / \Delta S + 1}. \quad (94)$$

На рис. 48 показан пример вычислений X_e при $K_m = 0,2 \text{ сут}^{-1}$ для аэротенка-смесителя. Для аэротенка-вытеснителя концентрация X_e определяется из более сложного уравнения, при этом теоретически, считает Даунинг, концентрация аммонийного азота в выходящей воде из вытеснителя всегда ниже, чем в воде из смесителя.

В практике проектирования США кинетика процесса нитрификации описывается на основе положения, что общая скорость реакции определяется развитием *Nitrosomonas*.

Скорость роста культуры равна

$$\mu = \mu_{\max} ABCD, \quad (95)$$

где A , B , C — поправки соответственно на температуру, рН и концентрацию растворенного кислорода; D — поправка, учитывающая, что в реальных условиях развивается смесь микроорганизмов, а не чистая культура.

Поправка A определяется уравнением.

$$\mu = \mu_{10} \theta^{0,10 \pm 0,02 (T-10)}, \quad (96)$$

где μ_{10} — скорость роста при 10°C ; $\theta = -1,02-1,07$; T — температура, $^\circ \text{C}$.

В зависимости от рН поправка B принимается равной:

рН	7,2	7	6,5	6	5,8
B	1	0,9—1	0,7—0,9	0,3—0,4	0—0,2

Величина рН среды более 8,3 практически не встречается; при $\text{рН} = 8,3 \div 7,2$ влияние реакции среды на нитрификацию не установлено. В зависимости от концентрации растворенного кислорода поправка C принимается равной:

O_2 , мг/л	0—1	1—2	2—3	3—5	5
C	0—0,6	0,6—1	1	1,1	1,25

Для определения поправки D были проведены эксперименты при $\text{рН} > 7,2$, концентрации растворенного кислорода 2—3 мг/л, температуре воды 10°C , среднесуточном количестве окисляемого азота 10—30 мг/л, среднесуточных значениях БПК₅ и концентрации взвешенных веществ менее 50 мг/л. Получена скорость процесса 0,1—0,15 мг окисленного $N_{\text{об.ш}}$ на 1 мг беззольного вещества ила. При среднесуточных концентрациях БПК₅ и взвешенных веществ 50—150 мг/л следует принять $D = 0,7-0,9$, при 150—250 мг/л — $D = 0,3-0,5$.

В общих рекомендациях по устройству аэротенков-нитрификаторов указывается, что время пребывания ила в аэротенке (возраст ила) должно быть больше или, как минимум, равно времени деления контролирующих процесс бактерий. Масса ила должна быть достаточной, чтобы справляться с пиковой нагрузкой по азоту (при прочих оптимальных условиях). Снижение рН происходит более резко в закрытых окситенках по сравнению с аэротенками. Минимальная щелочность для аэротенков 50 мг/л, а для окситенков — 100 мг/л в расчете на CaCO_3 .

При проектировании придерживаются также следующих практических правил: не рекомендуется применять такую обработку осадков, при которой азот, находящийся в осадке, переходит в раствор. К таким видам обработки относятся термическое кондиционирование, анаэробное сбраживание. Такие способы обработки нецелесообразно применять в том случае, если иловая вода после них передается на повторную обработку, в начало очистных сооружений. Стараются также исключить большие возвраты азота в основной поток с циркулирующим илом либо с разбавляющей водой.

Для проведения нитрификации ила можно применить любое сооружение: аэротенк, биофильтр, окситенк, вращающиеся контакторы, комбинированные сооружения. Аэротенки могут иметь любой гидро-

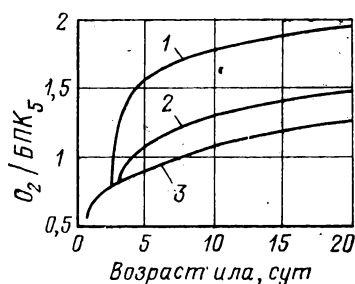


Рис. 49. Потребность в кислороде на нитрификацию в зависимости от возраста ила и отношения БПК₅: (N—NH₄⁺) = 100 : 20 (кривая 1); БПК₅: (N—NH₄⁺) = 100 : 10 (кривая 2); БПК₅: (N—NH₄⁺) = 100 : 5 (кривая 3)

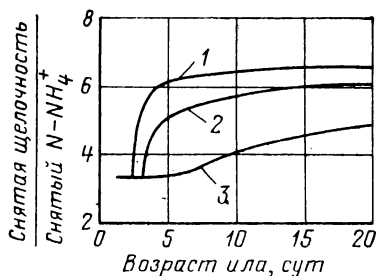


Рис. 50. Изменение щелочности в процессе нитрификации в зависимости от возраста ила и отношения БПК₅: (N—NH₄⁺) = 100 : 20 (кривая 1); БПК₅: (N—NH₄⁺) = 100 : 10 (кривая 2); БПК₅: (N—NH₄⁺) = 100 : 5 (кривая 3)

динамический режим — смесителя или вытеснителя. Применяют добавку АУ в аэротенки, предназначенные для нитрификации.

В ФРГ расчет систем с нитрификацией выполняется в соответствии с рекомендациями ATV (см. табл. 16).

Исследования процесса нитрификации продолжают в разных направлениях и, в частности, с целью создания более совершенной математической модели. В ряде работ сделана попытка учесть влияние простейших — модели Карда (1971)*, Люкклема (1973)**.

Роль элементов питания, их отношение к БПК и влияние этих факторов на потребление кислорода установил Дегянский (1977). Основываясь на модели Маккарти, Дегянский путем расчета получил, что потребность в кислороде при нитрификации не является постоянной величиной, а зависит от соотношения БПК₅/N — NH₄⁺ и возраста ила. От этого же соотношения зависит и снижение щелочности (рис. 49 и 50).

* Water Research, Vol. 5, 1971.

** Environmental Science and Technology, 1973, N 5.

Двухсубстратную модель процесса предложили Чонг и др. (1979), Хэнг и Маккарти (1972)*, в которой для нитрификации использован биофильтр с восходящим потоком, где легко контролируется гидравлическое время пребывания жидкости, а следовательно, и возраст ила. Поскольку прирост ила при нитрификации значительно ниже, чем в гетеротрофных системах, а время генерации значительно больше, то создать устойчивую биологическую систему с большим возрастом ила в аэротенках и биофильтрах с нисходящим потоком намного труднее, чем в биофильтрах с восходящим потоком. Авторами найдено, что в затопленных биофильтрах можно поддерживать возраст ила 30 сут, что сложно осуществить в аэротенках. Именно этим объясняется то, что достигнута нитрификация при температуре воды около 1° С. Скорость окисления азота аммиака в оптимальных условиях в затопленных биофильтрах около 70 мг/ (м³ · ч).

Влияние температуры воды оценивается следующим образом: если принять скорость окисления при 20° С за единицу (для окисления на 90% при исходной концентрации 20 мг/л), то при 10° С она составит 0,5, а при 5° С — 0,3—0,25. Если требуется окисление 1—2 мг/л, то длительность процесса оказывается очень большой, и экономичнее может быть химическое окисление, например хлорированием, озонированием. Поскольку скорость нитрификации зависит прямо от концентрации азота аммиака, то в донных слоях она оказывается намного выше, а в верхних приближается к нулю. Для выравнивания процесса по высоте рекомендуется применять рециркуляцию. Снабжение кислородом возможно различными способами: предварительным насыщением воды при атмосферном или при повышенном давлении, а также постоянной продувкой диффузной системой аэрации. Целесообразно использовать чистый кислород. Гидравлические потери в затопленных биофильтрах невелики — не более 15 см. Очищенная вода имеет высокое качество.

В настоящее время система нитрификации все чаще комбинируется с системой биологической денитрификации, вследствие чего вода может быть освобождена от азотных соединений.

7. ДЕНИТРИФИКАЦИЯ

Разработано много вариантов технологии биологической денитрификации. За последние годы опубликован ряд обзорных работ, освещающих теоретические и практические аспекты этого процесса: Христенсена и Херемеса (Дания, 1977), Ривса (США, 1972),** Бейли и Томаса (Англия, 1974),***, Гюнтер (СССР, 1978)**** и др.

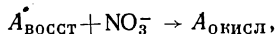
* JWPCF, Vol. 44, 1972, N 11.

** JWPCF, Vol. 44, 1972, N 10.

*** 7-th JAWPR Conference, 1974, Paris

**** ГОСИНТИ, 1977, М.

Процесс денитрификации в целом представляет собой совокупность превращений:



где $A_{\text{восст}}$ — донор электронов, представленный органическими соединениями или водородом; $A_{\text{окисл}}$ — окисленное органическое соединение или вода.

Роль окислителя — акцептора электронов в этом процессе выполняют нитраты, в аэробном процессе — кислород. С практической точки зрения между денитрификацией и аэробным окислением есть существенное различие. Так, в аэробном процессе в избытке подается кислород, а при денитрификации — в избытке добавляется органический субстрат.

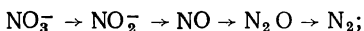
Выход энергии при денитрификации несколько меньше, чем при окислении кислородом. Если в качестве органического субстрата взять глюкозу, то при окислении ее кислородом выделится 686 ккал/моль, а при денитрификации — 570 ккал/моль. Это различие невелико, но достаточно, чтобы предотвратить денитрификацию в присутствии некоторого количества растворенного кислорода.

Способностью осуществлять денитрификацию обладают разные бактерии сточной воды: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alkaligenes*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas*.

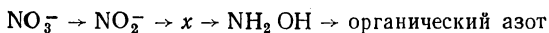
Бактерии-денитрификаторы являются гетеротрофами и представляют группу факультативных анаэробов. То, что денитрификаторы присутствуют в сточных водах в большом количестве и могут использовать загрязнения сточной воды в качестве источника углеродного питания, облегчает эксплуатацию сооружений, так как исключает необходимость выращивания специальной адаптированной микрофлоры. Однако при применении метана в качестве источника углерода культивируется особый ил, так как метан могут использовать лишь некоторые специфические бактерии.

Восстановление нитратов до азота — процесс многоступенчатый. Изучен он достаточно подробно и проходит по схеме:

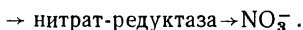
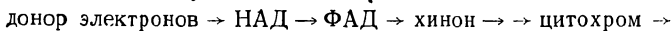
денитрификация (диссимиляционная нитрат-редукция)



ассимиляционная нитрат-редукция



транспорт электронов в первой ступени денитрификации



Конечными продуктами восстановления могут быть либо NO , либо N_2O , либо N_2 в зависимости от pH. При $\text{pH} < 7,3$ вероятно образование N_2O . Однако обычно процесс проходит до молекулярного азота. При ассимиляторной нитрат-редукции промежуточная

ступень (или ступени) от нитритов до гидроксилamina изучена не полностью. Многие исследователи предполагают переход через нитроксил (NOH) или через его димер-гипонитрил $N_2O_3H_2$.

Многие бактерии осуществляют, как диссимиляторную, так и ассимиляторную функции. Для практических целей важно знать распределение нитратов между этими двумя путями восстановления, чтобы определить количество азота, удаляемого в атмосферу.

Коэффициент выхода клеток составляет примерно 0,4 мг беззольного вещества на 1 мг удаленного азота нитратов. Так как в клеточном веществе содержится азота около 10%, то на 1 мг удаляемого азота ассимилируется 0,04 мг, а основная часть нитратов превращается в газ азот. Транспорт электронов, показанный для первой ступени процесса — восстановления нитратов в нитриты, далее осуществляется по той же схеме, но при изменяющемся конечном акцепторе электронов — NO_2^- , NO и т. д. Для каждой ступени восстановления изолированы соответствующие нитрат-редуктазы.

На активность денитрификации влияет много факторов: источник органического углерода и его концентрация, содержание нитратов, концентрация кислорода, температура воды, pH, присутствие токсических веществ.

В качестве источников углерода могут быть использованы различные органические вещества и сточные воды многих производств, например производства нитроцеллюлозы, химических веществ, пива, а также бытовые стоки. Из индивидуальных соединений применяются уксусная кислота, ацетон, глюкоза, метан, аланин, лактат, нитрат натрия, этанол и др.

Влияние различных факторов на скорость процесса денитрификации

Концентрация нитратов мало влияет на активность денитрификаторов в системах со взвешенной культурой ила. Обычно для практических целей можно принять нулевой порядок реакции относительно концентрации нитратов. При очень низкой концентрации нитратов реакция подчиняется уравнению по типу кинетики Моно. Константа насыщения в этом случае равна приблизительно 0,1 мг $N-NO_3^-/л$.

В системах с прикрепленным илом скорость реакции изменяется по уравнению реакции 0,5 — порядка (по Хэремеесу).

Растворенный кислород ингибирует диссимиляторную нитрат-редукцию, а на ассимиляторную действия не оказывает. Механизм ингибирования изучен весьма подробно. Кислород либо препятствует образованию нитрат-редуктаз, либо сам выступает в роли акцептора электронов, тем самым предотвращая восстановление нитратов. Аналогичное действие оказывают нитраты по отношению к сульфатам, препятствуя восстановлению последних, выступая в роли акцепторов электронов и восстанавливаясь. Однако, несмотря на ингибирующее действие, кислород может оказывать косвенным

путем и положительное влияние на бактериальную микрофлору. После пребывания в кислородной среде денитрификаторы усиливают свою активность в бескислородной среде.

Применительно к прикрепленным культурам (биофильтры, биодиски) различают микро- и макросостояние системы по кислородному режиму. Имеется разница между концентрациями растворенного кислорода в очищенной воде и в ближайшем пространстве непосредственно у бактерии. Оценка этого явления привлекла сейчас пристальное внимание специалистов, однако конкретных предложений и выводов еще не сделано. Что же касается макросостояния, то по разным наблюдениям на процесс денитрификации в биофильтрах не влияет концентрация кислорода в воде до 2,5 мг/л, а по отдельным экспериментам — даже до 5 мг/л, а в аэротенках — до 0,5 мг/л.

С уровнем растворенного кислорода тесно связано значение окислительно-восстановительного (ОКВ) потенциала. Трудность использования этого показателя обусловлена тем, что ОКВ-потенциал оценивает состояние макросистемы, а на бактериальный процесс влияние оказывает прежде всего состояние микросистемы. Известно, что ОКВ ниже 200 обеспечивает возможность денитрификации, однако, что произойдет при повышении ОКВ, пока не исследовано. Показатель ОКВ можно использовать в качестве контролирующего параметра, но конкретные данные должны быть получены экспериментально в каждом отдельном случае.

Температура воды влияет на процесс денитрификации в большей степени, чем на аэробное окисление. Подробно этот вопрос рассмотрен в п. 7 гл. I.

Величина pH не только влияет на скорость процесса, но и определяет состав конечных продуктов восстановления нитратов. Как и для остальных параметров, различают эффект short-term (немедленного воздействия) и long-term (длительного воздействия, являющегося совокупностью быстрого отклика системы в микропространстве и адаптации системы к изменившимся условиям). Пока отмечены только два воздействия, различные по характеру и последствиям, но выводов для практики еще не сформулировано. Ясно, однако, что short-term pH обуславливает зависимость скорости процесса от pH в виде колоколообразной кривой с минимумом, оптимумом и максимумом. Оптимум pH, по мнению многих авторов, находится в пределах 6—8,5.

Денитрификация, в противоположность нитрификации, увеличивает щелочность среды в соответствии с уравнением



и вызывает увеличение pH среды в зависимости от буферной емкости среды.

Токсичные вещества угнетают процессы денитрификации. О химизме действия ингибиторов известно мало. Для практики важно влияние на скорость процесса концентрации азота аммиака, нит-

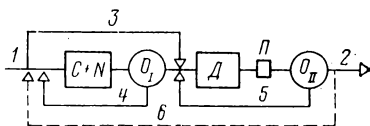
ритов, метанола (если он используется в качестве источника углерода), рН и кислорода. Влияние рН и кислорода уже рассмотрено выше. Относительно ингибирующего действия аммонийного азота и метанола данных нет. Нитриты могут тормозить процесс при концентрации N выше 30 мг/л. Минерализация воды при концентрации солей до 6,3 г/л на процесс не влияет.

Технологические схемы денитрификации

Методы денитрификации можно разделить на две большие группы: методы, использующие взвешенную культуру ила, и методы, использующие прикрепленную культуру ила. Внутри каждой группы можно выделить системы денитрификации комбинированные или отдельные. В комбинированных системах в одном сооружении предусматривается проведение и нитрификации и денитри-

Рис. 51. Схема отдельной денитрификации с подачей в денитрификатор части исходного стока

С+Н — аэротенк-нитрификатор; Д — денитрификатор; О I и О II — отстойники; П — постаэратор; 1 — исходная вода; 2 — очищенная вода; 3 — байпасс исходной воды; 4 — возвратный ил нитрификатора; 5 — возвратный ил денитрификатора; 6 — передача стока из денитрификатора на повторную очистку



фикации, а в отдельных — только денитрификации. Метод денитрификации характеризуется также источником углерода и энергии для роста микроорганизмов.

Денитрификация илом, находящимся во взвешенном состоянии. Для этой системы применяют как отдельные, так и комбинированные схемы с источником углерода в виде сырой сточной воды, активного ила, метанола, уксусной кислоты, глюкозы, производственных сточных вод и т. п.

Основная схема денитрификации с использованием сточной воды в качестве источника углерода показана на рис. 51. Первые опыты по этой схеме были проведены Брингманом в ФРГ; подробное изучение этой схемы выполнили И. Н. Чурбанова и Л. В. Янголенко (СССР, 1975)*. Эта же схема изучалась еще рядом авторов, в результате чего выявлено, что процесс по схеме на рис. 51 отличается устойчивостью и в стадии нитрификации, и в стадии денитрификации, легкостью управления. Соотношение БПК₅: N_{общ} для денитрификации может быть порядка (4—5) : 1.

Скорость денитрификации R_D определяется уравнением реакции О-порядка относительно концентрации азота нитратов, но зависит от концентрации загрязнений в сточной воде по БПК₅. Джонсон и Веня** предложили расчетное уравнение в виде

$$R_D = a (F/M)_D + b, \quad (97)$$

* Сб. трудов МИСИ, 1975, N 110.

** JWPCF, Vol. 36, 1964.

где $(F/M)_D$ — нагрузка на ил денитрификатора по БПК₅ без учета остаточной БПК₅ нитрифицированного потока; $a = 0,2$ кг БПК₅/г; $a = 0,3$ г N—NO₃ на 1 кг беззольного вещества ила.

Значения a и b даны для температуры 20° С. С учетом поправки на температуру уравнение (97) приобретает вид:

$$R_D = [a (F/M)_D + b] 10^{KT (T-20)}. \quad (98)$$

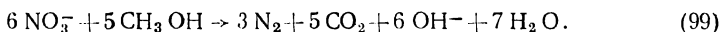
Максимальная величина $R_D = 9,5$ мг N на 1 г беззольного вещества ила в 1 ч. Увеличение нагрузки на ил денитрификатора снижает эффективность удаления азота, поскольку значительная его часть попадает в денитрификатор в виде азота аммиака. Если нагрузка по БПК намного превышает потребность в органическом углероде, выходящая из денитрификатора вода будет иметь высокую остаточную БПК. Исследованиями И. Н. Чурбановой и Л. В. Янголенко установлено, что превышение БПК над количеством химически связанного кислорода нитратов не должно быть больше 20%, в противном случае выходящая вода не будет иметь удовлетворительного качества.

В описываемой схеме количество возвратного ила может достигать 300—400% расхода воды, в связи с чем естественно увеличиваются затраты на перекачку и увеличивается объем отстойника, но обеспечивается высокая степень удаления нитратов.

Большой интерес вызвала схема денитрификации с использованием в качестве источника углерода метанола. Весь поток сточной воды проходит очистку в аэротенке с нитрификацией аммонийного азота, поступает в денитрификатор, куда подается метанол. В остальном схема аналогична показанной на рис. 51. Окисление С и N можно разделить, что позволит уменьшить объем аэротенков, но потребует устройства еще одного отстойника и дополнительной системы перекачки. Особенность использования метанола заключается в том, что это соединение окисляется легко, продукты окисления не вносят дополнительных загрязнений в очищенную сточную воду, полное разделение процессов обеспечивает оптимальные условия развития специализированных культур ила.

Экспериментально найденные значения скорости процесса с метанолом колеблются от 1 до 25 мг N на 1 г беззольного вещества ила в 1 ч.

Диссимилятивная часть процесса может быть представлена уравнением



По уравнению (99) потребность в метаноле составляет 1,91 мг на 1 мг удаленного азота. Если учесть возможное присутствие в воде нитритов и кислорода, то общая потребность в метаноле для диссимиляции M_d выразится уравнением

$$M_d = 1,91 \text{C}_{\text{NO}_3^-} + 1,14 \text{C}_{\text{NO}_2^-} + 0,67 \text{C}_{\text{O}_2}. \quad (100)$$

Расход метанола на ассимиляцию выражается уравнением

$$M_a = Y_{\text{NO}_3^-} C_{\text{NO}_3^-} P_c \cdot 2,67, \quad (101)$$

где $Y_{\text{NO}_3^-}$ — прирост ила, мг беззольного вещества на 1 мг удаленного азота; $C_{\text{NO}_3^-}$ — концентрация нитратов, мг/л; P_c — фракция углерода в беззольном веществе ила, в долях единицы; 2,67 — коэффициент перевода мг углерода в мг метанола.

Общее потребление метанола составит

$$M = M_d + M_a.$$

Если $C_{\text{NO}_2^-} = C_{\text{O}_2} = 0$; $Y_{\text{NO}_3^-} = 0,4$; $P_c = 0,5$, то

$$M = 1,97 + 2,67 \cdot 0,4 \cdot 0,5 = 2,42 \text{ CH}_3 \text{ OH/мг N—NO}_3^-.$$

Вычисленное значение M хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Скорость денитрификации при использовании метанола определяется уравнением

$$R_D = R_{D \max} \frac{C_{\text{ХПК очищ}}}{C_{\text{ХПК очищ}} + K_{\text{ХПК}}} \frac{C_{\text{NO}_3^- \text{ очищ}}}{C_{\text{NO}_3^- \text{ очищ}} + K_{\text{NO}_3^-}} 10^{K_T (T-20)}, \quad (102)$$

где $K_{\text{ХПК}}$ и $K_{\text{NO}_3^-}$ — соответственно константа Михаэлиса, выраженная по ХПК и нитратам; $R_{D \max}$ — функция дозы ила; чем выше доза ила, тем максимальная скорость денитрификации ниже. Примерно до 1 мг/л N—NO_3^- скорость R_d не зависит от концентрации нитратов.

Вместо метанола можно использовать и другие чистые вещества, что обычно экономически нецелесообразно. Скорости денитрификации с использованием глюкозы и пептона составляют 2,3—9,3 мг N на 1 г сухого вещества ила в 1 ч.

Разработана технология с использованием избыточного ила стадии С- и N-окисления. Впервые ил для нитрат-редукции применил Вурманн. Возможны три схемы денитрификации (рис. 52): предварительная, одновременная и последующая. Эти схемы предпочтительно использовать и с экономической, и с экологической точек зрения. По сравнению с предыдущими схемами здесь меньшее количество ила удаляется с очистной станции. Потребность в кислороде складывается из расхода на С-окисление и лишь $\frac{2}{3}$ расхода на нитрификацию, поскольку часть органических веществ окисляется за счет разложения нитратов. Соотношение С : N в поступающей воде может составлять 3—5 мг БПК₅/мг N_{общ}.

Скорость процесса — функция количества и состава окисляемых органических веществ. Если окисляются ис-

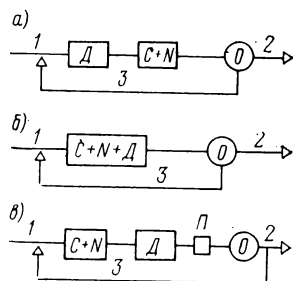


Рис. 52. Схемы комбинированной нитрификации с активным илом

а — предварительная; б — одновременная (симультианная); в — последующая; 1 — исходная вода; 2 — очищенная вода; 3 — возвратный ил

ходные вещества сточных вод, то скорости денитрификации выше, а если органические вещества ила, то меньше примерно в 10 раз.

Предложен ряд математических моделей процесса. Для практических расчетов процессов денитрификации принимают: максимальную скорость роста $\mu_{\max} = 0,3 \text{ сут}^{-1}$, константу выхода ила $Y_{\text{NH}_3} = 0,05 \text{ мг беззольного вещества на 1 мг азота аммиака}$, константу $K_S = 1 \text{ мг N-NH}_3/\text{л}$, поправку на температуру в виде $\mu_{m,T} = \mu_{m,20} \cdot 10^{0,04(T-20)}$. Низкие значения константы R_S свидетельствуют о том, что кинетика процесса описывается уравнением О-порядка, а не уравнением Моно. Критическое значение соотношения C:N для полной денитрификации определяется как $\text{БПК}_5 : \text{N}_{\text{общ}} = 4$.

Подробное руководство к проектированию систем денитрификации с использованием ила в качестве источника углерода составили Бир и Вонг (1978)*. Общая длительность обработки в системе включает время на нитрификацию T_n , на денитрификацию T_D и на постаэрацию T_a (на отдувку азота). Аэробная очистка от загрязнений исходной воды происходит со скоростями, превышающими скорость нитрификации, поэтому самостоятельный расчет этой составляющей процесса не требуется.

Длительность нитрификации определяется уравнением

$$T_n = \frac{S_{\text{FH}} [\Delta S_c Y - b_d (N_0 - N_1)]}{X [\mu_{nr} (1 - nbd) + b S_{\text{FH}}]}, \quad (103)$$

где S_{FH} — фактор запаса реактора (фактор надежности); ΔS_c — снятая за время T_n , БПК₅, мг/л; b_d — мг биомассы по беззольному веществу, разрушающейся в расчете на 1 мг N—NO₃⁻, восстановленного в денитрификаторе; N_0 и N_1 — количество биоразлагаемого азота поступающей и очищенной воды, мг/л; n — фракция азота в биомассе, в долях единицы; b — константа скорости эндогенной респирации, сут⁻¹; μ_{nr} — скорость роста при нитрификации, сут⁻¹, поправка на температуру вводится по уравнению (26); X — доза ила по беззольному веществу, мг/л; Y — коэффициент выхода по отношению к БПК₅, мг биомассы на 1 мг снятой БПК₅.

Скорость роста μ_{nr} различна для вытеснителя и смесителя. Для вытеснителя расчетное уравнение имеет вид

$$\mu_{nr} = \frac{\mu_{\max} (S_0 - S_1)}{S_0 - S_1 + (1 + r) K_S \left[\ln \frac{S_0 + r S_1}{(1 + r) S_1} \right]}, \quad (104)$$

где S_0 и S_1 — концентрация N—NH₃ в поступающей и очищенной воде, мг/л; $\mu_{\max}$ — максимальная скорость роста при нитрификации, сут⁻¹; K_S — константа Михаэлиса, мг/л N—NH₃; r — количество возрастного ила, в долях единицы от расхода воды.

Для смесителя справедливо

$$\mu_{nr} = \frac{\mu_{\max} S_1}{K_S + S_1}. \quad (105)$$

* J WPCF, Vol. 50, 1978, N 9.

Экспериментальные значения констант указанных уравнений: $n = 0,08$; $b = 0,06 \text{ сут}^{-1}$; $b_d = 2,5$; $Y = 1$. Напомним, что для расчета систем нитрификации предложены и другие формулы и рекомендации: Даунинга (Англия), ATV (ФРГ), ЕРА (США), рассмотренные выше.

Длительность пребывания в денитрификаторе определяется из трех уравнений:

$$\Delta X = \frac{T_H \mu_{nr} X}{S_{FH}}; \quad N_d = N_0 - N_1 - \Delta X n;$$

$$T_d = \frac{N_d S_{Fd}}{K_d \Delta X},$$

где S_{fd} — фактор запаса реактора (фактор надежности); K_d — коэффициент нитратной респирации (мг N—NO_3^-), расходуемого на 1 мг беззольного вещества ила за 1 сут, сут^{-1} ; N_{ot} , N_0 , N_1 — концентрация азота нитратов, восстановленного в денитрификаторе, в поступающей воде и в очищенной воде, мг/л ;

Длительность обработки в постаэраторе можно принять равной 4—5 ч или определить по формуле

$$T_a = N_d b_d n \left(\frac{\mu_{nr} T_H}{\mu_{ne1} (S_0 - S_1) S_{FH}} \right),$$

где μ_{ne1} — коэффициент скорости роста, выраженный по отношению к концентрации азота аммиака.

Таким образом, объем комбинированного сооружения, называемого теперь интегратором, составит.

$$V = T_{\text{общ}} Q,$$

где $T_{\text{общ}} = T_H + T_d + T_a$.

Денитрификация прикрепленным илом. Применяют фильтры с движением воды относительно неподвижного материала загрузки, а также с движением загрузки относительно воды (в биодисках). В качестве источника углерода используются сточная вода, метанол и другие органические вещества. Движение воды может быть сверху вниз и снизу вверх (в затопленных биофильтрах).

При применении в качестве источника углерода исходной сточной воды достигается удаление азота на 70—80%, а при использовании метанола — более 90%. Соотношение количеств метанола и азота должно быть несколько более трех.

В настоящее время наибольший интерес представляют биофильтры затопленные — с движением воды снизу вверх (ВНИИ ВОДГЕО, Кравцова, Соколова, 1977). Высокая эффективность обеспечивается при работе таких фильтров со взвешенным слоем загрузки. В этом случае размер материала загрузки может быть уменьшен, в связи с чем одновременно снизится длительность обработки воды.

Особое внимание уделяется использованию в качестве материала загрузки АУ, сочетающего функции носителя биопленки и сорбента. В исследованиях Джериса и Оуэна (1974)* была достигнута скорость удаления азота $6,7 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$ при 24°C . Гидравлическая нагрузка составляла $20\text{—}50 \text{ м}/\text{ч}$, что соответствовало длительности пребывания воды всего $3\text{—}10 \text{ мин}$. Аналогичный результат был получен и при использовании песка в качестве материала загрузки. При пребывании в биофильтре в течение

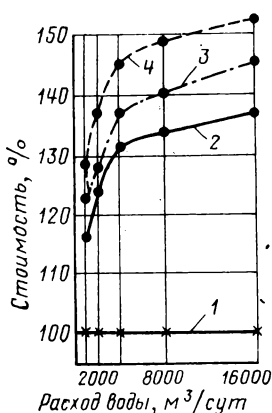


Рис. 53. Сравнительная оценка приведенных затрат систем биологической денитрификации в Дании

1 — для традиционной биологической очистки без нитрификации; 2 — для денитрификации со взвешенной культурой ила и использованием сточной воды в качестве источника углерода; 3 — для денитрификации с прикрепленной культурой ила и метанолом; 4 — для денитрификации со взвешенной культурой ила и метанолом

$6,5 \text{ мин}$ и нагрузке по воде $37 \text{ м}/\text{ч}$ удаление азота составило 99% . Работа таких фильтров осложняется контролированием биомассы пленки.

Кинетика денитрификации в биофильтрах описана во многих исследованиях. Есть попытки связать скорость процесса с количеством биопленки. В частности, показано, что 1 мг биопленки в 1 сут удаляет $0,074 \text{ мг N—NO}_3^-$ независимо от концентрации азота нитратов.

При денитрификации образуется прирост ила в количестве примерно $0,5 \text{ мг}$ сухого вещества ила на 1 мг снятой БПК₅ в комбинированных системах и $0,5 \text{ мг}$ сухого вещества ила на 1 мг удаленного азота нитратов в раздельных системах, т. е. меньше, чем в системах окисления кислородом. Индекс ила составляет $50\text{—}100 \text{ мг}/\text{л}$ беззольного вещества ила при его зольности около 70% . Сгорание азота в иле $5\text{—}7 \text{ мг N}/\text{мг}$ сухого вещества.

После денитрификации в биофильтре необходима также постаэрация. Постаэрация обеспечивает отдувку азота из жидкости (приводящего в противном случае к флотированию ила в отстойнике), насыщение воды кислородом и предотвращение дальнейшего образования азота, стабилизацию ила, удаление избыточного углерода, особенно метанола. В зависимости от действия каждого фактора в отдельности длительность постаэрации различна —

* Цит. по Кристенсену и Херемеесу, 1977.

от нескольких минут до нескольких часов. Обычно принимают длительность отдувки 30—50 мин.

Экономическую оценку биологической денитрификации дали многие исследователи. На рис. 53 приведены результаты сравнения трех видов процесса: денитрификации в аэротенках с комбинированным илом со сточной водой в качестве источника углерода (I); в биофильтрах по раздельной схеме с метанолом (II) и в аэротенках по раздельной схеме с метанолом (III).

Стоимостный индекс подсчитан по приведенным затратам, при этом период окупаемости принят равным 20 годам при ежегодной прибыли 15%. При использовании самого дешевого варианта денитрификации стоимость станции увеличивается на 35% по сравнению со станцией обычной биологической очистки (расход воды 10 тыс. м³/сут), при самом дорогом варианте — на 50%.

Пути интенсификации процессов биологической денитрификации

Как уже указывалось, в системах денитрификации с затопленными биофильтрами значительно увеличиваются скорости процесса, в связи с чем необходимы дальнейшие исследования конструкции сооружений и режима их работы.

Эффект денитрификации можно повысить путем комбинации предварительной химической обработки сточной воды известью с последующей биологической денитрификацией и окончательным отстаиванием при добавке хлорного железа и полиэлектролитов (Лукаш, 1978)*.

Схемы очистки воды показаны на рис. 54. Схема на рис. 54, а характеризуется возвратом большого количества смеси из пруда в денитрификатор (до 400%), а на рис. 54, б — использованием части сырого стока в денитрификаторе. В условиях опыта (Южная Африка) было найдено, что для глубокой нитрификации и снижения ХПК достаточно 8—11 ч, а для денитрификации до концентрации азота нитратов менее 10 мг/л — 6 ч. Менее энергоемкой является схема на рис. 54, б, где не требуется рекарбонизации. Фосфор был удален полностью — остаточная концентрация составляла менее 0,2 мг/л.

При химической обработке добавляли известь в концентрации 350—450 мг/л и проводили флотацию в течение 28 мин, в результате чего ХПК воды составляла 90—116 мг/л при концентрации N—NH₃ 20—24 мг/л. Скорость процесса при денитрификации по схеме на рис. 54, а была равна 3, а по схеме на рис. 54, б — 0,5 мг N—NO₃⁻/г беззольного вещества ила в 1 ч.

Фейпом, Пиккардом и Дель Цаппо (Дегремон, Франция) проведены исследования (1978)* стоков производства молока с содержанием азота 100—500 мг/л. В предыдущих исследованиях

* Prog. Wat. Techn., Vol. 10, Nos 1/2.

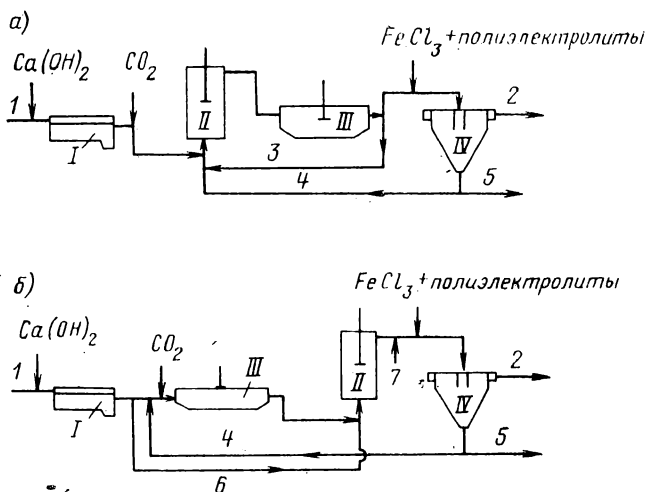


Рис. 54. Схема биологической денитрификации воды, обработанной известью
 а — для денитрификации общего расхода исходной воды с рециклом большого количества нитрифицированного стока; б — для деления исходного стока на нитрификацию и денитрификацию; I — первичный отстойник; II — денитрификатор; III — биологический пруд-нитрификатор; IV — вторичный отстойник; 1 — исходная сточная вода; 2 — очищенная вода; 3 — возврат нитрифицированного стока; 4 — возвратный ил; 5 — сброс избыточного ила; 6 — осветленная в первичном отстойнике вода

концентрации азота были в 10 раз меньше. Схема очистки показана на рис. 55. Экспериментально найдено, что примененная схема процесса обеспечивает требуемую степень очистки — содержание азота аммиака до 25 и азота нитратов до 5 мг/л.

Развитием технологии предварительной денитрификации можно считать ступенчатую схему с многократным повторением бескислородных и аэрируемых зон (рис. 56). Эта схема применена в настоящее время в ряде действующих сооружений в Европе и США. Сравнительная оценка отдельных и комбинированных

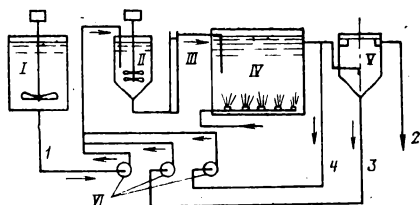


Рис. 55. Схема биологической денитрификации с промежуточной бескислородной зоной

I — усреднитель; II — бескислородная зона (с мешалкой); III — регулятор давления; IV — аэротенк; V — отстойник; VI — насосы; 1 — исходная сточная вода; 2 — очищенная вода; 3 — возвратный ил; 4 — возврат смеси воды и ила

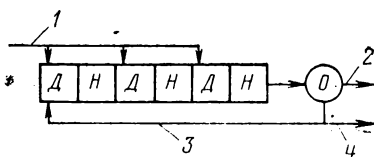


Рис. 56. Схема комбинированной нитрификации - денитрификации (ступенчатая денитрификация)

Д — денитрификаторы; Н — нитрификаторы; О — отстойник; 1 — подача сточной воды; 2 — очищенная вода; 3 — возвратный ил; 4 — сброс избыточного ила

систем (т. е. С-и N-окисление и денитрификация происходят в разных сооружениях и в одном) выполнена Саттоном, Мэрфи и Джейнком (1978)*. Объемы сооружений при использовании таких систем практически не отличаются.

Ша и Кульман (1978)** указали на необходимость дальнейшего развития математических моделей нитрификации и денитрификации. Основываясь на уравнении кинетики Моно, они предложили дисубстратные модели: для нитрификации в качестве лимитирующих субстратов приняли азот аммиака и растворенный кислород, а для денитрификации — азот нитратов и растворенный органический углерод. Уравнение роста микробальной культуры в этом случае записывается в виде

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S_1}{K_{S_1} + S_1} \frac{S_2}{K_{S_2} + S_2}. \quad (107)$$

Экспериментально определено, что для нитрификации, например, константы процесса получаются $\mu_{\max} = 2,5 \text{ сут}^{-1}$, $K_{S_1} = 15 \text{ мг/л}$ и $K_{S_2} = 1\text{—}2 \text{ мг/л}$.

На основании анализа дисубстратной модели авторы пришли к выводу о целесообразности разделения процессов С- и N-окисления, так как сильно отличаются скорости роста культур гетеротрофов и автотрофов-нитрификаторов.

Для денитрификаторов найдено, что при концентрации азота нитратов 20—30 мг/л их удаление происходит по уравнению реакции 1-го порядка. (Отметим, что этот вывод противоречит всем предыдущим наблюдениям о независимости скорости денитрификации от концентрации нитратного азота). Для полноты удаления азота концентрация по БПК (углероду) должна быть в 3 раза выше, чем N.

В заключение следует отметить, что процесс денитрификации хорошо изучен, он применим для обработки многих видов стоков в разных технологических модификациях. Процесс определяют температура воды, pH, щелочность среды, источник углерода, наличие кислорода (в микроокружении клетки) и некоторые другие факторы. Процесс денитрификации можно осуществить в аэротенках, биофильтрах. Для примерного определения объемов сооружений скорость денитрификации с метанолом можно принять равной 10, со сточной водой — 5, а с илом — до 3 мг N/мг беззольного вещества ила в 1 ч.

При использовании биофильтров системы нитрификации и денитрификации всегда раздельные. Лучший эффект очистки обеспечивает затопленные биофильтры с фильтрацией снизу вверх со взвешенным слоем загрузки. Главная нерешенная проблема при использовании таких биофильтров — предотвращение вымывания материала загрузки. При денитрификации образуется не-

* Prog. Wat. Techn., Vol. 10, Nos. 1/2.

** Biotechnology and Bioengineering, Vol. XX, 1978.

большое количество избыточного ила — 0,4 мг беззольного вещества ила на 1 мг удаленного азота. Характеристики ила аналогичны илу обычных систем аэробной биологической очистки.

8. МЕТАНТЕНКИ

Анаэробное сбраживание осадков по сравнению с аэробной обработкой имеет ряд преимуществ: значительно меньший прирост ила, образование полезного газа, высокая скорость отмирания патогенной микрофлоры, образование осадка, пригодного

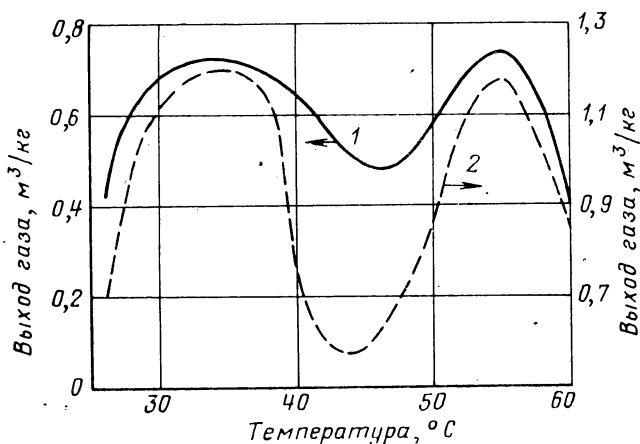


Рис. 57. Влияние температуры брожения на выход газа с 1 кг поданного беззольного вещества (1), с 1 кг сброженного беззольного вещества (2) (по данным 23 исследований различных авторов)

для использования в сельском хозяйстве, возможность проведения процесса при любой, сколь угодно большой концентрации органического вещества.

Известны две основные разновидности сбраживания, применяемого в производственных условиях: мезофильное и термофильное. Интервал температур мезофильного процесса 28—35° С и термофильного 48—55° С. В интервале между 35 и 48° С сбраживание практически неосуществимо. Наблюдениями Хиллса и Шредера (1969)* было установлено, что если при температуре 41° С процесс еще заметен, то при 42,5° С газовыделение снижается в 6 раз, а концентрация жирных кислот возрастает в 1,6 раза. При дальнейшем повышении температуры газовыделение снижается до нуля.

Обзор результатов 23 исследований, выполненный Швериным*, показал, что влияние температуры на процесс можно представить в виде графика (рис. 57).

* Цит. по сб. ЕРА, 1978.

В производственных условиях изучено сбраживание осадков всех видов, каждого в отдельности и в смеси, при этом в СССР в последние годы предпочтение отдается термофильному сбраживанию, если затем подсушка осадков производится в естественных условиях, а за рубежом — мезофильному. В СССР выбор того или иного режима обычно диктуется видом последующей обработки осадков. В отечественной практике в производственных условиях достаточно глубоко изучен как термофильный, так и мезофильный процессы.

Общие сведения о процессе сбраживания

Анаэробное сбраживание рассматривают как двухступенчатый процесс. На первой ступени факультативные микроорганизмы путем гидролиза и ферментативного расщепления превращают сложные органические вещества осадков в низшие жирные кислоты, спирты, углекислоту, аммиак, водород и другие вещества. В основном образуются уксусная (до 70%) и пропионовая (до 15%) кислоты; остальные кислоты представлены в незначительном количестве. Микроорганизмы, обеспечивающие этот процесс, функционируют в широком диапазоне изменения условий. Длительность генерации бактерий этой фазы измеряется часами.

На второй ступени метанообразующие бактерии превращают продукты первой фазы главным образом в метан, углекислоту и другие газы, образующиеся в малых количествах. Бактерии второй фазы более чувствительны к условиям среды. Длительность генерации клеток измеряется сутками. Весь процесс в целом контролируют бактерии второй фазы. *

Беззольная часть сырых осадков городских и многих производственных сточных вод составляет 70—80% сухого вещества, из них примерно 40% представлено бионеразлагаемыми органическими веществами, во всяком случае не продуцирующими газа. Из активного ила при наличии первичных отстойников примерно 20—35% летучей части являются бионеразлагаемыми (данные Мигнона, 1978)*. Заметим, что эти цифры не согласуются с отечественными данными. Согласно СНиП II-32-74, бионеразлагаемая часть осадков первичных отстойников принимается равной 47%, а активного ила (при наличии первичных отстойников) — 56%. Безусловно, более правильно оценивать процесс сбраживания по биоразлагаемой части сбраживаемого органического вещества, однако разделить эти две части беззольного вещества в обычной контрольной практике крайне сложно, поэтому все подсчеты производят по отношению к общей органической части осадков.

Методику расчета метантенков в СССР разработали В. В. Безенов, Л. И. Гюнтер, Б. С. Зезюлин (1962). Рекомендации к расчету метантенков изложены в СНиП II-32-74 и исходят из того, что для каждого вида осадка имеется своеобразный предел сбра-

живания, зависящий от его состава: наличия жиров, белков и углеводов. В зависимости от влажности исходных осадков рекомендуются определенные дозы загрузки метантенков по объему, что определяет общий объем сооружения. Выход газов брожения зависит от предела сбраживания и объемной дозы загрузки: чем больше доза, тем меньше выход газа. Предел сбраживания (по газу) определяется по формуле, предложенной Л. И. Гюнтер

$$a = 0,92ж + 0,62у + 0,34б, \quad (108)$$

где $ж$, $у$, $б$ — содержание жиров, углеводов и белков, г на 1 г беззольного вещества осадка.

Коэффициенты в формуле (108) означают удельный выход газа в г с 1 г загружаемых в метантенк жиров, белков и углеводов. Коэффициенты получены следующим образом: по Родигеру принято, что с 1 г жиров образуется 1250 мл газов состава: 68% метана и 32% углекислоты, с 1 г распавшихся углеводов образуется 790 мл газов с содержанием метана и углекислоты по 50% и с 1 г распавшихся белков — 704 мл газов состава: 71% метана и 29% углекислоты. Плотность газов брожения указанных составов соответственно равна 1,05; 1,25 и 1,01 г/л. Специальной серией экспериментов Л. И. Гюнтер было установлено, что предел сбраживания жиров можно принять равным 70%, углеводов — 62,5% и белков — 48%. Таким образом, с 1 г загружаемых жиров выход газа составляет $1,25 \cdot 1,05 \cdot 0,7 = 0,92$ г/г, с 1 г углеводов — $0,79 \cdot 1,25 \cdot 0,625 = 0,62$ г/г и с 1 г белков — $0,704 \cdot 1,01 \times 0,48 = 0,34$ г/г.

Выход газа в зависимости от дозы загрузки определяется уравнением

$$y = a - nd, \quad (109)$$

где y — распад беззольного вещества, %; a — максимально возможное сбраживание беззольного вещества загружаемого осадка, %; n — коэффициент, зависящий от влажности осадка (принимается по таблице); d — доза загружаемого осадка, %.

Поскольку весовое количество газа принимается равным 1 г на 1 г распавшегося беззольного вещества, y в формуле (109) символизирует и процент сбраживания беззольного вещества по газу, и выход газа с 1 г загруженного беззольного вещества осадка (г/г).

Обобщающий обзор представлений о метановой ферментации и о практике расчета сооружений в США дал Мигнон (ЕРА, 1978). В США процент распада органического вещества определяют в зависимости от произведения возраста ила на температуру брожения (рис. 58). Как видно из эксплуатационных данных, для всех видов осадков городских сточных вод имеется практический верхний предел распада беззольного вещества — около 50—55%. Если при этом учесть, что биоразлагаемая часть органического вещества также составляет примерно 55—60%, то ясно, что степень сбраживания осадков близка к 90—95%. [Представляет ин-

терес утверждение Димовского (1978) о том, что предел сбраживания прямо зависит также от исходной концентрации органического вещества в осадке].

Кларком получена зависимость между органической нагрузкой и возрастом ила при условии достижения максимального сбраживания (рис. 59). При повышении органической нагрузки возраст ила должен понижаться, так как в противном случае продукты распада могут достичь уровня, когда они становятся ингиби-

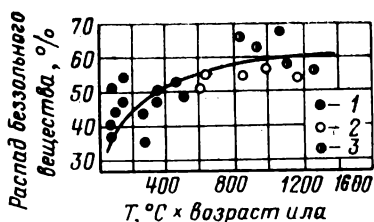


Рис. 58. Распад беззольного вещества смеси осадков первичных отстойников и ила городских станций

1 — полупроизводственная установка Торпи (1955); 2 — очистная станция Гейбер (1954); 3 — очистная станция Торпи (1954)

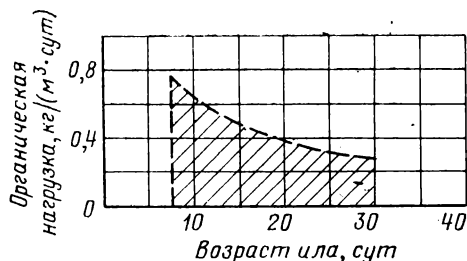


Рис. 59. Соотношение между концентрацией сырых осадков по сухому веществу, органической нагрузкой и возрастом ила для нормального процесса брожения (заштрихованный участок ограничивает пределы условий нормального процесса брожения)

торами процесса. Система метантенка устойчива, если она эксплуатируется в условиях, соответствующих площади под кривой на рис. 59.

Большую роль в работе метантенков играет перемешивание. Если сооружение представляет собой смеситель, то значит время перемешивания вновь поступающей порции значительно меньше гидравлического расчетного времени пребывания. Соотношение между этими величинами равно примерно 0,08. Так, если гидравлическое время пребывания в метантенке 15 сут, то «проскок» может быть спустя $15 \cdot 0,08 = 1,2$ сут после впуска.

Смешение в метантенке складывается из двух слагаемых — микро- и макросмешения. Микросмешение — это смешение на уровне молекулярных систем, что соответствует истинному пониманию полного смешения в биологии, а макросмешение — это перемешивание потока с содержимым сооружения. Сейчас ведутся исследования с целью количественного определения действия макро- и микросмешения. Эти различия определяют многие явления в биологической очистке — влияние температуры, pH, кислорода и т. п.

Эффективность применения перемешивающего устройства может быть оценена размером площади и объемом зоны, где обеспечивается микросмешение.

Перемешивание в метантенке может быть осуществлено рециркуляцией газа, механической мешалкой, насосами или комбинацией этих систем. Все существующие на данный момент способы перемешивания описали Малина и Михозльс (1976)*. В отечественной практике, как известно, мешалки практически не используются, хотя их всегда устанавливают в сооружении. Однородность содержимого метантенка обеспечивается режимом впуска и выпуска и подогревом осадка с помощью инжекторов.

Иловая жидкость из метантенков имеет небольшой объем (по отношению к общему расходу воды), но высокие концентрации загрязнений, вследствие чего при возврате ее в начало очистных сооружений создается большая дополнительная нагрузка на них и ухудшается качество очищенной воды. При возвращении всей иловой воды перегрузка по взвешенным веществам на первичные и вторичные отстойники составит соответственно 230 и 60%, по фосфору — 55 и 10%. Сделан вывод, что добиваться расслаивания осадка не следует, так как сам процесс расслоения слишком длителен, а иловая вода требует самостоятельной системы обработки.

Выход газа при брожении является функцией многих факторов, но прежде всего состава осадков. Найдено, что с 1 кг распавшихся жиров выход газа составляет 1120—1530 л, с 1 кг углеводов — 810—885 л и с 1 кг белков — 585—750 л. В целом для смеси осадков первичных отстойников и ила городских станций выход газа может изменяться от 750 до 1120 л/кг сброженного органического вещества.

Газы брожения взрывоопасны при соотношении к воздуху 1 : (5—15). При большем количестве воздуха образуется смесь горючая, но не взрывоопасная. Из-за возможного присутствия в газах сероводорода они токсичны при концентрации H_2S более 100 мг/л. Газ может быть использован для разных целей, но главным образом его применяют для подогрева осадков при сбраживании.

При сбраживании осадков городских стоков не требуется подачи питательных элементов. Считается, что для анаэробного брожения достаточно чтобы $C : N : P = 100 : 15 : 1$. Некоторыми исследованиями установлено, что на процесс брожения благотворное влияние оказывает добавка железа и серы.

Для контроля процесса наряду с концентрацией низших жирных кислот (НЖК) важно определять бикарбонатную щелочность (БЩ), которая в свою очередь обуславливает рН среды. Контроль облегчается тем, что содержание CO_2 в газе — второго компонента, определяющего рН, обычно постоянно — 30—35% (рис. 60). Соотношение между общей щелочностью ОЩ и БЩ определяется уравнением

$$БЩ = ОЩ - 0,71 \text{ НЖК.}$$

* Сб. ЕРА, 1978.

На процесс брожения могут оказывать влияние различные вещества: НЖК, катионы металлов, кислород, сульфиды, аммиак и многие другие.

Исследованиями Маккарти установлено, что НЖК до концентрации 6000—8000 мг/л не токсичны по отношению к метановым бактериям, поэтому при рН от 6,6 до 7,4 система реакционноспособна. При необходимости рН регулируют добавкой щелочей кальция или магния, но не натрия или калия и аммония из-за токсичности последних.

Определение токсичных концентраций металлов оказалось сложной проблемой по ряду причин. Действие катионов зависит от их вида и концентрации, от их соотношения в растворе и в твердой фазе (токсичны только растворенные вещества), от присутствия других катионов и анионов и т. п. Вредное влияние тяжелых металлов можно исключить добавкой в метантенк

FeSO_4 , так как почти все без исключения сульфиды тяжелых металлов в воде нерастворимы. Сульфиды количественно образуются из сульфатов в условиях анаэробной микрофлоры.

Легкие металлы стимулируют процесс при концентрациях до 200—400 мг/л; до 4,5—5 г/л не оказывают заметного действия, а свыше 8—12 г/л — токсичны. Магний токсичен при концентрации 3 г/л. Аммиак полезен при содержании до 200 мг/л, а свыше 1500 мг/л ингибирует процесс при $\text{pH}=7,4-7,6$; при 3 г/л аммиак токсичен. Действие аммиака и иона аммония резко различно. Аммиак более токсичен, преобладание той или иной формы зависит от рН. По отношению к аммиаку антагонистическим действием обладают ионы калия, по отношению к натрию и калию — кальций и магний, по отношению к калию — натрий. Это означает, что токсичное действие ингибиторов может быть уменьшено введением катионов — антагонистов.

Кислород сам по себе не токсичен при концентрации его 1% по объему метантенка. Но кислород не должен попадать в метантенк из-за возможности образования взрывоопасной смеси газов.

Сульфиды растворимые токсичны при концентрации 200 мг/л.

Эффект обеззараживания осадков при мезофильном сбраживании изучен достаточно подробно. Степень обеззараживания по содержанию сальмонелл, бактерий *Pseudomonas aeruginosa* и

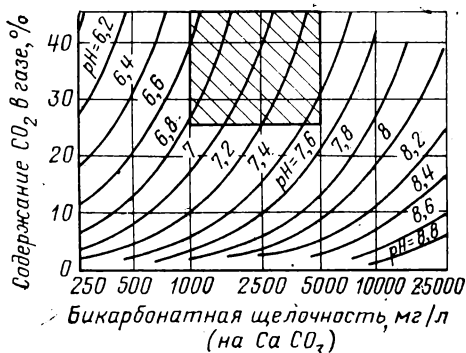


Рис. 60. Соотношение между величиной рН среды и концентрацией бикарбонатов при температуре 35° С (заштрихованный участок ограничивает пределы условий нормального процесса брожения)

фекальным колиформам обычно выше 90%. По данным лаборатории Курьяновской станции аэрации, степень обеззараживания осадков при термофильном сбраживании близка к 100%. Особенно подробно эффект обеззараживания изучен по отношению к яйцам гельминтов.

Схемы метантенков и технологический контроль

Наиболее широко применяемая во всем мире схема метантенков показана на рис. 61. Процессом можно управлять путем изменения степени уплотнения осадков, нагреванием, перемешиванием. Собственно, сбраживание происходит в первом метантенке при длительности 15—25 сут (в мезофиле), но при высокой нагрузке по органическим веществам — до $8 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$. Вторичный метантенк (необогреваемый) служит для расслаивания осадка, но теперь в основном он не считается необходимым. По такой схеме, но без вторичного метантенка и при меньших органических нагрузках работают все метантенки в СССР.

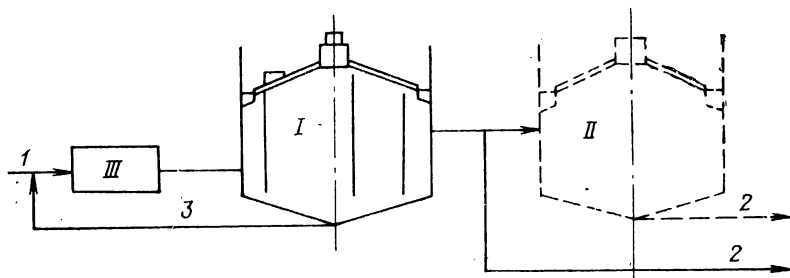


Рис. 61. Схема высоконагружаемого метантенка

I и *II* — обогреваемый и необогреваемый метантенки; *III* — нагреватель; 1 — подача сырых осадков; 2 — сброженные осадки; 3 — рецикл осадка

Более перспективен контактный процесс (рис. 62). Сброженный осадок возвращается в качестве рециркулирующего обратно в метантенк после его уплотнения и отделения иловой воды, например путем центрифугирования. Схема очистки приобретает вид, аналогичный аэробной очистке в аэротенках. Здесь можно повысить возраст ила, уменьшив гидравлическое время пребывания осадка. Содержимое метантенка в данном случае перемешивается обычно циркуляцией газа.

На рис. 63 показана схема фазовой сепарации, где разделены кислая и метановая фазы брожения. Эту схему изучали многие исследователи: Хаммер и Борхард (1969)*, Фан и Эрикссон (1973)** и др.

* JWPCF, Vol. 41, 1969, № 8.

** JWPCF, Vol. 45, 1973, № 9.

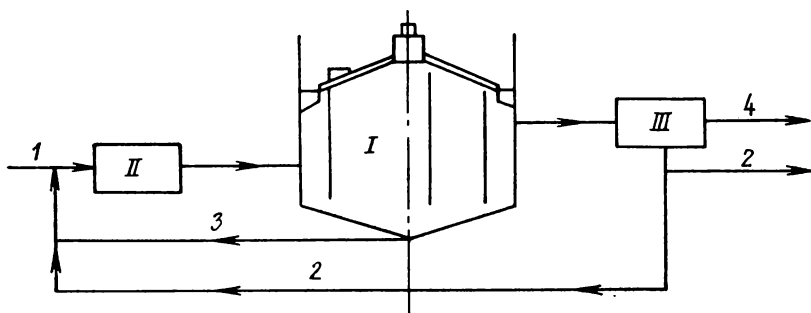


Рис. 62. Схема контактно-анаэробного процесса

I — метантенк; *II* — нагреватель; *III* — устройство для отделения иловой воды (например, центрифуга); 1 — подача сырых осадков; 2 — сброженные уплотненные осадки; 3 — рецикл неуплотненного осадка; 4 — сброс иловой воды

Фан и Эриксон, в частности, считают, что рециркуляция осадка необходима только в метановой фазе. Экспериментальное подтверждение возможности деления процесса метановой ферментации на фазы получил Н. В. Гвоздев. Осадки Курьяновской станции аэрации (г. Москва) сбразивались в термофильных условиях при дозе загрузки кислой фазы 100% и щелочной 25%. Объемы метантенков первой и второй фаз соответственно были равны 200 и 800 л. Иловая вода кислой фазы содержала НЖК 47—48 мг-экв/л и имела щелочность 15—17 мг-экв/л, а вода щелочной фазы — соответственно 5—16 и 52—69 мг-экв/л. Процесс отличается устойчивостью. Выделение газа в первой фазе составило 10—15% общего количества.

Возможность деления процесса на фазы, таким образом, неоднократно доказана экспериментально. Преимущество его перед одноступенчатой системой заключается в том, что, обеспечивая оптимальные условия для существования каждой популяции ила, удается уменьшить общий объем метантенков. Перестройка существующих станций возможна с минимумом капитальных затрат.

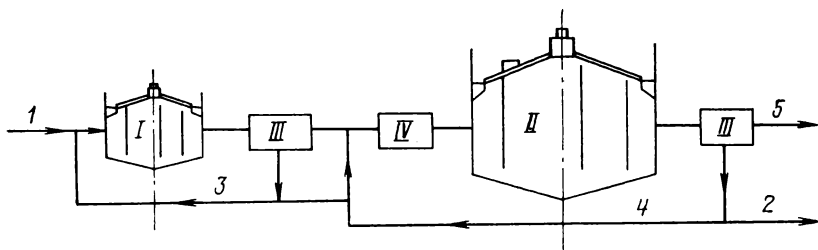


Рис. 63. Схема фазовой сепарации процесса метанового брожения

I — метантенк кислой фазы; *II* — метантенк щелочной (метановой) фазы; *III* — устройство для отделения иловой воды; *IV* — нагреватель; 1 — подача сырых осадков; 2 — сброженные уплотненные осадки; 3 — рецикл осадка кислой фазы; 4 — рецикл осадка щелочной фазы; 5 — сброс иловой воды

Температура брожения кислой фазы может быть мезофильной, что обеспечивает также экономию энергии.

Перспективное направление в интенсификации работы метантенков представляет также применение активного угля. Первые опыты с добавлением угля к осадку городских сточных вод были проведены в 1935 г. на станции Плейнфилд, а в 1936 г. на этот способ обработки уже был получен патент.

Утверждают, что при добавлении угля увеличивается скорость сбраживания, возрастает выход газа, повышается способность осадков к обезвоживанию, увеличивается температура внутри метантенка и повышается распад беззольного вещества, отслаивается чистая иловая вода, уменьшаются запахи.

Выполнено уже несколько исследований, но, по высказыванию Мигнона, не с научным подходом, а по принципу «добавляем уголь и смотрим, что будет».

Механизм действия угля неизвестен, но проблема эта привлекла в настоящее время внимание исследователей.

Определенный интерес представляет действие стероидных веществ на анаэробную микрофлору. По наблюдениям Н. В. Гвоздева, при сбраживании осадков городских сточных вод в мезофильных условиях при добавке стероидов в количестве 2 мг/л увеличивался выход газа в среднем на 10%.

Контроль работы метантенков обеспечивается только совокупностью определений параметров. Предполагается, что основными могут быть рН, бикарбонатная щелочность, НЖК и содержание CO_2 в газе.

Пример расчета метантенков по рекомендациям США

Метантенки проектируются при расходе сточных вод 15 550 (малая станция) и 155 500 м³/сут (большая станция) при концентрации по БПК₅ и взвешенным веществом 200 мг/л. Общее количество осадков по сухому веществу для малой станции 3636 и для большой 36 364 кг. Зольность осадка 25%, ила 30%, смеси 27,5% (при равном количестве сухого вещества осадка и ила). Биоразлагаемая часть составляет 47% по отношению к сухому веществу.

Принимаем для малой станции мезофильный процесс, для большой — термофильный соответственно при температурах 35 и 54,4° С.

Минимальная температура воздуха 12,2, а воды 4,5° С.

В обоих случаях требуется получить максимальный распад беззольного вещества. Из рис. 58 видно, что максимальный распад 55% может быть достигнут за 600 градусо-дней. Рециркуляция не применяется, поэтому возраст ила будет численно равен гидравлическому времени пребывания HRT. Следовательно, для мезофильного процесса $\text{HRT}_{\min} = 600 : 35 = 17$ сут, а для термофильного — $\text{HRT}_{\min} = 11$ сут.

Принимается трехсуточный запас объема, так как метантенки имеют плавающие перекрытия.

По рис. 59 находим возможную и допустимую органическую нагрузку при заданной HRT. Ее можно принять любой, если она оказывается в пределах очерченной площади под кривой на рис. 59.

У проектировщика имеются довольно большие возможности в выборе объема метантенка, так как при этом можно варьировать концентрацией подаваемого осадка — степенью его уплотнения. Нельзя только превысить верхнего предела возможного уплотнения осадков — 8—9%.

Назначается нагрузка для мезофильного процесса 12,5 кг/(м³ · сут), а для термофильного — 16,7 кг/(м³ · сут) по беззольному веществу.

Объем метантенка для малой станции составит

$$\frac{12\,775 \text{ кг б. в./сут}}{12,5 \text{ кг б. в.}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})} = 1022 \text{ м}^3,$$

а для большой станции

$$\frac{127\,750}{16,7} = 7650 \text{ м}^3,$$

Подсчитываем концентрацию сухого вещества в исходных осадках: для малой станции 5,64%; для большой станции 4,87%, что удовлетворяет поставленному выше условию.

Таким образом, минимальный объем метантенка для малой станции составил 1022, а максимальный объем — 1287 м³. Соответственно, для большой станции имеем минимальный объем 7650 и максимальный 10 446 м³.

В результате сбраживания количество беззольного вещества, распадающегося в 1 сут, составит: для малой станции $0,55 \times 5800 = 3190$, для большой 31 900 кг/сут. Процент распада по отношению к сухому веществу составит $(3190 : 8000) 100 = 39,9\%$, а по отношению к биоразлагаемой части — $(3190 : 3760) 100 = 84,8\%$.

Зольность сброженного осадка будет равна

$$\frac{(8000 - 5800) + (5800 - 3190)}{8000} = 47,6\%.$$

Выход газа определяется из условия, что выделяется 0,75—1,12 м³ газа с 1 кг распавшегося вещества, следовательно, полный выход газа составит 1076—1614 м³/сут на малой станции и в 10 раз больше — на большой станции.

Учитывая теплотворную способность газов, определяют общий выход энергии и потребность в тепле на нагрев осадка в зимнее время.

Если рассчитать метантенки для тех же исходных условий по рекомендациям СНиП II-32-74, то получим результаты, сведенные в табл. 26.

Таблица 26. Сравнительные данные расчета метантенков по рекомендациям СССР и США

Параметры расчета	СССР		США	
	Станции с расходом воды, тыс. м³/сут			
	15,5	155	15,5	155
Объем метантенка, м³	771	4089	1022—1287	7650—10446
Доза загрузки, м³/(м³·сут)	0,084	0,183	—	—
Длительность сбраживания, сут	11,9	5,5	17—20	11—14
Распад беззольного вещества, %	41,6	43,0	55	55
Выход газа, м³/сут	1096	11342	1076—1614	10760—16140
Удельный выход газа, м³/кг	0,416	0,43	—	—
То же, на 1 кг распавшегося беззольного вещества	1	1	—	—

ТЕРМОДИНАМИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Биологическая термодинамика — сравнительно молодая отрасль науки, основанная на классической термодинамике и теории информации. Задача этой науки — выяснение механизмов, управляющих законами превращения энергии в биологических системах. В общей биологии наметились два больших направления развития и использования термодинамики: первое — это расчеты энергетических превращений в организме и определение полезного действия биологических процессов и второе — исследование живых организмов как открытых термодинамических систем.

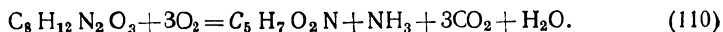
Одно из основных затруднений приложения принципов термодинамики к биологическим процессам очистки сточных вод заключается именно в том, что процессы с микроорганизмами являются открытыми системами, и, лишь за исключением реакторов-смесителей, системами неравновесными. В то же время, как известно, классическая термодинамика оперирует главным образом с закрытыми системами, которые либо находятся в равновесии, либо являются обратимыми.

В обратимых системах вся свободная энергия может быть использована на полезную работу, а в необратимых — доступной является только часть освобожденной энергии. Если определить КПД использования энергии бактериями, то можно, как показал Маккарти, теоретически рассчитать прирост биомассы и соответственно определить распределение утилизируемого вещества на синтез и энергетические потребности клетки. Представления Маккарти изложены в серии его работ.

Здесь освещаются основные положения этих работ, открывающих новое и, несомненно, плодотворное направление в развитии теоретических аспектов процессов биологической очистки и рассматриваются возможности применения концепций Маккарти к решению задач, ранее не изучавшихся в практике очистки сточных вод, а именно к оценке принципиальной возможности биологических процессов с любыми кислородными анионами элементов системы Менделеева. Исследованиями этих вопросов в 1977—1978 гг. занимался В. А. Ксенофонов (МИСИ им. В. В. Куйбышева), с участием которого написана эта глава книги.

1. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

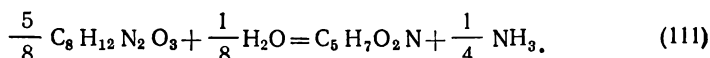
Химические превращения в биологической системе оцениваются с помощью общих сбалансированных стехиометрических уравнений реакций. Первыми подобное уравнение показали Поргес, Яцевич и Хувер, рассмотревшие окисление казеина:



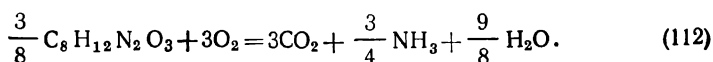
Из уравнения (110) следует, что для окисления 184 г казеина (1 моля казеина) требуется 96 г кислорода, а в результате окисления продуцируется 113 г клеточного вещества. Поскольку в процессе реакции выделяется аммиак, добавки его в исходную воду не требуется.

В формуле клеточного вещества отсутствует фосфор. Доля его в составе клетки очень невелика и поэтому для упрощения расчетов без большой погрешности его можно не учитывать. Потребность в фосфоре при синтезе составляет примерно $\frac{1}{5}$ потребности в азоте, следовательно, для окисления 184 г казеина необходимо иметь $14 : 5 = 2,8$ г фосфора. Общее уравнение (110) является суммой двух уравнений — синтеза клеток и энергетических реакций (это положение верно для всех биологических реакций, кроме фотосинтетических).

Для окисления казеина уравнение, описывающее синтез клеток, имеет вид

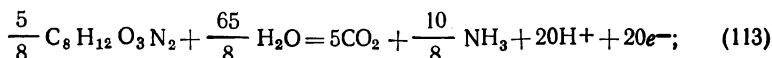


В свою очередь для энергетических преобразований при окислении казеина справедливо уравнение

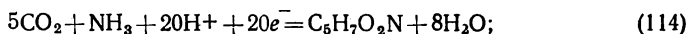


Уравнения (111) и (112) заключают в себе окислительно-восстановительные превращения с переносом электронов от донора к акцептору. Соответственно имеем:

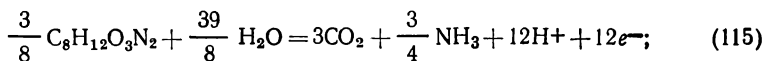
реакцию синтеза относительно донора электронов



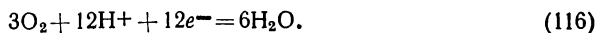
реакцию синтеза относительно акцептора электронов



энергетическую реакцию относительно донора

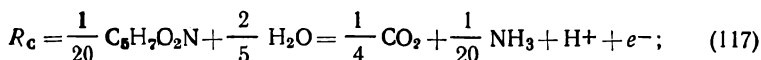


энергетическую реакцию относительно акцептора

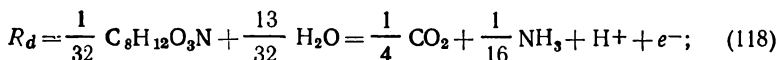


Все четыре уравнения в сумме составят уравнение (110). В реакциях синтеза и энергии донор электронов один и тот же, поэтому для описания окислительной системы достаточно трех реакций: (115), (116) и суммы (113) и (114). Эти реакции записываются по отношению к одному электрону и чтобы электрон находился в правой части уравнения.

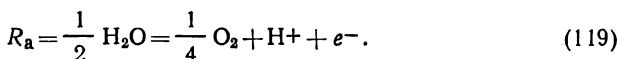
В новой форме имеем:
реакцию синтеза клеток R_c



реакцию донора электронов R_d



реакцию акцептора электронов R_a



Для реакций, записанных в такой форме, в таблицах термодинамических величин можно найти значения свободной энергии Гиббса $\Delta G_{(w)}$.

Общее стехиометрическое уравнение R является алгебраической суммой трех составляющих R_d , R_a , R_c :

$$R = R_d - f_e R_a - f_s R_c, \quad (120)$$

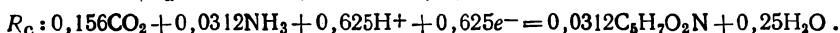
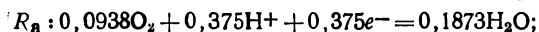
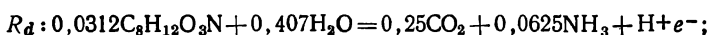
где f_e — часть электронов донора, расходуемая на энергетические преобразования; f_s — часть электронов донора, расходуемая на реакции синтеза.

В итоге

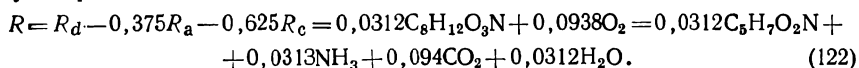
$$f_e + f_s = 1. \quad (121)$$

Для уравнения (121) величина f_e , т. е. часть электронов, расходуемая на энергетические преобразования, равна 0,375. Величина f_e получается в результате деления числа электронов, участвующих в энергетической реакции, равного 12, на общее число электронов донора 32. Тогда величина $f_s = 1 - f_e = 0,625$.

С учетом f_e и f_s окислительные полуреакции казеина имеют вид:



Суммарно



Уравнение (122) аналогично уравнению (110), но написано относительно одного электрон-эквивалента донора электронов. Чтобы получить уравнение (110) в общем виде, надо уравнение (122) умножить на общее число электронов, участвующих в реакциях (113) и (115), т. е. на 32.

В табл. 27 показаны окислительно-восстановительные полуреакции по отношению к наиболее изученным донорам и акцепторам электронов*.

* Цит. по Маккарти, 1975; реакции № 7—12 дописаны авторами книги.

Таблица 27. Окислительно-восстановительные реакции

№ реакции	Полуреакции	Выход энергии
Реакции для описания синтеза клеток (R_c)		
1	Аммиак как источник азота $\frac{1}{20} C_5H_7O_2N + \frac{9}{20} H_2O = \frac{1}{5} CO_2 + \frac{1}{20} HCO_3^- + \frac{1}{20} NH_4^+ + H^+ + e^-$	
2	Нитрат как источник азота $\frac{1}{20} C_5H_7O_2N + \frac{11}{28} H_2O = \frac{1}{28} NO_3^- + \frac{5}{28} CO_2 + \frac{29}{28} H^+ + e^-$	—
Реакции для акцептора электронов (R_a)		
3	Аэробное окисление $\frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{4} O_2 + H^+ + e^-$	+18,675
4	Денитрификация $\frac{1}{10} N_2 + \frac{3}{5} H_2O = \frac{1}{5} NO_3^- + \frac{6}{5} H^+ + e^-$	+17,128
5	Восстановление сульфатов $\frac{1}{16} H_2S + \frac{1}{16} HS^- + \frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{8} SO_4^{2-} + \frac{19}{18} H^+ + e^-$	—5,085
6	Метановая ферментация $\frac{1}{8} CH_4 + \frac{1}{4} H_2O = \frac{1}{8} CO_2 + H^+ + e^-$	—5,763
7	Восстановление иодатов $\frac{1}{6} I^- + \frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{6} IO_3^- + H^+ + e^-$	+15,09
8	Восстановление броматов $\frac{1}{6} Br^- + \frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{6} BrO_3^- + H^+ + e^-$	+22,81
9	Восстановление хлоратов $\frac{1}{6} Cl^- + \frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{6} ClO_3^- + H^+ + e^-$	+23,88

№ реакции	Полуреакции	Выход энергии
10	Восстановление перхлоратов $\frac{1}{8} \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{8} \text{ClO}_4^- + \text{H}^+ + e^-$	-2,89
11	Восстановление хроматов $\frac{1}{2} \text{Cr}(\text{OH})_3 + \frac{5}{3} \text{OH}^- = \frac{1}{3} \text{CrO}_4^{2-} + \frac{4}{3} \text{H}_2\text{O} + e^-$	+22,48
12	Восстановление бихроматов $\frac{1}{3} \text{Cr}^{3+} + \frac{7}{6} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \frac{14}{6} \text{H}^+ + e^-$	+8,69

Реакции доноров электронов (R_d)

Органические доноры (гетеротрофы)		
13	Бытовые сточные воды $\frac{1}{50} \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} + \frac{9}{25} \text{H}_2\text{O} = \frac{9}{50} \text{CO}_2 + \frac{1}{50} \text{NH}_4^+ +$ $+ \frac{1}{50} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + e^-$	-7,6
14	Белки $\frac{1}{66} \text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_4 + \frac{27}{66} \text{H}_2\text{O} = \frac{8}{33} \text{CO}_2 + \frac{2}{33} \text{NH}_4^+ +$ $+ \frac{31}{33} \text{H}^+ + e^-$	-7,7
15	Углеводы $\frac{1}{14} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	-10
16	Жиры $\frac{1}{46} \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} + \frac{15}{46} \text{H}_2\text{O} = \frac{4}{23} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	-6,6
17	Ацетат $\frac{1}{8} \text{CH}_3\text{COO}^- + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{8} \text{CO}_2 + \frac{1}{8} \text{HCO}_3^- +$ $+ \text{H}^+ + e^-$	-6,61

№ реакции	Полуреакции	Выход энергии
18	Пропионат $\frac{1}{14} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \frac{5}{14} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{7} \text{CO}_2 +$ $+ \frac{1}{14} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + e^-$	-6,66
19	Бензонат $\frac{1}{30} \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \frac{13}{20} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{5} \text{CO}_2 +$ $+ \frac{1}{30} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + e^-$	-6,89
20	Этанол $\frac{1}{12} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{6} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	-7,59
21	Лактат $\frac{1}{12} \text{CH}_3\text{CHONCOO}^- + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{6} \text{CO}_2 +$ $+ \frac{1}{12} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + e^-$	-7,87
22	Пируват $\frac{1}{10} \text{CH}_3\text{COCO}^- + \frac{2}{5} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{5} \text{CO}_2 + \frac{1}{10} \text{HCO}_3^- +$ $+ \text{H}^+ + e^-$	-8,55
23	Метанол $\frac{1}{6} \text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{6} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{6} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	-8,97
24	Любое органическое вещество $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_\omega + (2x - z) \text{H}_2\text{O} = x\text{CO}_2 + \omega\text{NH}_4^+ +$ $+ (4x + y - 2z - 4\omega) \text{H}^+ + (4x + y - 2z - 3\omega) e^-$ Неорганические доноры (автотрофы): $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$	+17,78
25		
26	$\frac{1}{8} \text{NH}_4^+ + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{8} \text{NO}_3^- + \frac{5}{4} \text{H}^+ + e^-$	+8,25

№ реакции	Полуреакции	Выход энергии
27	$\frac{1}{6} \text{NH}_4^+ + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{6} \text{NO}_2^- + \frac{4}{3} \text{H}^+ + e^-$	+7,85
28	$\frac{1}{6} \text{S} + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{6} \text{SO}_4^{2-} + \frac{4}{3} \text{H}^+ + e^-$	-4,65
29	$\frac{1}{16} \text{H}_2\text{S} + \frac{1}{16} \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} +$ $+ \frac{19}{16} \text{H}^+ + e^-$	-5,09
30	$\frac{1}{8} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \frac{5}{8} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{4} \text{SO}_4^{2-} + \frac{5}{4} \text{H}^+ + e^-$	-5,09
31	$\frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{H}^+ + e^-$	-9,67
32	$\frac{1}{2} \text{SO}_3^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + e^-$	-10,60

2. ФОРМУЛА ГИПОТЕТИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СТОЧНОЙ ВОДЫ

Для написания стехиометрического уравнения необходимо знать химический состав окисляемых примесей. Применительно к сточным водам сложного состава должно быть известно среднее статистическое соотношение основных элементов в общем комплексе органических веществ, для чего требуется расшифровать значения коэффициентов в формуле $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_\omega$. Обычно наличие других элементов (фосфора, серы, металлов) во внимание не принимается из-за относительно малого содержания по отношению к главным компонентам органических веществ сточной воды.

Самый правильный путь написания «формулы» сточной воды — это экспериментальное определение содержания элементов С, Н, N и О. Однако подобное определение в повседневной практике контроля выполнять затруднительно.

Маккарти показал, что формулу органических примесей можно составить, пользуясь обычными санитарно-химическими характеристиками состава воды: ХПК (D), общего азота (N), общего углерода (C) и общей массы беззольного вещества (W). Представление о соотношении указанных характеристик с индексами x , y , z , ω можно получить, обратившись к реакции окисления

органического вещества, написанной на электронном уровне — реакции № 24 в табл. 27. Нетрудно видеть, что общая масса беззольного вещества равна

$$W = 12x + 1y + 16z + 14\omega,$$

где цифры перед буквенными индексами — есть атомные массы углерода, водорода, кислорода и азота (даны округленно, что достаточно для практических расчетов).

ХПК в реакции № 24 табл. 27 символизируется количеством электронов, отдаваемых окисляемым веществом, т. е. $(4x + y - 2z - 3\omega)$. В единицах кислорода величина ХПК, следовательно, будет составлять

$$D = 8(4x + y - 2z - 3\omega).$$

Масса общего азота в окисляемом веществе равна $N = 14\omega$, углерода $C = 12x$.

Таким образом, написаны четыре уравнения с четырьмя неизвестными, что позволяет легко рассчитать искомые x , y , z , ω следующим образом:

$$\begin{aligned} x &= \frac{C}{12}; \\ y &= \frac{1}{9} \left(W + D - \frac{11C}{3} - \frac{5N}{7} \right); \\ z &= \frac{1}{18} \left(W - \frac{D}{8} - \frac{2C}{3} - \frac{17N}{14} \right); \\ \omega &= \frac{N}{14}. \end{aligned}$$

Если известны W , D , N и C (случай I), то задача решается самым простым образом. Наиболее часто, однако, встречается случай II, когда известны только W , D и N . В случае II для расчетов можно принять, что углерод составляет половину массы беззольного вещества, т. е. $C = W/2$; это для бытовых стоков близко к истине. Приняв это исходное положение, все остальные расчеты можно производить как показано выше.

Если информация ограничена еще более и известны только D и N (случай III), то для бытовых стоков можно принять $C = D/4$ и $W = D/2$.

Если, наконец, известна лишь ХПК воды (D) , то принимают $N = 0$, $C = D/4$ и $W = D/2$ (случай IV). Расчеты, проведенные в соответствии с двумя последними случаями, достаточны для решения меньшего числа задач. Так, в случае III можно составлять баланс потребления кислорода, азота и синтеза клеток, а в случае IV — только кислорода и синтеза, поскольку об азоте информация отсутствует.

В качестве примера, иллюстрирующего возможность применения метода Маккарти, найдем среднестатистическое соотношение C , H , O и N в клеточном веществе организмов ила, состав ко-

торого заведомо известен ($C_5H_7O_2N$). Пусть доза ила будет 3 г/л, следовательно, $W = 3000$ мг/л.

Величина химической потребности в кислороде D может быть найдена как

$$D = dW = 1,41 \cdot 3000 = 4230 \text{ мг/л,}$$

где d — удельная ХПК, равная 1,41 мг/мг вещества.

Содержание органического углерода C для практических расчетов принимаем, по данным Маккарти, равным 50% массы вещества, т. е.

$$C = 0,5W = 0,5 \cdot 3000 = 1500 \text{ мг/л.}$$

Количество органического азота N в клеточном веществе может быть принято, по данным Курьяновской станции аэрации, равным $0,117W$:

$$N = 0,117W = 0,117 \cdot 3000 = 350 \text{ мг/л.}$$

Подставляя полученные значения W , D , N и C в уравнения (124)—(127), получим:

$$x = \frac{1500}{12} = 125;$$

$$y = \frac{1}{9} \left(3000 + 4230 - \frac{11 \cdot 1500}{3} - \frac{5 \cdot 350}{7} \right) = 164,4;$$

$$z = \frac{1}{18} \left(3000 - \frac{4230}{8} - \frac{2 \cdot 1500}{3} - \frac{17 \cdot 350}{14} \right) = 58,12;$$

$$\omega = \frac{350}{14} = 25.$$

Из результатов подсчетов следует, что на каждые 125 атомов углерода приходится 164,4 атома водорода, 58,12 атома кислорода и 25 атомов азота, т. е. $C_{125}H_{164,4}O_{58,12}N_{25}$. Сделаем перерасчет относительно числа атомов каждого элемента, приняв, что число атомов N будет равно единице. Для этого все индексы следует умножить на отношение $1 : 25 = 0,04$, после чего формула состава ила приобретает вид: $C_5H_{6,57}O_{2,32}N$. Дробные числа, которые получаются при таком подсчете, являются следствием некоторой неточности анализа и возможного недоучета наличия других, не определявшихся элементов. Для получения окончательного результата дробные числа округляют до целых. Следовательно, среднестатистическое соотношение основных элементов в клеточном веществе — $C_5H_7O_2N$. Полученный результат соответствует известному составу ила и подтверждает предложенный метод составления формулы вещества.

Метод Маккарти был использован для определения формулы бытовой сточной воды. Были сделаны допущения: БПК_{полн} бытовой сточной воды принята равной 70% величины ХПК, т. е. химическая потребность в кислороде равна $D = 1,43$ БПК_{полн}.

По данным СНиП II-32-74 (табл. 26), БПК_{полн} неосветленной сточной жидкости равна 75 г/сут на одного жителя. Следова-

тельно, величина химической потребности в кислороде на одного человека D равна:

$$D = 1,43 \cdot 75 = 107,25 \text{ г/сут.}$$

Масса органических веществ в сточной воде W может быть определена, если известна удельная ХПК этих веществ d , по формуле

$$W = \frac{D}{d} 1,2 = \frac{107,25}{2} \cdot 1,2 = 64,35 \text{ г/сут на одного человека,}$$

где d — удельная ХПК (по данным авторских исследований ее можно принять равной 2 мг/мг вещества); 1,2 — коэффициент запаса, учитывающий неполное окисление органических веществ при определении ХПК бихроматным методом.

По данным проф. С. Н. Строганова, подтвержденным исследованиями в последние годы, содержание органического азота N составляет 16% величины массы белка M_b в бытовой сточной воде. По опытным данным, величину массы белка M_b в стоке можно принять равной 30% массы органических веществ W , т. е. $0,3 \cdot 64,35 = 19,3$ г/сут, откуда

$$N = 0,16 M_b = 0,16 \cdot 19,3 = 3,08 \text{ г/сут.}$$

Величина органического углерода C равна

$$C = 0,5 \cdot 64,35 = 32,17 \text{ г/сут.}$$

Используя полученные значения W , D , N и C в уравнениях (124)—(127), получим:

$$x = \frac{32,17}{12} = 2,68;$$

$$y = \frac{1}{9} \left(64,35 + 107,25 - \frac{11 \cdot 32,17}{3} - \frac{5 \cdot 3,08}{7} \right) = 5,79;$$

$$z = \frac{1}{18} \left(64,35 - \frac{107,35}{8} - \frac{2 \cdot 32,17}{3} - \frac{17 \cdot 3,08}{7} \right) = 1,22;$$

$$\omega = \frac{3,08}{14} = 0,22.$$

Как видим, на каждые 2,68 атома углерода приходится 5,79 атома водорода, 1,22 атома кислорода и 0,22 атома азота, т. е. $C_{2,68}H_{5,79}O_{1,22}N_{0,22}$. Поскольку число атомов любого элемента в любом веществе не может быть меньше единицы, то нужно сделать перерасчет относительного числа атомов каждого элемента, приняв, что число атомов азота будет равно единице. После перерасчета получим среднее статистическое соотношение элементов в бытовой сточной воде — $C_{12}H_{26}O_6N$. Для сравнения укажем, что формула бытового стока, полученная Маккарти, $C_{10}H_{19}O_3N$. Отличия в двух формулах естественны, но следует учесть и то, что при выводе нами формулы сделано много допущений, справедливость которых необходимо выявить прямыми экспериментами.

3. ПРИРОСТ ИЛА

Составление балансовых уравнений окисления, как показано выше, связано с величинами f_s и f_e — долями электронов, расходуемых соответственно в реакциях синтеза и энергии. В свою очередь f_s и f_e связаны с коэффициентом прироста ила a_s , являющимся отношением количества синтезируемых клеток к количеству снятых органических загрязнений. Связь трех величин показана на рис. 64 и определяется уравнением

$$f_e = a_s \left(1 - \frac{f_d b \theta_c}{1 + b \theta_c} \right), \quad (128)$$

где f_d — биоразлагаемая часть органического вещества активного ила, доли единицы, согласно Маккини, принимается равной 0,8 как для аэробных, так и анаэробных процессов; b — коэффициент эндогенной респирации, сут⁻¹; θ_c — возраст ила, сут.

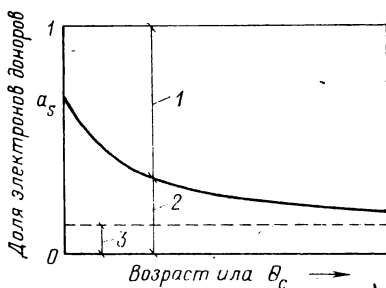


Рис. 64. Взаимосвязь числа электронов донора, расходуемых на синтез и энергетические превращения, с возрастом ила (принципиальная схема)

$$\begin{aligned} 1 - f_e &= 1 - f_s; & 2 - f_s &= a_s \left(\frac{1 - f_d b \theta_c}{1 + b \theta_c} \right); \\ 3 - &(1 - f_d) a_s \end{aligned}$$

Формула (128) выведена из уравнения материального баланса органического вещества в системе биологического реактора и отстойника с рециркуляцией активного ила в реактор и сбросом излишнего прироста ила из отстойника.

Из рис. 64 видно, что часть электронов донора уменьшается, если возраст ила увеличивается; это означает, что с ростом возраста ила прирост его становится меньше. Коэффициент прироста a_s — это часть электронов донора, участвующих в синтезе при условии, что возраст ила равен нулю. Величину a_s , необходимую для подсчета f_s и f_e , можно найти тремя способами: экспериментально, по опубликованным данным и путем термодинамических расчетов.

При экспериментальном определении a_s прирост измеряется при известном возрасте ила, поэтому не обязательно далее подсчитывать величину a_s (если не преследовать особых целей), поскольку ответ сразу получается в нужных единицах f_s и f_e .

Если a_s находят по опубликованным данным, то f_s следует определять по формуле (128).

Ряд исследователей высказали предположение, что на основании термодинамических свойств окислительной системы можно теоретически предсказать (рассчитать) ожидаемый выход (прирост) клеток.

Сформировались три школы развития представлений о связи термодинамики с процессами окислительного метаболизма и прироста клеток: Маккини, Сервизи и Богана, Маккарти. Термодинамические теории разрабатывались применительно к гетеротрофным и хемосинтезирующим автотрофным бактериям.

Маккини исходил из того, что энергия; доступная микроорганизмам, пропорциональна изменению энергии тепла, выделяющегося при метаболизме, при этом первоначально предполагалось, что природа субстрата значения не имеет. Позднее Маккини совместно с Боркхедом показали, что прирост биомассы зависит от природы субстрата.

Сервизи и Боган выдвинули постулат, что выход клеток (Y) пропорционален количеству АТФ ($N_{\text{АТФ}}$), образующейся с единицы утилизированного субстрата. Позднее эти же авторы предположили, что количество $N_{\text{АТФ}}$ должно быть пропорционально выделяющейся свободной энергии реакции ($\Delta G_{\text{окисл}}^0$). Таким образом:

$$\begin{aligned} Y &= K_1 N_{\text{АТФ}}; \\ N_{\text{АТФ}} &= -K_2 \Delta G_{\text{окисл}}^0; \\ Y &= -K_1 K_2 \Delta G_{\text{окисл}}^0, \end{aligned}$$

где K_1, K_2 — коэффициенты пропорциональности; $\Delta G_{\text{окисл}}^0$ — изменение свободной энергии реакции окисления.

Знак минус в уравнении означает, что происходит выделение свободной энергии. Предполагается, что при окислении субстрата из смеси веществ утилизация каждого компонента и обусловленный им рост происходят независимо друг от друга.

Маккарти в разработке своей теории исходил из тех же принципов, что Сервизи и Боган, а именно, что на каждый моль генерируемой АТФ образуется постоянное количество клеточного вещества.

В окончательном виде найдено, что подсчет a_s может быть выполнен по формулам

$$a_s = \frac{1}{1+A}; \quad (129)$$

$$A = - \frac{\Delta G_p/n^m + \Delta G_n/n + \Delta G_c}{n\Delta G_r}, \quad (130)$$

где ΔG_p — энергия, необходимая для превращения источника углерода в промежуточное (ключевое) вещество — пировиноградную кислоту (ПВК); ΔG_n — энергия перевода окисленных форм азота в азот аммиака; ΔG_c — энергия перевода ПВК в клеточный материал; n — к. п. д. переноса энергии; для биологических трансформаций принимается в среднем равным 0,6; m — коэффициент, равный +1, если $\Delta G_p > 0$ и —1 при $\Delta G_p < 0$; ΔG_r — выход энергии реакции окисления, равный разности свободной энергии донора электронов $\Delta G_{(w)d}^0$ и акцептора электронов $\Delta G_{(w)a}^0$.

Коэффициент A представляет собой отношение электрон-эквивалентов субстрата, использованных для энергетических превращений, к числу электрон-эквивалентов, использованных

для синтеза клеточного вещества, т. е. $A_s = (1 - a_s)/a_s$, где a_s может быть подсчитана по уравнению (129).

Уравнение (130) для определения величины A получено исходя из следующих рассуждений.

Количество энергии синтеза ΔG_s кроме всего прочего зависит от источника углерода. Для гетеротрофного и хемоавтотрофного синтеза пути превращения исходного вещества в материал клетки имеют определенную общность. Органическое вещество при гетеротрофном синтезе или CO_2 при автотрофном вначале транс-

формируются в ПВК, а затем — в материал тела клетки (рис. 65). При перестройке органического вещества в ПВК в одних случаях внешняя энергия может потребоваться (например, для ацетата), а в других — может выделяться (например, при окислении глюкозы). При трансформации CO_2 в ПВК требуется затратить 27 ккал/ (электрон-моль) энергии. Эта часть затрат ΔG_p . Она складывается из свободной энергии донора электронов и ПВК:

$$\Delta G_p = \Delta G_{(w)d}^0 + 8,54,$$

где 8,54 — $\Delta G_{(w)}^0$ ПВК.

При синтезе клеточного вещества используется азот аммиака. Если он присутствует в исходном стоке, то никаких дополнительных затрат

энергии не требуется. Если же азот находится в окисленной форме, как, например, при денитрификации в виде нитратов, то вначале необходим перевод нитратов в аммонийную форму, на что затрачивается энергия ΔG_n . В данном случае речь идет о перестройке азота, используемого в синтезе, а не в диссимиляционном окислении.

Последняя часть энергетических затрат связана с перестройкой ПВК в материал клетки, на что расходуется энергия ΔG_c , равная 7,5 ккал/моль (или ккал/эл-эquiv) для любого вида синтеза — авто- или гетеротрофного. *

Сумма трех видов затрат с учетом к. п. д. биологических процессов в расчете на 1 эл-эquiv синтезируемого вещества составляет энергию синтеза ΔG_s .

$$\Delta G_s = \Delta G_p/n^m + \Delta G_n/n + 7,5.$$

Эту необходимую энергию микроорганизмы получают из реакции окисления исходного вещества ΔG_r , при этом учитывается доля n полезно усваиваемой клетками энергии. Поскольку расчет ведется на 1 эл-эquiv клеточного вещества, то вводится коэф-

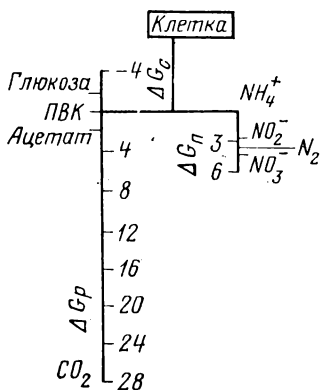


Рис. 65. Затраты энергии на синтез клеточного вещества в гетеротрофных и автотрофных биологических процессах

фициент A , символизирующий величину удельной энергии, затрачиваемой на синтез 1 эл-эkv клеточного вещества. Таким образом, имеем

$$-n\Delta G_r A = \Delta G_s,$$

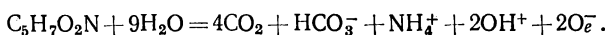
откуда

$$A = - \frac{\Delta G_s}{n\Delta G_r}. \quad (131)$$

Знак минус в формуле (131) означает, что в реакции окисления энергия выделяется.

Еще одно пояснение касается выражения количества клеточного вещества в расчете на 1 эл-эkv.

Число электрон-эквивалентов в моле клеточного вещества можно подсчитать, написав полуреакцию окисления клеточного вещества:



Из этого уравнения следует, что 1 моль клеточного вещества $C_5H_7O_2N$ эквивалентен 20 электронам, следовательно, 1 эл-эkv клеточного вещества — это $1/20$ массы моля, т. е. $113 : 20 = 5,65$ г. Один электрон-эквивалент может быть выражен по отношению к любому элементу состава клетки. Так, 1 эл-эkv клеточного вещества равен 3 г углерода ($5 \cdot 12/20 = 3$) или 0,7 азота ($14/20 = 0,7$).

При всех выполненных энергетических подсчетах допускается, что никаких других энергетических затрат, кроме затрат на синтез, нет. Все прочие энергетические потребности клетки в этих расчетах приравниваются нулю.

Таким образом, воспользовавшись данными таблиц термодинамических величин, для большинства органических веществ можно подсчитать соответственно величины A , a_s , а затем, задавая возрастом ила, f_s и f_e .

Чтобы перевести величину a_s в известный коэффициент выхода клетки Y , выраженный в г ила на 1 г удаленного субстрата, его нужно умножить на $113/8 \cdot 20 = 0,7$ (113 — молекулярная масса клеточного вещества, 8 — кислородный эквивалент 1 электрона, 20 — массовый эквивалент 1 электрона).

Автором термодинамической оценки окислительных процессов Маккарти выполнены расчеты коэффициента выхода клеток по выведенным уравнениям для гетеротрофных и автотрофных реакций. Результаты расчета сравнивались с опубликованными данными (табл. 28). Полученные результаты представляют большой практический интерес, так как являются основанием для критического анализа предложенной теории расчета.

Из таблицы видно достаточно близкое совпадение расчетных и экспериментальных данных, что позволяет рекомендовать метод термодинамических подсчетов для широкого использования.

Таблица 28. Прирост ила в реакциях гетеротрофного и автотрофного окисления

Донор электронов	Акцептор электронов	a_s		Донор электронов	Акцептор электронов	a_s	
		расчетная	по опубликованным данным			расчетная	по опубликованным данным
Гетеротрофное окисление				Автотрофное окисление			
Глюкоза	O ₂	0,72	0,79	S	O ₂	0,21	0,22
Фруктоза	O ₂	0,72	0,74		S ₂ O ₃ ²⁻	O ₂	0,21
Лактоза	O ₂	0,72	0,74	NH ₄ ⁺		O ₂	0,11
Сахароза	O ₂	0,72	0,75		H ₂	O ₂	0,24
Глицин	O ₂	0,64	0,52	Fe ²⁺		O ₂	0,071
Аланин	O ₂	0,64	0,52		S ₂ O ₃ ²⁻	O ₃	0,2
Глутамат	O ₂	0,64	0,55	H ₂		CO ₂	0,042
Бензоат	O ₂	0,60	0,46				
Пропионат	O ₂	0,59	0,58				
Ацетат	O ₂	0,59	0,58				
Метанол	NO ₃ ⁻	0,52	0,36				
Октаноат	CO ₂	0,052	0,069				
Метанол	CO ₂	0,21	0,15				
Бензоат	CO ₂	0,062	0,11				
Пропионат	CO ₂	0,048	0,069				
Ацетат	CO ₂	0,047	0,06				
Глюкоза	CO ₂	0,28	0,27				

4. МОДЕЛЬ БАЙОТРИТ

Разработанные Маккарти системы написания балансовых стехиометрических уравнений и подсчета прироста ила с помощью термодинамических величин нашли воплощение в математической модели биологической очистки Байотрит (от англ. Biotreat), расчеты по которой ведут с помощью ЭВМ.

Модель Байотрит предназначена для проектирования реакторов-смесителей со взвешенной культурой ила и пригодна для расчета аэробной биологической очистки, аэробной минерализации ила, нитрификаторов и денитрификаторов, метантенков, биологических прудов.

Основной величиной, контролирующей процесс, выбран возраст ила θ_c . Скорость утилизации субстрата принимается по уравнению Моно. Расчет по системе Байотрита пригоден как для одноступенчатых, так и двухступенчатых систем реакторов. При двухступенчатой системе контролирующим, определяющим объем, принимается более медленно проходящий процесс. К рассчитанным результатам обязательно вводится коэффициент запаса (коэффициент надежности).

Для описания кинетики процесса используются три основных уравнения. Первое описывает взаимосвязь скорости прироста активных микроорганизмов с утилизацией субстрата:

$$\frac{dX_a}{dt} = Y \frac{dF}{dt} - bX_a, \quad (132)$$

где $\frac{dX_a}{dt}$ — скорость прироста активных микроорганизмов, масса/объем. время; Y — коэффициент прироста, масса/массу; $\frac{dF}{dt}$ — скорость утилизации субстрата, масса/объем. время; b — коэффициент отмирания клеток, время⁻¹; X_a — концентрация активных микроорганизмов, масса/объем.

Это уравнение получено из логических соображений и относится к разряду эмпирических.

Второе уравнение, основанное на кинетике Моно, описывает связь между скоростью утилизации субстрата, концентрацией микроорганизмов и концентрацией субстрата:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{KSX_a}{K_s + S}, \quad (133)$$

где K — максимальная удельная скорость утилизации субстрата, масса/объем. массу; K_s — константа уравнения, масса/объем; S — концентрация субстрата, масса/объем.

Третье уравнение описывает баланс массы вещества в смеси-теле с рециклом возвратного ила или без него на основании уравнений (132) и (133):

$$\frac{1}{\theta_c} = \frac{YKS}{K_s S} - b, \quad (134)$$

где θ_c — возраст ила, время⁻¹.

Из этого уравнения можно определить минимальный возраст ила $\theta_c^{\min}$, когда может начаться вымывание микроорганизмов из реактора. $\theta_c^{\min}$ определяется из условия, когда $S \rightarrow \infty$:

$$\frac{1}{\theta_c^{\min}} = YK - b. \quad (135)$$

На выходе из реактора концентрация субстрата S_e определяется из уравнения

$$S_e = \frac{K_s (1 + b\theta_c)}{\theta_c (YK - b) - 1}. \quad (136)$$

Баланс массы вещества в реакторе рассматривается моделью Байотрит более подробно. Различают органическую (летучую) X_v и неорганическую X_{in} (минеральную) часть взвешенных веществ:

$$X = X_{in} + X_v, \quad (137)$$

где X — масса сухого вещества,

Под взвешенными веществами здесь понимается и активный ил, и исходная взвесь сточной воды, т. е. все то, что находится во взвешенном состоянии.

Органическая часть взвешенных веществ X_V в свою очередь может быть разложена на четыре составляющие: X_d — биологически разлагаемые органические вещества; X_c — биологически неразлагаемые органические вещества; X_a — активные микроорганизмы, образовавшиеся в процессе очистки; X_i — бионеразлагаемый остаток, образовавшийся в процессе эндогенного окисления.

Время смеиы взвешенных веществ в реакторе-смесителе можно определить из уравнения

$$\theta_c = \frac{X_V}{Q^\omega X^\omega + Q^e X^e} = \frac{X_j V}{Q^\omega X_j^\omega + Q^e X_j^e}, \quad (138)$$

где ω — индекс, относящийся к избыточному илу; e — индекс, относящийся к очищенной воде; j — индекс, поочередно описывающий фракции d , r , a , i , in .

Решая балансовые уравнения по отношению к бионеразлагаемой фракции, затем минеральной части, биоразлагаемой и, наконец, активной фракции, можно определить содержание каждого компонента в смесителе. В решении принято, что активная фракция организмов может быть разрушена биологически на 80%, скорость отмирания в аэробных процессах составляет $0,2 \text{ сут}^{-1}$, а в анаэробных и автотрофных — $0,05 \text{ сут}^{-1}$. Отсюда накопление инертной части ила можно рассчитать по уравнению

$$X_i = 0,2bX_V \theta_c.$$

Общая масса беззольного вещества ила в реакторе определяется уравнением

$$X_V = \frac{\theta_c}{\theta} \left[X_r^0 + \frac{S_e}{S_0} X_d^0 + \frac{Y(S_0 - S_e)}{1 + b\theta_c} (1 + 0,2b\theta_c) \right], \quad (139)$$

где θ — длительность пребывания беззольного вещества ила в системе.

Всего система Байотрит использует шесть уравнений для подсчета баланса масс вещества в реакторе — относительно фракций X_d , X_a , X_V , X и факторов разбавления ила по беззольной и биоразлагаемой части за счет поступления органического вещества с очищаемой сточной водой. Фактор разбавления ила — величина, обратная возрасту ила.

Коррекция скорости процесса в зависимости от температуры по модели Байотрита принимается по формуле Вант Гоффа—Аррениуса:

$$K = \frac{86,7 \cdot 10^7 \exp(-12000)}{1,99(T + 273)}.$$

При 20°C по этому уравнению $K = 1$ эл-эkv в 1 сут на 1 г ила.

Наибольшее затруднение в расчетах по любым моделям, основанным на кинетике Моно, связано с определением величины K_s . Здесь приходится полагаться на экспериментальные определения,

число которых недостаточно. Можно принять $K_s = 1-2$ мг/л, если речь идет об аэробных процессах с индивидуальными органическими веществами, но рекомендуется принимать $K_s = 20-40$ мг/л. При расчетах аэробной очистки бытовых стоков удовлетворительные результаты получаются в том случае, если K_s принять равным 200 мг/л, а для метановой ферментации — порядка 2000 мг/л.

В табл. 29 дана некоторая дополнительная информация для практического проектирования по модели Байотрит.

Таблица 29. Входная информация для различных процессов

Процесс	Коэффициент запаса	K_s , мг/л	b , сут ⁻¹	K , г БПК/(г·сут)
Аэробная очистка при 20° С в аэротенках:				
		20—40 (для индивидуальных органических веществ)	0,2	22
высоконагружаемых обычных с длительной аэрацией в прудах	3—10 20—80 80 —	200 (для бытовых сточных вод)	0,2	22
Нитрификация при 20° С	5—30	5	0,05	0,1
Денитрификация при 20° С (с метанолом)	5—30	20	0,05	14
Сульфатредукция при 20° С	5—30	400 (предположительно)	0,03	9,3
Метановая ферментация при 35° С:				
в метантенках	3—10	1800 (для бытовых сточных вод)	0,03	6,67
в метантенках с рециклом	3—20	200 (для стоков, не содержащих жиров, масел или длинноцепочных жирных кислот)	—	—

Примечания: 1. Коэффициент запаса — это отношение необходимого возраста ила к минимально допустимому, определяемому из условия вымывания культуры из сооружения.

2. Для метановой ферментации приняты следующие зависимости от температуры: $K_s = 1800 \cdot 1,112^{(35-T)}$; $b = 0,03 \cdot 1,035^{(T-35)}$; $K = 6,67 \cdot 1,035^{(T-35)}$ при $20^\circ \text{C} < T < 35^\circ \text{C}$; для остальных процессов зависимости от температуры принимаются по уравнению Вант-Гоффа — Аррениуса.

Таким образом, для решения какой-либо практической задачи как минимум задаются три линии информации:

- 1) стехиометрическое балансовое уравнение процесса, составляемое с помощью таблиц термодинамических величин;
- 2) кинетические константы модели Моно;
- 3) исходные данные по расходу и составу взвешенных веществ с расшифровкой их на разлагаемую, неразлагаемую, минеральную части.

Модель имеет решение на основе величин $\text{БПК}_{\text{полн}}$. Для перевода БПК_5 в $\text{БПК}_{\text{полн}}$ для бытовых сточных вод принимается коэффициент 1,5.

В результате расчета получены данные, характеризующие качество очищенной воды, потребление кислорода, прирост ила, возраст ила — для аэробных гетеротрофных процессов; выход газа, процент сбраживания и т. п. — для процессов метановой ферментации и т. д.

Результаты расчетов по модели Байотрит оценивались на основании сравнения с эксплуатационными данными различных станций с аэротенками, прудами, нитрификаторами, денитрификаторами, метантенками. В качестве примера в табл. 30 приведено сравнение с эксплуатационными данными станции г. Пало-Альто, имеющей аэротенки.

Для расчетов по модели Байотрит были использованы следующие входные данные для трех линий информации: линия 1-я: R_c — уравнение (1) табл. 27; R_a — уравнение (3) табл. 27, R_d — уравнение (13) табл. 27; линия 2-я: температура 20°C , $K_s = 200 \text{ мг/л}$, $b = 0,22 \text{ сут}^{-1}$; линия 3-я: $Q = 110 \text{ тыс. м}^3/\text{сут}$,

Таблица 30. Сравнительная оценка результатов расчета по модели Байотрит

Параметры	Показатели		Параметры	Показатели	
	станции г. Пало-Альто	модели Байотрит		станции г. Пало-Альто	модели Байотрит
Входные данные			Выходные данные		
Расход сточных вод, тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$	110	110	Возраст ила, сут	6	4,8
Гидравлическое время пребывания, ч	6,17	6,17	Взвешенные вещества, мг/л	30	30
БПК_5 , мг/л	156	156	БПК_5	21	23
$\text{БПК}_{\text{полн}}$, мг/л	—	234	Потребление кислорода, кг/сут	16707	15345
Взвешенные вещества, мг/л	76	76	Биоразлагаемая часть ила, %	—	46
Температура, $^\circ\text{C}$	20	20	Прирост ила	9262	11713

$S_0 = 234$ мг/л, $X_d^0 = 10$ мг/л, $X_r^0 = 27$ мг/л, $X_{in}^0 = 19$ мг/л, доза ила по сухому веществу 1970 мг/л.

Аналогичные сравнения были сделаны по другим сооружениям, при этом результаты оказались достаточно близкими, расхождения с эксплуатационными данными не превышали 10—20%. Это позволило Маккарти рекомендовать единую математическую модель, построенную на принципах стехиометрии балансовых уравнений, термодинамики и кинетики, для решения широкого круга задач расчета и проектирования реакторов-смесителей для различных процессов биологической очистки сточных вод и обработки осадков.

5. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО КИСЛОРОДА

Принципы термодинамики были использованы при решении возможности биологического восстановления кислородсодержащих солей. Сейчас уже широко применяется метод биологического восстановления нитратов — денитрификация. Используются менее широко, но изучены методы биологического восстановления сульфатов, хроматов и бихроматов, хлоратов и перхлоратов.

В частности, метод биохимической очистки сточных вод, содержащих кислородные соли хлора и хрома, был разработан сотрудниками кафедры канализации МИСИ им. В. В. Куйбышева (С. В. Яковлев, В. Е. Кореньков, Т. А. Карюхина, Ю. В. Воронов, Ю. М. Ласков, И. Н. Чурбанова, 1963). Производственные стоки содержали хлораты (или хроматы) и относительно небольшое количество органических загрязнений. Недостающее количество углеродсодержащих веществ компенсировалось за счет использования бытовых сточных вод. В результате совместной очистки производственных и бытовых стоков решались одновременно две задачи: удаление органических примесей и перевод токсичных для водоема и микрофлоры ила солей хлора и хрома в нетоксичные хлориды и гидроокись хрома, нерастворимую в воде. Подача кислорода извне естественно исключалась.

Восстановление хлоратов и хроматов происходит под воздействием адаптированных к этим веществам микроорганизмов. С. И. Кузнецовым и В. И. Романенко были выделены, идентифицированы и описаны ранее неизвестные в микробиологии чистые культуры бактерий, восстанавливающие хлораты и перхлораты.

В 1966 г. Брайан (США) предложил применять хлораты в качестве источника кислорода при определении БПК. В бескислородных условиях микроорганизмы использовали кислород хлоратов при восстановлении ClO_3^- до Cl^- . Дальнейшее развитие метод определения БПК получил в работе Т. А. Карюхиной и И. Н. Чурбановой, где источником кислорода служили соли хлорной кислоты — перхлораты. Применение перхлоратов, имеющих по сравнению с хлоратами больший запас связанного кисло-

рода, позволило определять БПК сточных вод со значительно меньшей степенью разбавления, что существенно повысило точность определения.

Круг кислородсодержащих соединений не ограничивается перечисленными. С развитием техники в ряде производств в состав промышленных сточных вод в качестве отходов могут входить такие токсичные соединения, как манганаты, иодаты, броматы, селенаты и другие кислородсодержащие соли. Возможность их анаэробного биохимического восстановления и очистка стоков от органических веществ без применения внешнего источника кислорода представляют практический интерес.

При решении этой задачи были использованы термодинамические расчеты. Согласно второму закону термодинамики, такие процессы могут протекать самопроизвольно, если они сопровождаются уменьшением изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) ΔG^0 . Условием потенциальной осуществимости процесса является неравенство $\Delta G^0 < 0$. Изобарно-изотермический потенциал реакций можно рассчитать по известным термодинамическим характеристикам для веществ, участвующих в процессах обмена и биосинтеза, по уравнению

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{прод}}^0 - \Delta G_{\text{исх}}^0, \quad (140)$$

где $\Delta G_{\text{прод}}^0$ и $\Delta G_{\text{исх}}^0$ — алгебраические суммы свободных энергий образования конечных продуктов и исходных веществ.

Величина изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 , получаемого по уравнению (140), показывает принципиальную возможность реакции для стандартного состояния ($t = 25^\circ \text{C}$, давление 1 ат), но не учитывает изменения температуры, давления и концентрации реагирующих веществ.

Общее уравнение биохимической реакции окисления органических веществ можно представить как сумму уравнений реакций синтеза клеточного вещества и энергетической реакции. При определении энергетического выхода ΔG^0 и написании общего стехиометрического уравнения необходимо определить, какая часть окисляемого вещества расходуется в энергетической реакции f_e и какая часть участвует в реакциях синтеза клеточного вещества f_s . Метод определения величин f_e и f_s и способ написания общих стехиометрических уравнений показаны выше по методу Маккарти.

Возможность биохимического восстановления кислородсодержащих анионов была рассмотрена с помощью термодинамических расчетов для анионов III—VII группы периодической системы элементов Менделеева: для III группы представителями выбраны бор и алюминий, IV группы — углерод и кремний, V группы — азот, фосфор, ванадий, VI группы — кислород, сера, селен, теллур, хром, молибден и вольфрам, VII группы — хлор, бром, иод, марганец и рений.

При написании реакций восстановления анионов в качестве исходных веществ были использованы муравьиная кислота, гидрохинон и бытовая сточная вода. Муравьиная кислота CH_2O_2 , которая полностью окисляется до CO_2 и H_2O , была принята как пример легкоокисляемого органического вещества. Гидрохинон $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, окисляясь только до хинона, был использован как пример трудноокисляемого вещества. Как теоретически возможный вариант рассмотрено также окисление гидрохинона до конца — до CO_2 и H_2O . Бытовая сточная вода принята как пример субстрата, занимающего промежуточное положение между муравьиной кислотой и гидрохиноном по степени доступности к биоокислению.

Для бытовой сточной воды общая формула состава входящих в нее примесей была рассчитана, как описано выше, и принята в виде $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}$. Хотя формула, полученная нами, отличается от формулы бытового стока по Маккарти, в дальнейших расчетах мы принимали величину $\Delta G_{\text{св}}$ бытовой воды такой же, как в работах Маккарти. Эта величина была определена из энергетических выходов составленных им реакций окисления бытовой воды и оказалась равной 90 ккал/моль.

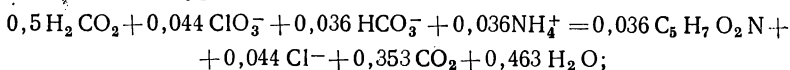
Заметим, что из рассмотрения были исключены элементы I и II группы таблицы Менделеева, как не имеющие и не образующие кислородных анионов.

Для каждого элемента, точнее его кислородного аниона, были составлены стехиометрические уравнения окисления с каждым представителем органического субстрата, при этом возраст ила принимался поочередно равным 1; 2,5 и 8 сут. Таким образом, всего было составлено более 160 гипотетических реакций и для них подсчитаны величины изобарно-изотермического потенциала.

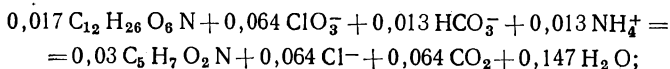
Примеры написания стехиометрических реакций показаны для трех веществ: хлоратов, броматов и иодатов. Возраст ила во всех случаях принят равным 2,5 сут.

Реакции с ионом хлората ClO_3^- :

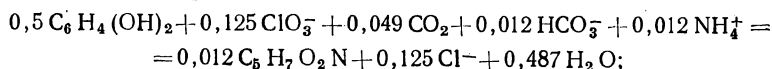
окисление муравьиной кислоты



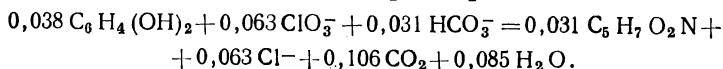
окисление бытового стока



окисление гидрохинона до хинона

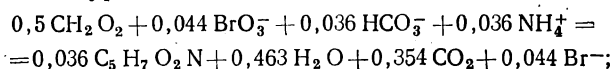


окисление гидрохинона до CO_2 и H_2O

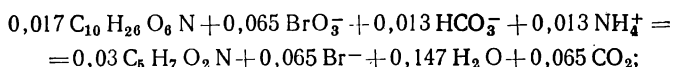


Реакции с ионом бромата BrO_3^- :

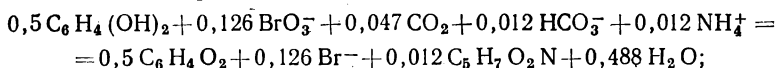
окисление муравьиной кислоты



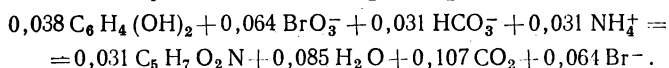
окисление бытового стока



окисление гидрохинона до хинона

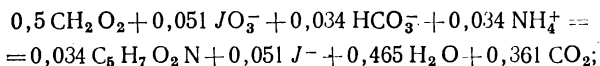


окисление гидрохинона до CO_2 и H_2O

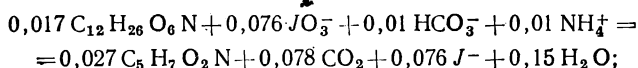


Реакции с ионом иодата JO_3^- :

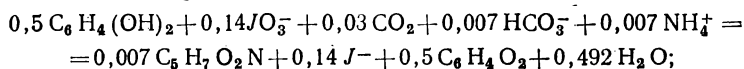
окисление муравьиной кислоты



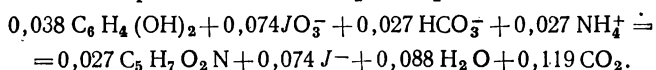
окисление бытового стока



окисление гидрохинона до хинона



окисление гидрохинона до CO_2 и H_2O



Стандартная свободная энергия образования одного из продуктов реакции — клеточного вещества состава $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ неизвестна. Для сравнительных термодинамических расчетов стандартная свободная энергия образования $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ была принята авторами равной 168 кДж/моль на основании известной величины теплоты образования клеточного вещества, приведенной в работе Бэркхеда и Маккини (1969).

На основании выполненных расчетов изобарных потенциалов химических реакций можно утверждать, что биохимическое разрушение кислородсодержащих анионов в анаэробных условиях принципиально возможно для более широкого круга веществ, чем это известно на сегодня из практики.

Выявлено, что не могут быть разложены биохимически соединения III группы — бораты и алюминаты.

Подтверждена возможность биохимических процессов для элементов IV группы только для углерода — карбонатов, бикарбонатов, углекислого газа.

Силикаты по отношению к биохимическим процессам инертны.

В V группе доступность анионов к биохимическим воздействиям шире. Кроме азота, видимо, относительно легко могут распадаться ванадаты.

Из рассмотренных соединений VI группы не доступны биовосстановлению молибдаты. Вольфраматы и теллулаты могут быть разложены с легкоокисляемой муравьиной кислотой и не могут быть разложены с гидрохиноном. Наибольшую доступность к участию в процессах имеют кислород, затем селенаты, хроматы и сульфаты.

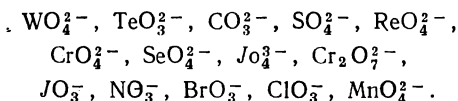
Анионы VII группы могут быть биохимически восстановлены все без исключения, при этом наибольшая способность к восстановлению проявляется у солей марганца.

Имеет значение длительность пребывания культуры ила в системе, особенно для трудно восстанавливаемых анионов. Хотя разница в энергетическом выходе реакции и невелика, большие возможности осуществить биохимическое восстановление имеются при большем возрасте ила.

В целом способность к биовосстановлению имеют кислородные анионы, расположенные в верхнем треугольнике, образованном условной линией раздела таблицы элементов, если провести эту линию от углерода к астатину.

Не подтвердилось наше первоначальное представление о доступности к биоокислению органических доноров электронов. Они расположились в следующем порядке по степени возрастания трудности к окислению: бытовая сточная вода, муравьиная кислота, гидрохинон (окисление до хинона).

С учетом термодинамических выходов реакций анионы можно расположить в следующем порядке по степени возрастания их способности биохимического разрушения в анаэробных условиях:



Наиболее выгодной в энергетическом отношении является реакция восстановления манганата и наименее энергоемки реакции восстановления сульфатов, углекислоты и вольфраматов.

Зависимость энергетического выхода реакции от источника донора электронов иллюстрируется рис. 66, откуда видно, что при любом акцепторе электронов энергетический эффект реакции выше при использовании муравьиной кислоты и ниже — при применении гидрохинона.

Полученные значения изобарного потенциала биохимических реакций свидетельствуют о связи величин f_e и f_s и возраста ила θ_c с энергетическим эффектом реакций. С увеличением возраста ила θ_c величина f_e , характеризующая часть донора электронов, идущих

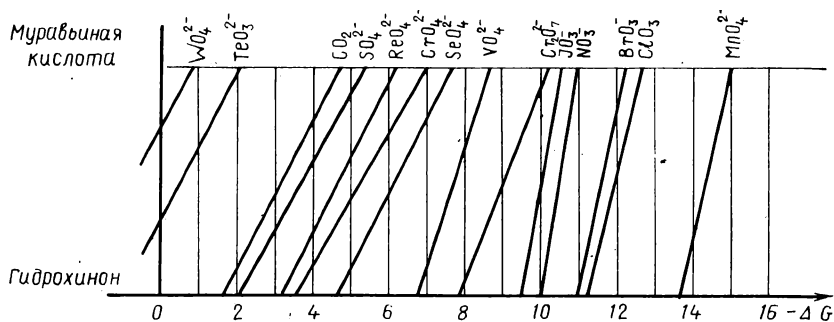


Рис. 66. Энергетический эффект реакции — функции химического состава донора электронов

на энергетические преобразования в клетке, увеличивается (рис. 67). При этом возрастает и значение изобарного потенциала биохимических реакций ΔG^0 (рис. 68). Величина f_s , показывающая часть донора электронов, используемых на синтез, с увеличением возраста ила уменьшается, а следовательно, уменьшается и прирост клеточного вещества.

Большой теоретический и практический интерес представляют биохимические процессы с кислородными анионами VII группы элементов. Возможность биохимического разложения хлоратов в процессах со сточными водами была ранее экспериментально доказана только для самого хлора. Термодинамические расчеты показали, что соли брома и йода также могут быть энергичными акцепторами электронов, лишь немного уступая солям хлора (табл. 31).

На основании результатов наших подсчетов можно определить ожидаемый максимальный суммарный выход клеток при биохимическом восстановлении кислородных анионов при использовании разных доноров электронов. В табл. 32 приведены результаты прямого подсчета величины a_s на 1 эл-эquiv клеточного вещества по сте-

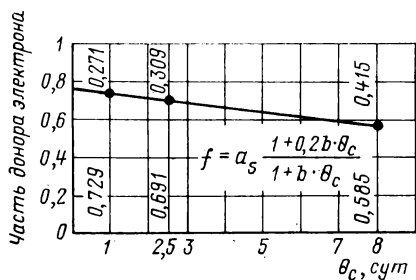


Рис. 67. Взаимосвязи возраста ила и использования субстрата на синтез и энергию на примере окисления муравьиной кислоты нодатом

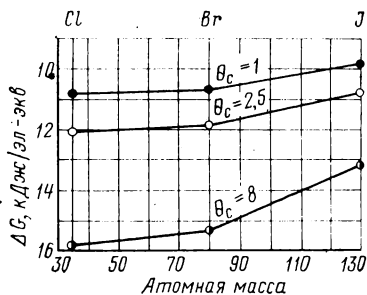


Рис. 68. Энергетический выход реакции — функции возраста ила на примере окисления муравьиной кислоты

Таблица 31. Энергетический выход реакций биовосстановления хлоратов, броматов, иодатов

Возраст ила, сут	Донор электронов	Значения ΔG° , ккал/эл-эquiv для акцептора электронов		
		ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-
1	Муравьиная кислота	9,36	9,26	8,54
	Бытовая вода	13,12	12,99	11,88
	Гидрохинон (до хинона)	8,93	8,65	7,63
	Гидрохинон (до CO_2 и H_2O)	9,77	9,32	5,91
2,5	Муравьиная кислота	10,77	10,6	9,43
	Бытовая вода	14,23	14,01	12,6
	Гидрохинон (до хинона)	9,96	9,79	8,43
	Гидрохинон (до CO_2 и H_2O)	10,25	9,75	6,09
8	Муравьиная кислота	14,48	14,26	12,18
	Бытовая вода	17,52	17,09	14,85
	Гидрохинон (до хинона)	13,38	12,96	10,7
	Гидрохинон (до CO_2 и H_2O)	11,63	11,06	6,74

Таблица 32. Значения a_s в зависимости от источника углерода

Кислородный анион	Муравьиная кислота		Бытовая вода		Гидрохинон (до CO_2 и H_2O)		Гидрохинон (до хинона)	
	1 эл-эquiv	1 г/г субстрата	1 эл-эquiv	1 г/г субстрата	1 эл-эquiv	1 г/г субстрата	1 эл-эquiv	1 г/г субстрата
Манганат	0,858	0,60	0,757	0,529	0,765	0,535	0,413	0,289
Хлорат	0,805	0,563	0,669	0,468	0,68	0,476	0,27	0,189
Бромат	0,80	0,56	0,664	0,464	0,674	0,471	0,261	0,182
Кислород	0,78	0,546	0,63	0,441	0,641	0,448	0,212	0,143
Нитрат	0,771	0,539	0,615	0,43	0,626	0,438	0,192	0,134
Иодат	0,758	0,53	0,594	0,415	0,607	0,438	0,166	0,116
Бихромат	0,706	0,494	0,512	0,358	0,526	0,368	0,067	0,047
Ванадат	0,643	0,45	0,415	0,29	0,43	0,301	—	—
Селенат	0,577	0,403	0,315	0,22	0,331	0,232	—	—
Хромат	0,519	0,363	0,23	0,161	0,246	0,172	—	—
Перренат	0,519	0,363	0,218	0,152	0,235	0,164	—	—
Сульфат	0,453	0,317	0,135	0,094	0,151	0,105	—	—
Карбонат	0,429	0,30	0,101	0,07	0,117	0,082	—	—
Теллулат	0,244	0,17	—	—	—	—	—	—
Вольфрамат	0,069	0,048	—	—	—	—	—	—

хиометрическим реакциям, а также в пересчете на 1 г клеточного вещества, продуцируемого с 1 г использованного субстрата. Последняя величина подсчитывалась путем умножения a_s на переводной коэффициент $0,7 = 113,78 \cdot 20$. Интересно, что чем выше доступность аниона к биохимическому восстановлению, тем выше выход клеток, т. е. выше коэффициент синтеза.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Для подтверждения теоретических предположений с рядом солей (йодатами, броматами и сульфатами) были проведены экспериментальные исследования по их биологическому восстановлению. Энергетические выходы реакций с анионами элементов VII группы показаны на рис. 69.

Немецкими микробиологами Хакенталем и Арбацбадехом (1966)* описано восстановление броматов культурой *Bacillus cereus* и йодатов культурой *Pseudomonas aeruginosa*. О возможности биохимического восстановления броматов и йодатов смешанной культурой активного ила в литературе сведений не найдено.

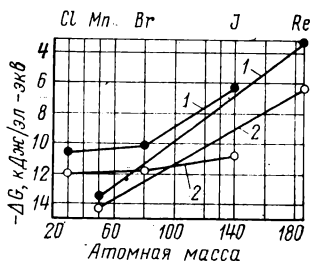


Рис. 69. Энергетический выход реакций восстановления анионов VII группы при использовании в качестве субстрата гидрохинона (1) и муравьиной кислоты (2)

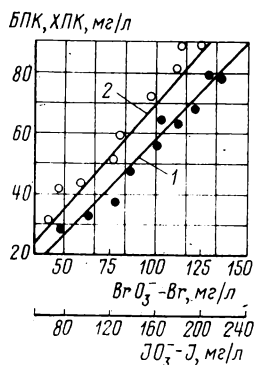


Рис. 70. Зависимость между количеством снятых броматов (1), йодатов (2), БПК и ХПК

Исследования по восстановлению йодатов и броматов на моделях ферментеров проводилось на правобережной станции аэрации г. Воронежа. Ферментер состоял из герметичного сосуда объемом 5,5 л с мешалкой, укрепленной на его крышке. Основные детали ферментера выполнены из органического стекла. Герметичность сопряжений вала мешалки с крышкой обеспечивалась гидрозатвором. На крышке ферментера предусмотрено несколько штуцеров для отбора проб и для возможности загрузки. В центре крышки установлен ре-

* Hoppe seyley's Z. physiol. Chem. Bd., 344 (4/6), 1966.

дуктор с электродвигателем для привода механической мешалки. Отбор проб производился при одновременном создании вакуума в пробоотборнике и подаче инертного газа аргона для заполнения свободного объема ферментера и обеспечения строго анаэробных условий.

В ферментере происходило смешение производственных стоков, содержащих бромат или йодат в определенном соотношении, со сточной водой Воронежской станции, освобожденной от крупных примесей путем фильтрования через сито. Концентрация активного ила составляла 2,5 г/л по беззольному веществу. Наиболее активное развитие микрофлоры ила, адаптированной к разложению бромата или йодата, наблюдается при $t = 33^\circ \text{C}$. В процессе распада броматы и йодаты распадаются до бромидов и иодидов. Скорость восстановления броматов составила 3 мг $\text{O}_2/\text{г}$, а иодатов — 2,8 мг $\text{O}_2/\text{г}$ беззольного вещества активного ила в 1 ч.

В опытах наблюдалось совпадение величин снижения ХПК, БПК₅ и использованного кислорода, бромата или йодата. Зависимость между количеством снятых йодатов или броматов и снятыми ХПК и БПК₅ показана на рис. 70 и в табл. 33.

Таблица 33. Баланс по кислороду

Время пребывания, ч	БПК ₅ , мг $\text{O}_2/\text{л}$			Анион, мг $\text{O}_2/\text{л}$		
	исходной смеси	очищенной смеси	снижение	исходной смеси	очищенной смеси	снижение
При восстановлении броматов						
12	188	89	99	97	0	98
7	156	95	61	58	0	58
При восстановлении йодатов						
14	168	46	122	119	0	119
7	167	92	75	69	0	69

Совпадение величин снижения БПК₅ и количества выделяющегося кислорода — результат неожиданный. Более логичным было бы совпадение, если бы концентрация органических примесей измерялась величинами БПК_{полн}, а не БПК₅. Поскольку в нашем конкретном случае снижение БПК_{полн} должно быть равно снижению БПК₅, это позволяет определить коэффициенты пересчета величины БПК₅ в БПК_{полн} для обработанной смеси. Если принять, что для исходной воды $K = \text{БПК}_{\text{полн}}/\text{БПК}_5$ составляет 1,1—1,2 (что найдено экспериментально), то для воды, очищенной на 40—60%, этот коэффициент возрастает до 1,2—1,4, а для более глубоко очищенной воды — до 1,4—1,7.

Длительность восстановления броматов и йодатов зависит от количества этих солей в промышленных сточных водах. Серией специальных опытов выявлено, что для полного их восстановления из быток органических веществ, характеризующихся величиной БПК, должен превышать количество связанного кислорода бромата или йодата не менее чем на 20—30 мг/л.

Для очистки производственных сточных вод, загрязненных броматами или йодатами, может быть рекомендован следующий технологический процесс:

- 1) усреднение производственных сточных вод;
- 2) смешение производственных сточных вод в определенном соотношении с бытовыми сточными водами, освобожденными от крупных примесей;
- 3) обработка смеси сточных вод адаптированным активным илом в герметически изолированном от доступа воздуха биовосстановителе;
- 4) отделение активного ила;
- 5) доочистка воды (в случае необходимости) от оставшихся органических веществ на обычных сооружениях биологической очистки.

Для обезвреживания броматов или йодатов рекомендованным способом могут быть использованы стандартные аппаратура и оборудование. Основные элементы установки можно располагать за пределами помещений на открытых площадках совместно с биологическими сооружениями для очистки бытовых вод.

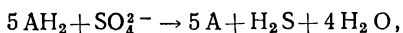
Исследования по восстановлению сульфатов в анаэробных условиях с использованием химически связанного кислорода этих солей для окисления органических веществ были проведены на одном из химико-фармацевтических заводов. В связи с проектированием сооружений по очистке загрязненных грунтовых вод на территории этого завода отдел охраны окружающей среды проектного института приступил к первому этапу работы — разработке комплексов полупроизводственных установок по очистке этих вод.

В результате гидрогеологических исследований была определена зона распространения загрязненных грунтовых вод. Данные химического анализа показали, что степень загрязненности грунтовых вод территории завода высокая (ХПК достигает 400 мг/л) и они не могут быть сброшены в водоем или использованы для промышленных нужд без предварительной очистки. В грунтовой воде засоленность по сульфатам достигала 900 мг/л. Так как экономичных способов физико-химической очистки воды от сульфатов в практике не найдено, был рассмотрен вопрос о биохимическом восстановлении сульфатов с одновременной очисткой этих вод от органических примесей.

Виды сульфат-редуцирующих микроорганизмов немногочисленны, но широко распространены и встречаются в сточных водах, морских отложениях и водах нефтяных скважин. Наиболее распространенными из сульфат-редуцирующих микроорганизмов являются

ся два вида: Desulfovibrio и Desulfotomaculum. Основная особенность этих, а также остальных сульфат-восстанавливающих бактерий заключается в том, что они строгие анаэробы. Оптимальная среда для этих микроорганизмов при pH от 7 до 7,4, а окислительно-восстановительный потенциал равен 250—290 мВ.

В общем виде уравнение процесса восстановления сульфатов может быть представлено так:



где AH_2 — любое органическое соединение, выполняющее функции донора электронов.

В поисковых исследованиях по восстановлению сульфатов предполагалось, что весь химически связанный кислород может быть использован на окисление органических веществ, содержащихся в грунтовой воде. Доказательством справедливости этого предположения должно было стать совпадение величин снижения ХПК, БПК_{полн} и содержания кислородной соли (все в расчете на кислород).

Экспериментальные исследования были проведены в лабораторных условиях в ферментерах, конструкция которых аналогична использованной в опытах с кислородными солями галогенов. Для предотвращения контакта содержимого ферментера с кислородом воздуха последний вытеснялся из свободного пространства реактора инертным азотом. Пробы отбирали один раз в течение 2 сут при одновременном создании вакуума в пробоотборнике и при подаче азота в ферментер для поддержания строго анаэробных условий. Для всех отобранных проб определяли ХПК, содержание сульфатов, дозу ила. В смеси поддерживалось постоянное превышение количества органических загрязнений над количеством кислорода сульфатов.

Для исследований ил был взят с действующей станции аэрации, на которую подаются стоки завода. Концентрация ила в смеси составляла 2,5 г/л по беззольному веществу, температура смеси поддерживалась постоянной 33° С. Результаты экспериментов (см. табл. 33) позволяют сделать следующие выводы. При температуре 33° С процесс разложения сульфатов проходит примерно на 50% при гидравлическом времени пребывания смеси 2 сут и при использовании в качестве источника углеродсодержащих веществ трудно окисляемых органических соединений. Скорость разложения сульфатов (средняя за 4 мес испытаний) составила 1,2 мг $\text{O}_2/\text{г}$ беззольного вещества ила в 1 ч.

При восстановлении сульфатов снижение величины ХПК превышало снижение содержания соли (в расчете на кислород). Это, видимо, следует объяснить тем, что происходят сорбционные процессы при добавке в очищаемую воду солей железа для осаждения сульфидов, образующихся при восстановлении сульфатов.

Для очистки грунтовых вод завода был рекомендован следующий технологический процесс:

- 1) усреднение стоков;
- 2) смешение грунтовых вод с бытовыми для обеспечения требуемого соотношения между ХПК и концентрацией солей в смеси;
- 3) обработка в ферментере, длительность пребывания в котором рассчитывается исходя из скорости процесса $1,2 \text{ мг O}_2/\text{мг беззольного вещества ила в 1 ч}$;
- 4) отстаивание смеси, рециркуляция ила;
- 5) доочистка воды (в случае необходимости) от остаточных органических загрязнений.

Проведенными экспериментами подтверждено, что термодинамическая оценка биохимических процессов может считаться вполне целесообразной и весьма перспективной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описание процессов биологической обработки воды и осадков, сделанное на основании опубликованных данных, позволяет прийти к выводу, что для математического моделирования этих процессов все чаще используются понятия и принципы ферментативной кинетики. Однако правомерность такого использования применительно к открытым биологическим системам «сточные воды—ил» не вполне очевидна из-за трудности разграничения микро- и макрокинетики и сложности учета и оценки влияния изменений исходного «субстрата» (т. е. сточной воды или осадка), режима проведения процесса и т. п.

Следует также добавить, что в основе развития теории ферментативной кинетики всегда лежит схема реакции, ее химизм, который затем проверяется (подтверждается или отвергается) результатами прямого эксперимента. Цель такого эксперимента заключается прежде всего в том, что подтвердить образование фермент-субстратного комплекса состава FS или же более сложного, например FS_2 . В случае обработки сточных вод илом понятие фермент-субстратного комплекса не имеет физического смысла, а «схема реакции» таким образом лишена своей основы. Лишь с большими оговорками (потому что жизнедеятельность клетки — это обязательно комплекс различных как последовательных, так и параллельных реакций, изменяющихся в зависимости от условий окружающей среды) можно, по-видимому, относить написание этих химических схем к какой-то одной, наиболее медленно протекающей реакции, лимитирующей (определяющей) весь процесс очистки. К тому же в процессе биологической очистки имеется и совокупная деятельность различных микроорганизмов. Все эти контрдоводы, конечно, не преследуют цель вовсе отвергать целесообразность использования принципов ферментативной кинетики в инженерных решениях по стабилизации сточных вод. Они должны только служить предостережением против слишком формального и бездумного копирования и переноса достижений одной отрасли биологической науки на другую.

По мнению авторов книги, дальнейшее развитие техники биологической очистки сточных вод должно сопровождаться совершенствованием аппарата математического моделирования биологических процессов в различных очистных сооружениях. Представляется вполне целесообразным в качестве первого шага в этом направлении принять для описания любых биологических процессов единую математическую модель, основанную на принципах кинетики, стехиометрии химических реакций и термодинамики (как это, например, сделано в модели Байотрит).

Не исключая при этом и других направлений развития математического моделирования, авторы считают весьма полезным проведение опытных исследований (в лабораторных или натурных условиях) таким образом, чтобы получить все необходимые параметры для принятой единой модели. В этом случае можно было бы достаточно быстро получить обширный справочный материал для составления обоснованных рекомендаций по проектированию биологических очистных сооружений. Очевидно, что исследования должны проводиться также по единой стандартной методике.

Математическая модель должна содержать уравнения изъятия загрязнений, их окисления, прироста ила, потребления кислорода (для аэробных систем) и баланса массы вещества в системе. Для учета массы ила можно принять либо его органическую часть, либо его ферментативную активность, например дегидрогеназную. Для учета количества загрязнений следует по-прежнему пользоваться их кислородными эквивалентами (БПК, ХПК), но необходимо также овладеть методикой составления «формулы» окисляемых органических веществ. Для учета прироста биомассы в основу можно положить либо простейшее кинетическое уравнение Моно, либо более сложное уравнение, например Иерусалимского, что, однако, существенно не отразится на конечных результатах инженерного расчета очистного сооружения.

За правило следует принять расчет биологических систем на самые сложные условия работы. Например, справедливо объем окислительного соору-

жения определять для условий минимальных температур среды, а потребление кислорода — для условий максимальных температур.

Особое внимание при расчете и проектировании биологических систем необходимо уделять определению состава и количества исходного сырья. Сложность такого определения обусловлена возвратом на повторную очистку значительного количества иловых вод из сооружений обработки осадка. Наиболее сложно учитывать количество циркулирующего азота и фосфора и определять исходные величины БПК, ХПК, содержание взвешенных веществ.

История развития теории и практики биологической очистки сточных вод показывает, что вклад отечественных исследователей в технику и технологию обработки сточных вод без сомнения весьма велик. Достаточно отметить приоритет в изучении многосекционных окислительных прудов под руководством С. Н. Строганова, в разработке им же конструкции высоконагружаемых биофильтров (аэрофильтров), в создании теории аэротенков-смесителей Н. А. Базякиной, а аэротенков-вытеснителей К. Н. Корольковым, в освоении практикой эксплуатации на крупнейших очистных станциях аэротенков на глубокую очистку воды и термофильного процесса сбраживания.

На основе результатов проведенных и продолжающихся исследований в нашей стране разрабатываются методические приемы технологических расчетов очистных сооружений, правила и нормы проектирования и строительства и другие основополагающие документы, из которых важнейшим является СНиП. Этот документ периодически корректируется и дополняется в соответствии с развитием теории и практики эксплуатации сооружений.

Как показано в данной работе, в ряде случаев результаты научно-исследовательских работ в области теории и практики биологической очистки сточных вод в нашей стране не всегда совпадают с результатами аналогичных исследований, выполненных за рубежом. В таких случаях естественно возникает необходимость углубленного сравнения результатов с целью выявления обоснованных данных для разработки математических моделей и рекомендаций, норм и правил проектирования. Такое сравнение позволит получить материалы, обобщающие все достижения мировой науки и учитывающие опыт эксплуатации сооружений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ахрем А. А., Титов Ю. А. Стероиды и микроорганизмы. М., Наука, 1970.
- Бернхард С. Структура и функция ферментов. М., Мир, 1971.
- Вавилин В. А., Васильев В. Б. Математическая модель процесса биологической очистки на хлопьях активного ила. М., ДАН СССР, 1977, т. 233.
- Жуков А. И., Монгайт И. Л., Родзиллер И. Д. Методы очистки-производственных сточных вод. М., Стройиздат, 1977.
- Курский М. Д., Костерин С. А., Рыбальченко В. К. Биохимическая кинетика. Киев, Высшая школа, 1977.
- Лукиных Н. А. Очистка сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества. М., Стройиздат, 1975.
- Очистка производственных сточных вод /С. В. Яковлев, Я. А. Карелин, Ю. М. Ласков, Ю. В. Воронов. М., Стройиздат, 1979.
- Пасынский А. Г. Биофизическая химия. М., Высшая школа, 1968.
- Перт С. Дж. Основы культивирования микроорганизмов и клеток. М., Мир, 1978.
- Поруцкий Г. О. Биохимическая очистка сточных вод органических производств. М., Химия, 1975.
- Последние достижения в области биохимической очистки сточных вод /Я. А. Карелин, Д. Д. Жуков, В. Л. Рязанов, Г. С. Севастьянова. М., ЦИНИС, 1975.
- Проскураков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. М., Химия, 1977.
- Роговская Ц. И. Биохимический метод очистки производственных сточных вод. М., Стройиздат, 1967.
- Ротмистров М. Н., Гвоздяк Н. И., Ставская С. С. Микробиология очистки воды. Киев, Наукова думка, 1978.
- Фонкен Г., Джонсон Р. Микробиологическое окисление. М., Мир, 1976.
- Шнегель Г. Общая микробиология. М., Мир, 1972.
- Хаммер М. Технология обработки природных и сточных вод. М., Стройиздат, 1979.
- Яковлев С. В., Воронов Ю. В. Биологические фильтры. М., Стройиздат, 1975.
- Яковлев В. А. Кинетика ферментативного катализа. М., Наука, 1965.
- Adams C. E., Eckenfelder W. W., Koon J. H., Shelby S. E. Oxygen activated sludge considerations for industrial applications. AJChE Symp. Ser., 1978, 74, N 178.
- Adams C. E. Aerated Lagoons. Report in Course I — Design Aspects of Biological Treatment, 1975.
- ATV - Lehr — und Handbuch der Abwassertechnik. Bd. II, Verlag von Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin, München, 1969.
- Baker J. M., Graves Q. B. Recent approaches for trickling filter design. — I. Sanit. Engng. Div. Proc. Amer. Soc. Civil. Engrs., 1968, 94, N1.
- Benfield L., Lawrence D., Randall C. The effect of sludge viability on biokinetic coefficient evaluation. — JWPCF, 1979, 51, N1.
- Blide A. D. The concept of T. O. D. and kinetics and nature of carbonaceous B. O. D. reaction curve, Vishwakarma, 1967, 8, N7.
- Bosman D. I., Kalos J. M. Relation between aeration rates and settling characteristics of activated sludge. — Water Pollut. Contr., 1978, F — 7, N1.
- Bucksteeg W. Zur Diskussion gestellt: Untersuchungen zur Korrektur des Einwohnerwertes. — Wasser, Luft und Betrieb, 1968, 12, N8.
- Burkhead C., McKinney R. Energy concepts of aerobic microbial metabolism. Jour. of Sanitary Eng. Division ASSE 1969, N°SA 2?
- Canale R. P. Predator-prey relationships in a model for the activated process. Biotechnol. and Bioeng., 1969, 11, № 5.
- Canter L. W., Englande A. J. States Design Criteria for Waste Stabilization Ponds — JWPCF, 1970, 42, N10.
- Christensen D., McCarty R. L. Multi-process biological treatment model. — J W P C F, vol. 47, 1975, N11.

- Christensen M. H.** Biological denitrification of sewage: a literature review. — *Progr. Wat. Tech.* 8, N 4/5, p 509—551. Pergamon Press 1977.
- Craide E. W., Meredith D. D.** Algorithm for Optimal Activated Sludge Design. — *Journal of the Environ. Engn. Divis.*, 1978, 104, NEE6.
- Degyansky M. E., Sherrard J. H.** Effects of nitrification in the activated sludge process. — *Water and Sewage Works*, 1977, N6, p. 94—96.
- Димовски X.** Третиране и оползотворяне на утайките от отпадъчните води. Де Държавно изд. Техника, София, 1978.
- Downing A. L., Knowles G.** Population dynamics in biological treatment plants. *Proc., 3-rd Int. Wat., Pollut. Res., Munich 2*, 117, 1966.
- Eckenfelder W. W., O'Connor D. G.** Biological Waste Treatment. Pergamon Press, Oxford 1961
- Eckenfelder W. W.** General concepts of biological treatment. — *Water resource management series*, 1971, 1, p. 1—17.
- Eckenfelder W. W.** Technical considerations of biological, physical and chemical treatment combinations for improved effluent quality from industrial wastewaters. — *Progr. Water Technol.*, 1978, 10, N1—2.
- Elmalch S., Labaque H., Ben A im R.** Biological Filtration through a Packed — Column. — *Water Research*, 1978, 12.
- Emde V. D.** Bemessung und Parameter des Belebungsverfahrens. *Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei — und Flussbiologie*, Bd. 24, S. 197—211, 1973. Verlag R. Oldenbourg, München, Wien.
- Gaudy A. F., Kincannon G. F.** Comparing design models for activated sludge. — *Water and Sewage Works*, 1977, N 2.
- Gerard M. Faup, Michael A. Picard, Claudine Del Zappo,** Nitrification-denitrification of wastewater with a high organic and ammonia nitrogen content. — *Progr. Wat. Tech.*, 10, N1/2. Pergamon Press Ltd. 1978.
- Hanumanulu V.** Performance of Deep Trickling Filters by Five Methods. — *JWPCF*, 1970, 42, N8.
- Herbert D.** In Continuous Culture. Monograph N12, p. 21, Society of Chemistry and Industry, London, 1961.
- Hoover S. R., Porges N.** Assimilation of Dairy Waste by Activated Sludge, Sewage and Industrial Wastes, 1952, 24, 306.
- Johnsons S. L.** Biological treatment: enzymes. *Unit Oper. Treat. Hazardous Ind. Wastes*. Park Ridge N. Y., 1978.
- Kempa E. S.** Beitrag zur Frage der aeroben Schlammstabilisierung. — *Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden*, 1967, 16, N4.
- Kormanik R. A.** Design of two-stage aerated lagoons. — *JWPCF*, 1972, 44, N3.
- Lafy R. J.** NRC trickling filter formula. — *Water and Sewage Works*, 1969, 116, N 9.
- Lambertus Lijklema,** Model for nitrification in activated sludge process. — *Environmental Science and Technology*, 1973, 5,
- Lighthart B., Loew G. A.** Identification key for bacteria clusters from an activated sludge plant. — *J W P C F*, 1972, 44, N11.
- Lighthart B., Oglesley R. T.** Bacteriology of an activated sludge wastewater treatment plant — a guide to methodology. — *J W P C F*, 1969, 41, N8.
- Lucas R. J. van Vuuren and Sybrandus G. Wiechers.** Nitrification and denitrification of lime — treated wastewater. *Progr. Wat. Tech?*, 10, N1/2, Pergamon Press Ltd. 1978.
- Luthin P. A.** Removal of organic nitriles from waste-water system. — *J W P C F*, 1970, 42, N9.
- McCarty P. L.** Stoichiometry of biological reactions. — *Progress in Water Technology*, 7, 1975, N1.
- McGarry M. G., Tongkasame C.** Water Reclamation and Algae Harvesting. — *JWPCF*, 1971, 43, N5.
- McKinney R. E.** Biological flocculation. In: *Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes*, 1, 88 (1956).
- McKinney R. E.** Microbiology for Sanitary Engineers. McGraw — Hill Book Company, Inc., New York, 1962.

- Macrell Jennifer A., Wolker John R.** The biodegradation of quaternary ammonium compounds.— *Int. Biodeterior. Bull.*, 1978, **14**, N3.
- Monod J.** Recherches sur la croissance des cultures bacteriennes. 2 me ed., Hermann, Paris 1942.
- Monod J.** *Ann. Inst. Past.*, **79**, 390, 1950.
- Morrisette D. G., Mavinic D. S.** BOD test variable, — *Journal of the environmental engineering division*, **104**, N EE6. Dec. 1978.
- Moser A.** Fehlerquellen der Parameterabschätzung von mathematischen Modellen der Prozesskinetic. GWF — Wasser — Abwasser, 1978, H. 5.
- Pavoni G. L., Tennery M. W., Echelberger W. F.** Bacterial exocellular polymers and biological flocculation.— *J. W P C F*, 1972, **44**.
- Pfenninger H.** Anwendung von Sauerstoff zur biologischen Reinigung von Abwässern der Chemischen Industrie.— *Wasser — Abwasser Abfälle*. Ref. 7. Fachtag PRO AQUA — PROVITA, Basel, 1977.
- Rinke G.** Stand und Weiterentwicklung des Tropfkörperverfahrens. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei — und Flussbiologie, Bd. 24, s. 238—235, 1973.
- Rüffer Hans.** Untersuchungen zur Charakterisierung aerobiologisch stabiler Schlämme Vom Wasser. 1966, Bd. 33.
- Sieler H., Busse M.** Die Floraanalyse in biologischen Kläranlagen und deren Aussage — *Wasser — und Abwasser — Forsch.*, 1978, **11**, N 3—4.
- Seydler B., Näher G.** Maschinelle Bekämpfung von Blähschlamm in Kläranlagen. — *Wasser, Luft und Betr.*, 1978, **22**, N10.
- Sidwell S. H.** Homogeneous activated sludge.— *Water and Wastes Engng.*, 1967, **4**, N10.
- Sludge Treatment and Disposal**, Ohio, EPA, 1978, **1**, 2.
- Starka J.** *Physiologie und Biochemie der Mikroorganismen*. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1968.
- Sutton P. M., Murphy K. L., Yank B. E.** Kinetic studies of single sludge nitrogen removal systems.— *Progr. Wat. Tech.* **10**, N 1/2. Pergamon Press Ltd. 1978.
- Thimann K. V.** *Das Leben der Bakterien*. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1964.
- Tucek F., Chudoba J., Konicek Z.** Zakladni procesy a vypocty v technologii vody, SNTL, Praha, 1977.
- Tucek F., Chudova J.** Kalové pomery v aktivacnich systémech. Sb. v SČHT Praz, 1977, F21.
- Uhlmann D.** *Hydrobiologie (ein Grundriss für Ingenieure und Naturwissenschaftler)*. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1975.
- Veen W. L. Van**, *Bacteriology of activated sludge, in particular the filamentous bacteria*. Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. and Serol., 1973, **39**, p. 189—205, 207—216.
- Weston R. F., Eckenfelder W. W.** Application of biological treatment to industrial wastes. — *Sewage and Industrial Wastes*, 1955, **27**, N5.
- Williams J., Bennett E. O.** Biodegradation of the oleates. *J W P C F*, 1973, **45**, N8.
- Yasuhiko T.** A Zooglea bacterium with gelatinous mucopolysaccharide matrix. — *J W P C F*, 1973, **45**, N3.
- Zanoni A. E., Rutkowski R. J.** Per capita loadings of domestic wastewater, — *J W P C F*, **44**, N 9, 1972.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава I. Теоретические основы биохимических процессов очистки воды и обработки осадков	5
1. Место и роль биохимических процессов очистки сточных вод в общем круговороте веществ в природе	5
2. Активный ил	6
3. Химический состав ила	17
4. Ферменты микроорганизмов и их участие в процессах обмена	20
5. Взаимосвязь химической структуры органических веществ и их биохимического окисления	25
6. Кинетика биохимических процессов	41
7. Влияние внешних факторов на кинетику ферментативных реакций	50
Глава II. Методы расчета сооружений биологической очистки	56
1. Биохимическая потребность в кислороде	56
2. Аэротенки	61
3. Биологические пруды	109
4. Аэробная стабилизация осадков	120
5. Биофильтры	126
6. Нитрификация	134
7. Денитрификация	141
8. Метантенки	154
Глава III. Термодинамика биологических процессов очистки сточных вод	164
1. Стехиометрические уравнения	164
2. Формула гипотетического вещества сточной воды	170
3. Прирост ила	174
4. Модель Байотрит	178
5. Очистка сточных вод с использованием химически связанного кислорода	183
6. Экспериментальная проверка результатов теоретических расчетов	190
Заключение	195
Список литературы	197

*Сергей Васильевич Яковлев,
Тамара Александровна Карюхина*

БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

Редакция литературы по инженерному оборудованию
Зав. редакцией И. П. Скворцова
Редактор Н. А. Хаустова
Мл. редактор А. А. Минаева
Внешнее оформление художника И. А. Шилеев
Технический редактор Н. Г. Бочкова
Корректор О. В. Стигнеева

ИБ № 2440

Сдано в набор 24.04.80.	Подписано к печати 25.11.80.	T-19558
Формат издания 60×90 ^{1/16}	Бумага типографская № 3.	Гарнитура «Литературная».
Печать высокая	Усл. печ. л. 12,5.	Печ. л. 12,5.
Изд. № LVIII-8181	Заказ № 1944	Цена 80 коп.

Стройиздат, 101442, Москва, Каляевская ул., д. 23а
Московская типография № 4 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
129041, Москва, Б. Переславская ул., д. 46