УДК 628.31:628.35

© И. И. Иваненко, канд. техн. наук, доцент
(Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет)
E-mail: i5657@mail.ru

© В. Н. Власов, канд. техн. наук
(ЗАО «Химические технологии», Москва)
E-mail: Vlasov.22@mail.ru

© Е. Я. Лапатина, микробиолог
(Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет)
E-mail: ms.ayka.a@bk.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2019-16-6-240-245

© I. I. Ivanenko, PhD in Tech. Sci., Associate Professor
(Saint Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering)
E-mail: i5657@mail.ru

© V. N. Vlasov, PhD in Tech. Sci.
(CJSC «Chemical Technologies», Moscow)
E-mail: Vlasov.22@mail.ru

© E. Ya. Lapatina, Microbiologist
(Saint Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering)
E-mail: ms.ayka.a@bk.ru

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

BIOLOGICAL TREATMENT OF INDUSTRIAL SEWAGE WATER

Приводится технология биологической очистки промышленных сточных вод с высоким содержанием токсических веществ, таких как формальдегид, метанол, органические растворители, поверхностно-активные вещества, красители, мочевины. Предложенная и реализованная технологическая последовательность обработки предусматривает деструкцию органических загрязнений иммобилизованными селекционированными ассоциациями гидробионтов — представителями родов *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Bacillus* и их ассоциации, способными использовать для окисления элементы с переменной валентностью, в частности соединения азота и серы, при их использовании в качестве терминальных акцепторов электронов. Создание и поддержание в биореакторах высокой концентрации биомассы гидробионтов были созданы путем иммобилизации их на носителях. Качество очистки в сбрасываемых в городской коллектор обработанных на очистных сооружениях сточных вод показывало стабильные значения на высоком уровне с показателями, мг/дм³: ХПК — 480–520 (Э — 96,7 %), формальдегид — до 1 (Э — 99,8 %), метанол — до 1 (Э — 99,7 %).

Ключевые слова: биологическая очистка, терминальные акцепторы электронов, микроорганизмы, окислительно-восстановительный потенциал, иммобилизация микроорганизмов.

The article discusses the issues of biological treatment technology of chemical production industrial wastewater with a high content of toxic substances, such as formaldehyde, methanol, organic solvents, surfactants, dyes, urea. The technological sequence of processing involves the organic pollutants' destruction by immobilized sectioned associations of hydrobionts, mainly, representatives of the *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Bacillus* genera and their associations capable of using elements of variable valence for oxidation, in particular, nitrogen and sulfur compounds as terminal electron acceptors. A high concentration of biomass of hydrobionts in bioreactors was created and maintained by means of immobilizing hydrobionts on carriers. The quality of treatment of sewage discharged into the city collector and processed at treatment plants has shown stable values for 8 months with indicators, mg/dm³: COD — 480–520 (efficiency — 95 %), formaldehyde — up to 1 (efficiency — 99.8 %), methanol — up to 1 (efficiency — 99.7 %).

Keywords: biological wastewater treatment, terminal electron acceptors, microorganisms, oxidation-reduction potential, immobilization of microorganisms.

Одной из важнейших проблем современности является охрана окружающей среды от антропогенного химического загрязнения. Среди загрязнителей окружающей среды значительное место

занимают сточные воды предприятий по производству и использованию разнообразных химических соединений — органических и минеральных. Сточные воды одного из химических произ-

водств, поступающие на очистные сооружения, с объемом около 4000 м³/сут состоят из химически загрязненных промышленных стоков, ливневых вод, которые образуются на территории площадки размещения производственных цехов и дренажных стоков. Стоки загрязнены органическими соединениями, которые находятся в растворенном и коллоидном состоянии, а также минеральными примесями и взвешенными веществами, в том числе пигментами, некоторыми полимерами. В высоких концентрациях присутствуют такие токсичные компоненты, как формальдегид, метанол, органические растворители, поверхностно-активные вещества, красители, мочевины. В таблице приведена характеристика сточных вод предприятия. Стоит отметить крайне низкое соотношение БПК₅:ХПК, которое составляет 0,08–0,3, что является доказательством присутствия в сточной воде токсичных соединений, которые трудно окисляются биологически.

Действующая система очистки сточных вод на предприятии, в которой был реализован метод реагентной флотации, оказалась неэффективной. Концентрация загрязнений в очищенной воде, особенно по формальдегиду, значительно превышала установленные для предприятия нормы ПДК для сброса их в городской коллектор, и далее на традиционные городские биологические очистные сооружения.

Для исправления сложившейся ситуации авторами была предложена технология обработки сточных вод, которая предусматривает деструкцию органических загрязнений иммобилизованными секционированными ассоциациями гидробионтов, которые способны использовать для окисления элементы с переменной валентностью, в частности соединения азота и серы как терминальные акцепторы электронов [1, 2,

11, 12]. Согласно литературным данным эти загрязнения используются некоторыми культурами микроорганизмов как единственный источник питания и энергии. Поэтому успех реконструкции биореакторов зависит от правильного подбора и использования селекционированных к соответствующим загрязнениям культур бактерий, в основном это представители родов *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Bacillus* и их ассоциаций, и создание в биореакторах оптимальных концентраций окислителя и биокатализатора [3–5, 10].

Создание и поддержание в биореакторах высокой концентрации биомассы гидробионтов была создана путем иммобилизации их на волокнистых носителях. Известно, что иммобилизованные микроорганизмы более стойкие к токсичному действию загрязнений, размножаются быстрее, характеризуются повышенной метаболической активностью [6]. Иммобилизация микроорганизмов на волокнистых носителях была необходимым условием для создания в биореакторах пространственной сукцессии микроорганизмов и разделенной в пространстве трофической цепи [7–9, 11]. Иммобилизация дала возможность:

- распределить микроорганизмы-деструкторы по ходу поступающей сточной воды в биореакторе в зависимости от их способности проводить соответствующие окислительно-восстановительные реакции с использованием соединений с элементами, обладающими переменной валентностью, как терминальных акцепторов электронов, т. е. создать оптимальные условия окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) для протекания биохимических реакций окисления загрязнений сточной воды;

Характеристика сточных вод химического производства

Показатели загрязняющих веществ	Ед. измер.	Величина концентрации загрязняющих веществ (2016–2018 гг.), мин-макс/среднее	Пределы изменения эффективности очистки, %
ХПК	мг/дм ³	4000–6000/5000	35–40
БПК ₅	мг/дм ³	480–1300/680	20–27
Формальдегид	мг/дм ³	500–2000/1100	39–56
Метанол	мг/дм ³	100–500/350	56–64
Сульфаты	мг/дм ³	500–700/640	35–68
рН		6–8/6,3	–

- повысить стойкость системы в стрессовых ситуациях (резкое изменение состава и концентрации загрязнений в сточных водах, гидравлического режима, pH, температуры и пр.);
- интенсифицировать процесс при высоких субстратных и гидравлических нагрузках;
- обеспечить глубокую очистку воды в условиях низких концентраций загрязнений, что невозможно при использовании свободноплавающих гидробионтов;
- обеспечить глубокую очистку воды в условиях низких концентраций загрязнений, что невозможно при использовании свободноплавающих гидробионтов;
- долго удерживать в биореакторе микроорганизмы-деструкторы при отсутствии в сточной воде загрязнений, которые служат для них единственным источником питания;
- создавать оптимальные условия для автоселекции биоценоза.

Разработанная технология очистки сточных вод (рисунок) складывается из следующих последовательно проводимых процессов:

- удаление грубодисперсных примесей путем отстаивания;
- анаэробное окисление коллоидных и растворенных органических соединений с помощью селекционированных бактерий-деструкторов, которые используют соединения окислений азота и серы как терминальные акцепторы электронов при дыхании;
- аэробная обработка воды на первой ступени;
- флотация избыточной биомассы;
- аэробная доочистка воды на второй ступени.

С целью снижения капитальных расходов и для ускорения реализации природоохранной биотехнологии под очистные сооружения были задействованы существующие на предприятии емкости. Это буферные резервуары, усреднители сточных вод, нефтеловушки, песколовки с минимальной их реконструкцией. На рисунке представлена принципиальная технологическая схема очистки сточных вод по разработанной технологии.

Перед подачей на биологическую обработку сточные воды поступают в отстойник-усреднитель (3), после него удаляются минеральные механические примеси, а также нефтепродукты и другие плавающие загрязнения.

Сюда подаются промышленные сточные воды основных цехов предприятия и ливневые воды с территорий площадки предприятия. Объем отстойника-усреднителя рассчитан на двухсуточное пребывание воды. Далее насосом сточные воды подаются в анаэробный биореактор (4).

Анаэробный биореактор перегороден на две равные части, одна из которых служит для механического освобождения сточных вод от масляной пленки и механических примесей, вторая — собственно для проведения аноксидного биологического процесса. Отдел механической очистки также разделен на две равные части, что позволяет проводить биологическую обработку воды и зачистку отсеков от осевших механических примесей без остановки процесса. В отдел механической очистки также поступают сточные воды от вспомогательных цехов и ливневые, а также дренажные стоки с территорий объекта. Время пребывания сточных вод в одной из емкостей механического отсека около 12 часов. Подача стока в анаэробный биореактор происходит по специальному переливному устройству.

Активная анаэробная зона биореактора, разделенная неполными перегородками с образованием одного длинного зигзаговидного коридора, по которому протекает сточная вода, позволяет интенсифицировать гидродинамику и массообменные процессы (соотношение длины к ширине отсека приближает процесс к вытеснительному). По всей длине коридора равномерно на специальных каркасах размещены волокнистый носитель с иммобилизованными ассоциациями микроорганизмов, которые очищают сточную воду. Количество носителя составляет 2 кг/м^3 . Раствор биогенных солей и окислителя (нитрат) из реагентного хозяйства (5) подается в голову коридора анаэробного биореактора из расчета $0,5 \text{ кг}$ калийной и аммиачной селитры в равных соотношениях и $0,04 \text{ кг}$ ортофосфорной кислоты на 1 м^3 сточной воды с ХПК 4000 г/м^3 . Время пребывания сточных вод на анаэробной стадии — около 24 часов.

Из анаэробного биореактора сточная вода подается в пять параллельно расположенных отсеков аэробного биореактора первой степени (7), в каждом из которых размещен волокнистый носитель с иммобилизованным гидробиоценозом. Количество носителя составляет 1 кг/м^3 .

Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод химического предприятия по разработанной технологии:

- 1, 10 — нефтеловушки; 2 — смеситель; 3 — усреднитель; 4 — анаэробный биореактор; 5 — реагентное хозяйство;
6, 8 — насосные станции; 7 — аэробный резервуар биотенка — 1 ступень; 9 — песколовка; 11 — флотатор;
12 — электрокоагулятор; 13 — аэробный резервуар биотенка — 2 ступень; 14 — воздуходувная станция;
15 — иловые площадки

сооружения. В каждом отсеке предусмотрена аэрация воздухом и струйная аэрация с пятикратной рециркуляцией сточной воды. Общий объем аэробного биореактора первой ступени — 600 м³, время пребывания сточных вод в сооружении — около 2 часов. Очищенная вода подается далее на флотатор (11). Избыточная биомасса активного ила из флотаторов складывается на иловых площадках (15). Осветленная сточная вода поступает на доочистку в аэробный биореактор 2-й ступени (13), в котором предусмотрена постоянная аэрация воздухом и также смонтированы кассеты с волокнистым носителем в количестве 1 кг/м³. На этом этапе очистку сточных вод проводят разнообразные микроорганизмы, в том числе бактерии с аэробным типом дыхания. Время пребывания в аэробном биореакторе 2-й ступени — 8 часов. Следовательно, в биореакторе по разработанной биотехнологии минерализуется:

$$M_{\text{загр}} = (4-0,5) \text{ кг/м}^3 \cdot 4000 \text{ м}^3/\text{сут} = 14\,000 \text{ кг/сут (по ХПК)}.$$

Описав биохимические процессы при помощи традиционных уравнений ферментативной кинетики и проводя линеаризацию данных по Лайнуиверу–Бэрку, авторами получены константы процессов, происходящих в биотенках.

Значения величины удельных скоростей окисления различных веществ в зависимости от дозы микроорганизмов дополняют известные скорости окисления загрязняющих веществ химических производств, представленные в специальной литературе.

Как показала эксплуатация реконструированной очистной станции в течение 8 месяцев, обработанный сток направлялся в городской канализационный коллектор со следующими усредненными показателями, мг/дм³:

ХПК — 500; рН 6,5–8;
формальдегид — до 1; метанол — до 1.

Таким образом, разработанная и внедренная технология убедительно показывает, что правильное объединение основных принципов технологических процессов и умелое использование потенциальных возможностей микроорганизмов способствует решению сложных экологических проблем. Основу их составляют селекционированные ассоциации иммобилизованных микроорганизмов, которые могут использовать широкий спектр элементов с переменной валентностью как терминальных акцепторов электронов, распределенных в очистительных сооружениях в пространственной сукцессии в соот-

ветствии с метаболическими возможностями и с учетом трофических вкусов.

Библиографический список

1. Яковлев С. В., Скирдов И. В., Швецов В. Н., Бондарев А. А., Андрианов Ю. Н. Биологическая очистка производственных сточных вод. Процессы, аппараты и сооружения. М.: Стройиздат, 1985. 250 с.
2. Квасников Е. И., Ключникова Т. М., Касаткина Т. П. Биология бактерий, используемых при очистке промышленных сточных вод от тяжелых металлов // Микробиологический журнал. 1993. Т. 55, № 6. С. 66–73.
3. Сироткин А. С., Шулаев М. В., Понкратова С. А., Нуруллина Е. Н., Емельянов В. М. Биосорбционные технологии очистки сточных вод // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 6. С. 65–75.
4. Игнатова А. Ю., Новоселова А. А., Папин А. В. Метод повышения эффективности биологической очистки сточных вод химических производств // Вода и экология: проблемы и решения. 2016. № 1 (65). С. 37–51.
5. Widdel F. Microbiology ang ecology of sulfate- and sulfur- reducing bacteria. In: Biology of anaerobic microorganisms / Edit. A.J.B. Zehnder. John Wiley Sons. Inc. 1988. P. 469–584.
6. Кобызева Н. В., Гатауллин А. Г., Силищев Н. Н., Логинов О. Н. Разработка технологии очистки сточной воды с использованием иммобилизованной микрофлоры // Вестник ОГУ. 2009. № 1. С. 104–107.
7. Могилевич Н. Ф. Иммобилизованные микроорганизмы в очистке вод // Микробиологический журн. 1995. Т. 57, № 5. С. 90–105.
8. Швецов В. Н., Морозова К. М., Смирнова И. И., Семенов М. Ю., Лежнев М. Л., Рыжаков Г. Г., Губайдуллин Т. М. Использование блоков биологической загрузки на сооружениях очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 10-2. С. 25–31.
9. Демаков В. А., Максимова Ю. Г., Максимов А. Ю. Иммобилизация клеток микроорганизмов: биотехнологические аспекты // Биотехнология. 2008. № 2. С. 30–45.
10. Иваненко И. И. Исследование особенности дыхания бактерий // Вестник гражданских инженеров. 2017. № 62. С. 155–160.
11. Иваненко И. И., Цветкова Л. И., Новикова А. М., Духовской В. Д. Элементы с переменной степенью окисления при микробном окислении органических загрязнений воды // Вода и экология: проблемы и решения. 2019. № 2 (78). С. 24–31.
12. Иваненко И. И., Новикова А. М., Духовской В. Д. Элементы с переменной степенью окис-

ления при микробном окислении органических загрязнений воды // Вода и экология: проблемы и решения. 2019. № 2 (78). С. 24–31. DOI: 10.23968/2305-3488.2019.24.2.24-31

References

1. Yakovlev S. V., et al. *Biologicheskaya ochistka proizvodstvennykh stochnykh vod. Protsessy, apparaty i sooruzheniya* [Biological treatment of industrial wastewater. Processes, apparatus and facilities]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1985, 250 p.
2. Kvasnikov E. I., Klyushnikova T. M., Kasatkina T. P. *Biologiya bakteriy, ispol'zuemykh pri ochistke promyshlennykh stochnykh vod ot tyazhelykh metallov* [Biology of bacteria used in industrial wastewater treatment from heavy metals]. *Mikrobiologicheskii zhurnal – Microbiological journal*, 1993, vol. 55, no. 6, pp. 66–73.
3. Sirotkin A. S., et al. *Biosorbtsionnye tekhnologii ochistki stochnykh vod* [Biosorption technologies used in wastewater treatment]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta – Bulletin of Kazan Technological University*, 2010, no. 6, pp. 65–75.
4. Ignatova A. Yu., Novoselova A. A., Papin A. V. *Metod povysheniya ehffektivnosti biologicheskoy ochistki stochnykh vod khimicheskikh proizvodstv* [Method of increasing the efficiency of biological wastewater treatment of chemical industries]. *Voda i ehkologiya: problemy i resheniya – Water and ecology: problems and solutions*, SPbGASU Publ., 2016, no. 1(65), pp. 37–51.
5. Widdel F. *Microbiology ang ecology of sulfate- and sulfur- reducing bacteria*. In: *Biology of anaerobic microorganisms*. Edit. A.J.B. Zehnder. John Wiley Sons. Inc. 1988, pp. 469–584.
6. Kobyzeva N. V., Gataullin A. G., Silishchev N. N., Loginov O. N. *Razrabotka tekhnologii ochistki stochnoy vody s ispol'zovaniem immobilizovannoy mikroflory* [Development of purification technology of waste water using immobilized micro-flora]. *Vestnik OGU – Bulletin of OGU*, 2009, no. 1, pp. 104–107.
7. Mogilevich N. F. *Immobilizovannye mikroorganizmy v ochistke vod* [Immobilized microorganisms in water purification]. *Mikrobiologicheskii zhurn – Microbiological journal*, 1995, vol. 57, no. 5, pp. 90–105.
8. Shvetsov V. N., et al. *Ispol'zovanie blokov biologicheskoy zagruzki na sooruzheniyakh ochistki stochnykh vod* [The use of biological loading units in wastewater treatment facilities]. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika – Water supply and sanitary engineering*, 2010, no. 10(2), pp. 25–31.
9. Demakov V. A., Maksimova Yu. G., Maksimov A. Yu. *Immobilizatsiya kletok mikroorganizmov: biotekhnologicheskie aspekty* [Immobilization of microorganism cells:

biotechnological aspects]. *Biotekhnologiya – Biotechnology*, 2008, no. 2, pp. 30–45.

10. Ivanenko I. I., Novikova A. M., Dukhovskoy V. D. *Ehlementy s peremennoy stepen'yu okisleniya pri mikrobnom okislenii organicheskikh zagryazneniy vody* [Elements with variable degree of oxidation at microbial oxidation of organic pollution of water]. *Voda i ehkologiya: problemy i resheniya – Water and ecology: problems and solutions*, 2019, no. 2(78), pp. 24–31.

11. Ivanenko I. I. *Issledovanie osobennosti dykhaniya bakteriy* [Study of peculiarities of bacteria respiration].

Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers, 2017, no. 62, pp. 155–160.

12. Ivanenko I. I., Tsvetkova L. I., Novikova A. M., Dukhovskoy V. D. *Ehlementy s peremennoy stepen'yu okisleniya pri mikrobnom okislenii organicheskikh zagryazneniy vody* [Elements with variable degree of oxidation at microbial oxidation of organic water pollution]. *Voda i ehkologiya: problemy i resheniya – Water and ecology: problems and solutions*, 2019, no. 2(78), pp. 24–31. DOI: 10.23968/2305-3488.2019.24.2.24-31