

## ОСОБЛИВОСТІ БІОЛОГІЧНОЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ВИРОБНИЦТВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

Блінова Н.К., Мохонько В.І.

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля  
пр. Центральний, 59А, 93400, м. Сєвєродонецьк, Луганська обл.  
blinovan.k@ukr.net, mohonko@snu.edu.ua

Обґрунтовані технологічні особливості й оптимальні умови біологічної очистки промислових стічних вод, які містять органічні речовини за показником ХСК 1225 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, БСК<sub>повн</sub> 907 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> і невелику кількість азотних забруднень – азоту амонійного, азоту нітритного, азоту нітратного в кількості 72,6 мг/дм<sup>3</sup> за азотом загальним. У динамічному режимі на експериментальній двоступеневій установці з використанням аеротенків-змішувачів досягнута висока ефективність очистки стоків. Переважна кількість забруднень була вилучена на першій стадії очистки та становила 93% за ХСК. Визначені основні технологічні параметри цієї стадії: навантаження на активний мул становило 432 г/м<sup>3</sup>\*добу, муловий індекс – 180 мл/г за концентрації мулу 4 г/дм<sup>3</sup>, тривалість аерації – 21 година, рекомендована концентрація розчиненого кисню – не менш ніж 3 мг/дм<sup>3</sup>. Активний мул характеризувався задовільним станом і присутністю у значній кількості індикаторних найпростіших, які є показником гарної окиснювальної властивості біологічних споруд. При мікроскопіюванні активного мулу найбільш часто зустрічалися індикаторні рухливі форми війчастих найпростіших – інфузорій рядів Spirotricha (спіралевійчасті), Holotricha (рівновійчасті) та раковинні амеби роду Arcella. Друга стадія очищення промислових стічних вод передбачала доочищення від залишкових кількостей органічних забруднень, а також сполук неорганічного азоту. На тлі аеробного окиснення органічних речовин частково протікала біохімічна нітри-денітрифікація. Відзначено, що технологічний процес очищення стічних вод залежить від впливу факторів навколишнього середовища, насамперед таких, як температура, наявність біогенних елементів і токсичних речовин. *Ключові слова:* стічні води, біологічна очистка, органічні речовини, аеробне окиснення, аеротенк, параметри, активний мул, індикаторні організми.

### Features of biological wastewater treatment of organic synthesis enterprises. Blinova N., Mokhonko V.

Technological features and optimal conditions for biological treatment of industrial wastewaters, which contain organic substances in terms of COD 1225 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, BOD<sub>full</sub> 907 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> and a small amount of nitrogen pollution ammonium nitrogen, nitrite nitrogen, nitrate nitrogen to the amount of 72.6 mg/dm<sup>3</sup> in total nitrogen are substantiated. High efficiency of wastewater treatment in dynamic mode was achieved in an experimental two-stage installation using aeration tanks-mixers. Most of the contaminants were removed at stage 1 and amounted to 93% by COD. The main technological parameters of this stage were determined: the load on the activated sludge was 432 g/m<sup>3</sup> \* day, the sludge index was 180 ml/g at an activated sludge concentration of 4 g/dm<sup>3</sup>, the duration of aeration was 21 hours, the recommended concentration of dissolved oxygen was not less than 3 mg/dm<sup>3</sup>. The activated sludge was in a satisfactory condition. It contained a significant amount of indicator protozoa, which are an indicator of the good oxidizing ability of structures. During microscopy of activated sludge, the most common indicator mobile forms of ciliated protozoa ciliates of the orders Spirotricha (spiral ciliates), Holotricha (equilateral) and shell amoebae of the genus Arcella. The second stage of industrial wastewater treatment was a post-treatment from residual amounts of organic pollutants and inorganic nitrogen compounds. Biochemical nitrification partially proceeded against the background of aerobic oxidation of organic substances. It is noted that the technological process of wastewater treatment depends on the influence of environmental factors, primarily such as temperature, the presence of biogenic elements and toxic substances. *Key words:* waste water, biological treatment, organic matter, aerobic oxidation, aerotank, parameters, activated sludge, indicator organisms.

**Постановка проблеми й актуальність дослідження.** Запобігання забрудненню водойм багато в чому залежить від надійної та якісної очистки стічних вод. Серйозну небезпеку для поверхневих вод становлять стічні води підприємств органічного синтезу, які містять велику кількість органічних забруднювачів. Класичним і водночас перспективним для вилучення органічних забруднень із побутових і промислових стічних вод залишається метод біологічного очищення [1–3]. Біологічне очищення стічних вод засновано на фізіологічній особливості мікроорганізмів використовувати як поживний та енергетичний субстрат широкий спектр органічних речовин і не окиснені мінеральні сполуки – вуглеводні, ароматичні речовини, здійснюючи деструкцію органічних молекул і отримуючи необхідні органічні

кислоти, спирти, жири, вуглеводи, амоніак, нітрити. Біоценоз активного мулу складається переважно зі скупчень бактерій, а також включає найпростіші, гриби, водорості. Якісний і кількісний склад мікроорганізмів залежить від характеру стічних вод [1; 2].

**Метою роботи** є визначення технологічних особливостей та оптимальних умов біологічного очищення промислових стічних вод, що містять органічні забруднюючі речовини.

Нами проведено серію лабораторних дослідів за динамічних умов із вивчення процесу біологічної очистки стічних вод підприємств хімічної промисловості, які містять органічні речовини. Для дослідження використовували реальні промислові стічні води ПрАТ «Сєвєродонецьке об'єднання Азот». Вихідна величина показника ХСК<sub>біох</sub> (хімічне спо-

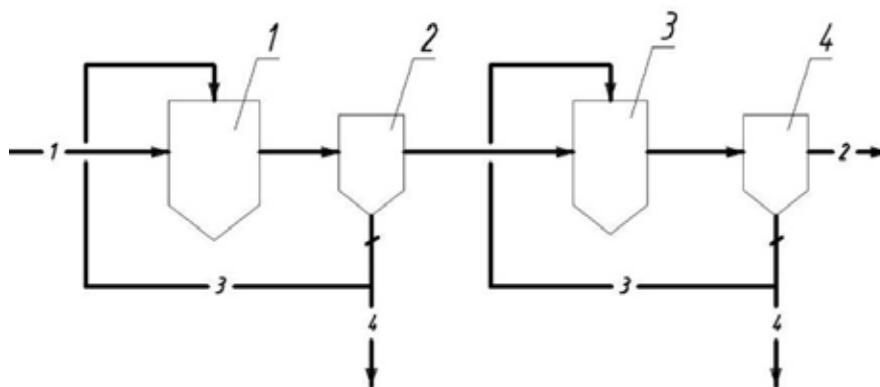


Рис. 1. Схема експериментальної установки: 1 – аеротенк 1, 2 – відстійник 1, 3 – аеротенк 2, 4 – відстійник 2; -1- – стічні води, -2- – очищені стічні води, -3- – зворотний активний мул, -4- – надлишковий активний мул

живання кисню) промислових стоків становила  $1225 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ . Активний мул використовували з аеротенків очисних споруд ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот». Досліди проводили на експериментальній установці, що моделює двостадійний аеробний процес очищення: аеротенк 1 – відстійник 1; аеротенк 2 – відстійник 2 (рис. 1) за температури  $21\text{--}25^\circ\text{C}$ . Як аеротенки використовували циліндричні ємності об'ємом 4 і 2 літри відповідно. Для оцінки ефективності очищення проводили визначення величини показників  $\text{ХСК}_{\text{біохр}}$ , рН, амонійного азоту, азоту нітритів, азоту нітратів, фосфору за уніфікованими методиками [4]. Відбір проб здійснювали через кожні 2–3 години. Методика мікроскопіювання для проведення гідробіологічного аналізу описана нами раніше [5; 6].

**Виклад основного матеріалу.** Вибір методу очищення визначається насамперед якісним і кількісним складом стічних вод. Стічні води ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот» є складною багатокомпонентною сумішшю, до складу якої входять рідкі відходи виробництв органічного синтезу та комплексу виробництв азотних добрив. Сумарний потік промислових стічних вод, які пройшли попереднє фізико-хімічне очищення, містить такі речовини, як метанол, ацетилен, оцтова кислота, формальдегід, адипінат натрію, сечовина, неорганічні форми азоту. Переважаючими забруднювачами у потоці є органічні речовини. Органічні компоненти промислових стічних вод характеризуються різним ступенем біологічного окиснення, котре виражається показником  $\text{БСК}_{\text{повн}}$  (біологічне споживання кисню). Співвідношення показників  $\text{БСК}_{\text{повн}}/\text{ХСК}_{\text{біохр}}$  суміші промислових стічних вод становило 74%, що говорить про досить високий ступінь біологічної деструкції, тому визначальним процесом очищення таких стічних вод може бути обраний метод біохімічного окиснення.

Біологічне окиснення може бути прямим і непрямим, аеробним і анаеробним. Пряме окиснення в мікробній клітині відбувається за рахунок

приєднання кисню за участю ферментів оксидаз. Непряме окиснення відбувається за рахунок дегідрогенування субстрату (відібрання водню) або за рахунок віддачі субстратом електронів. Отримана енергія акумулюється в макроергічних зв'язках системи аденозиндіфосфат-аденозинтрифосфат (АДФ-АТФ) і служить клітині для задоволення її енергетичних потреб. Аеробне дегідрогенування здійснюється завдяки системі окислювально-відновних ферментів – дегідрогеназ (нікотинамід-аденіндіуклеотид (НАД) і нікотинамідаденіндіуклеотидфосфат (НАДФ)) [7; 8].

Процес біологічного окиснення органічних речовин в аеротенках здійснюється мікроорганізмами-сапрофітами за аеробних умов із використанням розчиненого кисню. Ефективність окиснення визначається насамперед активністю ферментних систем мікробної клітини. У свою чергу, активність ферментів залежить від низки факторів водного середовища – наявності поживних речовин, температури, реакції середовища, наявності токсичних речовин і т. д. Одними з найбільш важливих параметрів технологічного процесу біологічної очистки у цьому разі є концентрація розчиненого кисню, концентрація активного мулу, час аерації, навантаження на мул, окислювальна потужність споруди. Існують емпіричні, розрахункові методи визначення значень оптимальних технологічних параметрів, які регламентуються будівельними нормами та правилами (СНІП-1975; ДБН В.2.5-75:2013) [9; 10], однак у кожному конкретному випадку ці параметри повинні бути уточнені експериментально.

Для стічних вод підприємств хімічної промисловості, що містять високі концентрації органічних забруднень, рекомендується двоступеневе очищення [2]. Технологія очищення відпрацьовувалася на стендових установках аеротенків-змішувачів. У ході експериментів зі двостадійного біологічного очищення промислових стічних вод нами визначені оптимальні технологічні параметри аеробного біохімічного окиснення. Для дослідів використовували

змішаний біоценоз активного мулу, адаптований до цих промислових стоків. Показники якості стоків до та після очищення за БСК<sub>повн</sub> і ХСК наведені в табл. 1.

Після адаптації активного мулу та виходу установки на робочий режим очищення стічних вод відбувалося зі стабільно високою якістю (див. табл. 1). Активний мул становив крупні компактні пластівці, мав високі флокулюючі властивості, добре ущільнювався. Він характеризувався досить високим значенням мулового індексу – 180 мг/дм<sup>3</sup>. У ньому масово були присутні індикаторні найпростіші – показники гарної окиснювальної властивості біологічних споруд. При мікроскопіюванні активного мулу найбільш часто зустрічалися індикаторні рухливі форми війчастих найпростіших інфузорій рядів *Spirotricha* (Спіралевійчасті) та *Holotricha* (Рівновійчасті). Серед них чітко ідентифікувалися такі види, як *Aspidisca costata*. Війчасті інфузорії роду *Aspidisca* є показниками задовільного стану активного мулу та доброго очищення стічних вод. У великій кількості також можливо було спостерігати амеб роду *Arcella* (рис. 2). Представники роду *Arcella* – це раковинні амеби класу саркодові, їхнє тіло вкладено у хітинову раковину. На мікрофото (див. рис. 2) добре видно отвір, у який тварина висуває псевдоподію для закріплення на субстраті.

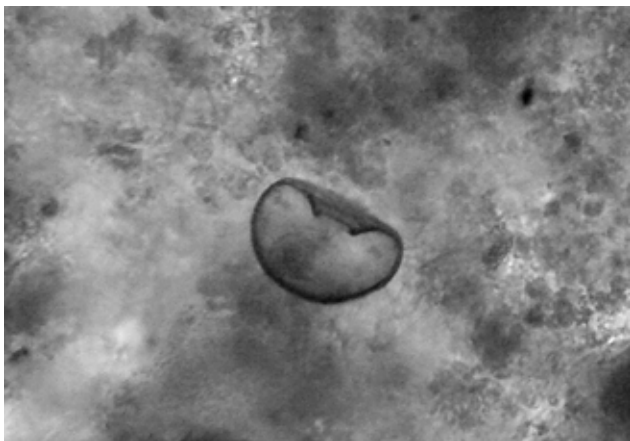


Рис. 2. Препарат активного мулу. Мікрофото (збільшення 10x10) – представник роду *Arcella*

Як біогенний фосфор додавали ортофосфору кислоту, виходячи із класичного вагового співвідношення БСК<sub>повн</sub> : Р = 100: 0,5 [9; 10]. Реакція середовища коливалася в межах 7–7,3. Середній вміст азотних компонентів у стічних водах становив: азоту амонійного N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – 19 мг/дм<sup>3</sup>, азоту нітритного N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – 8,6 мг/дм<sup>3</sup>, азоту нітратного N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 45 мг/дм<sup>3</sup>. Ефективне окиснення основної частини органічних речовин, що містяться у стічних водах, відбулося на першій стадії протягом 14 годин, але повна її тривалість становила 21 годину (табл. 2). Основні технологічні параметри першої стадії показані в табл. 2. Окиснювальна потужність за показником ХСК становила 1306 г/м<sup>3</sup> \* добу, навантаження

на мул – 432 мг ХСК на 1 г беззольної речовини мулу на добу. Оскільки дозована подача в експериментальні ємності повітря була складною, процес протікав за умов надлишкової концентрації розчиненого кисню – 5 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрація мулу по сухій вазі склала 4–5 г/дм<sup>3</sup>. Ефект очищення за таких умов за ХСК був максимальний – 93%.

Друга стадія очищення промислових стічних вод була малоефективною і передбачала доочищення від залишкових кількостей органічних забруднень, а також сполук неорганічного азоту (табл. 3).

Слід зазначити, що в ході очищення від органічних речовин відбулося видалення близько половини азотних компонентів (51% по азоту загальному) на першій стадії та з досить великим ступенем ефективності (87% по азоту загальному) на 1 і 2 стадіях очищення разом (табл. 3). Тобто на тлі основного процесу окиснення органічних речовин мала місце біохімічна нітри-денітрифікація [5]. Величина рН середовища збільшилася до 8,5–8,7.

Процес біологічного окиснення органічних речовин (або гетеротрофної аеробної конверсії органічних речовин [11]) в аеротенках здійснюється мікроорганізмами-сапрофітами за аеробних умов із використанням розчиненого кисню. Ефективність окиснення визначається насамперед активністю ферментних систем мікробної клітини. У свою чергу, активність ферментів залежить від низки факторів водного середовища – наявності поживних речовин, температури, реакції середовища, наявності токсичних речовин та ін. Так, загальновідомим є факт, що за зниження температури на кожні 10°C від оптимальних значень швидкість біохімічних процесів знижується в 1,5–2 рази. Було досліджено вплив температури у діапазоні 9–25° на ефективність біохімічного очищення стічних вод [12]. Відзначено високий ступінь залежності процесу денітрифікації та поглинання органічного субстрату гетеротрофними бактеріями від температури. У досліджуваному діапазоні за збільшення температури якість очищення стічних вод від азоту нітратів збільшується відповідно до прямої лінійної залежності з високим ступенем кореляції.

Наявність у промислових стічних водах токсичних, так званих «жорстких» компонентів суттєво гальмує процес очищення. Цілий ряд органічних речовин важко окиснюються мікроорганізмами, тому можливість подачі стоків на біологічні споруди визначається експериментально. Нами був досліджений ступінь токсичності стічних вод, що утворюються при переробці сирого бензолу для сапрофітної мікрофлори біоценозу активного мулу [13].

Стічні води, які утворюються при переробці сирого бензолу, є складною багатокомпонентною сумішшю, що містить органічні речовини переважно бензольного ряду (такі як бензол, толуол, ксилол, етилбензол), ненасичені сполуки (циклопентадієн, стирол, кумарон, циклогексен), сірчисті сполуки

(сірковуглець, тіофен) і насичені вуглеводні жирного та гідроароматичного ряду (циклогексан). Більшість компонентів досліджуваних стічних вод характеризується яскраво вираженою токсичною дією для гідробіонтів і низьким ступенем біологічної деструкції. Ступінь біохімічного окиснення мікроорганізмами досліджуваних вод низька (менше 50%) і становить у середньому 35%. Такі води не підлягають біологічному очищенню, однак за певних технологічних умов та експериментально визначеної міри розведення можуть подаватися на споруди. З огляду на низький ступінь біохімічного окиснення забруднюючих компонентів досліджуваних вод, наявність важко окиснюваних органічних речовин, а також речовин, які володіють токсичною дією для мікроор-

ганізмів біоценозу активного мулу, необхідний тривалий період адаптації [13].

Необхідно звернути увагу на те, що перевантаження мулу і споруд за органічними речовинами (показники окиснювальної потужності, навантаження на мул) і, як результат, низька концентрація розчиненого кисню стимулюють анаеробні процеси окиснення. До таких процесів належать: використання мікроорганізмами для окиснення органічних речовин як кінцевого акцептора електронів нітратів – денітрифікація; сульфатів – десульфатація або десульфофікація, а також анаеробне зброджування органіки метанотворюючими бактеріями [2]. Денітрифікація або дисиміляційна нітратредукція полягає у відновленні сапрофітними мікроорганізмами азоту нітратів до

Таблиця 1

**Ефективність вилучення органічної речовини за показниками БСК та ХСК на 1 стадії біологічної очистки**

Найменування показників	Одиниці вимірювання	До очищення	Після очищення	Ефективність очищення, %
ХСК <sub>біхр</sub>	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1225	82	93
БСК <sub>повн</sub>	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	907	18	98

Таблиця 2

**Оптимальні технологічні показники першої стадії біологічного очищення стічних вод на експериментальній установці**

Параметр, одиниці вимірювання	Розрахункова формула	Значення
Температура, °С	(Для мезофільних мікроорганізмів)	21–25
Водневий показник рН	(Для нейтрофільних мікроорганізмів)	7–7,3
Окислювальна потужність, г/м <sup>3</sup> *добу (за ХСК, СНіП-1975 [9])	$OP = \frac{(L_H - L_K)Q}{V}$	1306
Навантаження на мул, мг/г*добу (за ХСК, СНіП-1975 [9])	$q_i = \frac{24(L_{en} - L_{ex})}{\alpha_i(1-s)t_{at}}$	432
Період аерації, год	(Визначено експериментально)	21
Необхідна кількість фосфору для життєдіяльності організмів, мг/дм <sup>3</sup>	(Згідно вагового співвідношення, визначеного експериментально) 100 вагових одиниць БСК <sub>повн</sub> ; 0,5 вагових одиниць Р	5
Концентрація розчиненого кисню, мг/дм <sup>3</sup>	(Визначено експериментально)	ні менш ніж 3
Мулові показники:	Визначені експериментально	
– масова концентрація мулу по сухій речовині, г/дм <sup>3</sup>		4
– динаміка осадження, мл/дм <sup>3</sup>		720
– муловий індекс, мл/г		180

Таблиця 3

**Ефективність вилучення сполук неорганічного азоту на першій і другій стадіях очистки на стендовій установці**

Найменування показників	Одиниці вимірювання	До очищення	Після очищення	Ефективність очищення, %
Азот загальний, у т. ч.:	мг/дм <sup>3</sup>	72,6	9,01	87
– амонійний	мг/дм <sup>3</sup>	19	0,63	97
– нітритний	мг/дм <sup>3</sup>	8,6	0,08	99
– нітратний	мг/дм <sup>3</sup>	45	8,3	82

молекулярного азоту бактеріями родів *Pseudomonas*, *Acrobacterium*, *Micrococcus* і ін. Цей процес супроводжує очищення і дозволяє вилучити зі стічних вод такі забруднюючі компоненти, як нітрати. У ході дисимільційної сульфатредукції мікроорганізми родів *Desulfovibrio*, *Beggiatoa* активують сульфат і відновлюють його до сульфідів в системі енергетичного метаболізму. Результатом такого процесу є скупчення в середовищі великих кількостей сірководню. Сульфідів заліза зумовлюють чорний колір мулової суміші, а сірководень – неприємний запах.

Головні висновки. Відповідно до отриманих експериментальних результатів і їх обговорення можливо зробити такі висновки:

1. Для біологічного очищення промислових стічних вод із високим вмістом органічних речовин та азотних компонентів може бути використана двостадійна технологічна схема з аеротенками із завислим аеробним активним мулом, яка забезпечить стабільно ефективне вилучення забруднюючих речовин.

2. При дотриманні оптимальних технологічних параметрів більша частина забруднювачів може

бути вилучена на першій стадії очищення. Значення другої стадії – доочистка залишкових кількостей домішок.

3. На тлі окиснення органічних речовин може відбуватися частково біохімічна нітри-денітрифікація.

4. На стан активного мулу і, як наслідок, на ефективність процесу біологічної очистки впливають фактори середовища, особливо температура, наявність живильних біогенних речовин і токсичних компонентів.

**Перспективи використання результатів дослідження.** Отримані дані можуть бути використані на діючих підприємствах. Для запобігання виникнення небажаних побічних явищ, пов'язаних з утворенням токсичних речовин у ході очищення промислових стічних вод, слід суворо дотримуватися оптимальних технологічних параметрів. Концентрацію розчиненого кисню за інших подібних умов необхідно підтримувати не менше 3 мг/дм<sup>3</sup>. Рекомендується контролювати так само вміст сульфатів на вході стічних вод у спорудження для очищення і на виході з нього.

### Література

1. Роговская Ц.И. Биохимический метод очистки производственных сточных вод. Москва : Стройиздат, 1967. 140 с.
2. Очистка промышленных сточных вод / Когановский А.М., Кульский Л.А., Сотникова Е.В., Шмарук В.Л. Киев : Техника, 1974. 257 с.
3. Орловский З.А. Очистка сточных вод за рубежом. Москва : Стройиздат, 1974. 92 с.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Москва : Химия, 1984. 448 с.
5. Блінова Н.К., Кравченко О.В. Сучасні проблеми біологічної очистки стічних вод та шляхи їх вирішення. *Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. Сер. Техн науки*. 2018. № 3 (244). С. 14–19.
6. Блінова Н.К., Мохонько В.І. Особливості технології очистки поверхневих стічних вод з територій підприємств нітратної промисловості. *Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. Сер. Техн науки*. 2019. № 7 (255). С. 14–19.
7. Яковлев С.В., Карюхина Т.А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. Москва : Стройиздат, 1990. 107 с.
8. Сорвачев К.Ф. Биологическая химия : учебник. Москва : Просвещение, 1971. 430 с.
9. Строительные нормы и правила СНиП II – 32-74, Часть II, Глава 32 Канализация. Наружные сети и сооружения. Москва : Стройиздат, 1975. 89 с.
10. ДБН В.2.5-75:2013 «Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування». Чинний від 2014.01.01. Київ, 2012. 206 с.
11. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы / Хенце М. и др. ; пер. с англ. Т.П. Мосоловой под ред. С.В. Калужного. Москва : Мир, 2006. 480 с.
12. Блінова Н.К., Кравченко О.В., Зарайська Ю.Р. Влияние температуры на эффективность процесса нитри-денитрификации. *Вітчизняна наука на зламі епох: проблеми та перспективи розвитку* : матеріали XXVII Всеукр. наук-практ. інтернет-конф., 17 лист. 2016 р. Переяслав-Хмельницький : ПХДПУ ім. Г. Сковороди, 2016. Вип. 27. С. 23–26.
13. Блінова Н.К., Осмоловский В.А., Какичев А.П. Исследование токсичности сточных вод, образующихся при переработке сырого бензола. *Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы* : Материалы III Всерос. конф. по водной токсикологии, посвященной памяти Б.А. Флерова (с междунар. участием), 11–16 ноября 2008 г. Борок : ИБВВ им. И.Д. Папанина РАН, 2008. Ч. 2. С. 7–9.