

УДК 579.695

Михайловська М. В., асп.

ЗАСТОСУВАННЯ БІОКОНВЕЄРА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ РІДКИХ ТОКСИЧНИХ ВІДХОДІВ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Описано застосування біоконвеєрної установки для очистки рідких токсичних відходів ВАТ «Маркохім». Сконструйовано пілотну установку та досліджено зміну концентрацій забрудників під час її функціонування. Показано, що ХСК в аеробній секції знизилась з 1700 до 1014 мг/л, в анаеробній — з 1896 до 634 мг/л; концентрація аміаку в аеробній секції зменшилася з 740 до 610 мг/л, в анаеробній — з 680 до 249 мг/л.

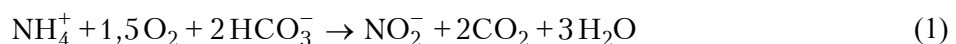
Коксохімічному виробництву притаманне утворення великої кількості стічних вод, викидів в атмосферне повітря, а також надзвичайно токсичних та агресивних рідких відходів. Останні характеризуються дуже низьким рівнем рН, високим вмістом отруйних речовин, які погано розкладаються і є настільки небезпечними, що досі немає однозначного вирішення проблеми поводження з ними. Зазвичай ці відходи накопичують у спеціальних ставках-відстійниках, які стають джерелом забруднення повітря, а з часом просочуються у ґрунтові води, становлячи, таким чином, небезпеку для населення та навколишнього природного середовища.

В Україні є багато коксохімічних виробництв, кожне з яких стикається із зазначеними проблемами. Одним з найбільших підприємств у цій галузі є ВАТ «Маркохім». Рідкі відходи містять феноли, амоній, піридин, залізо, сульфати, мають високий солевміст та водневий показник на рівні рН = 1,5.

Для первинного зменшення рівня забруднення було застосовано технологічно найпростішу хімічну операцію — нейтралізацію [1]. Так вдалось знизити частку забруднень у 2—3 рази. Проте на другій стадії залишкове забруднення все ще становить проблему, тому було запропоновано використовувати біологічні методи очистки.

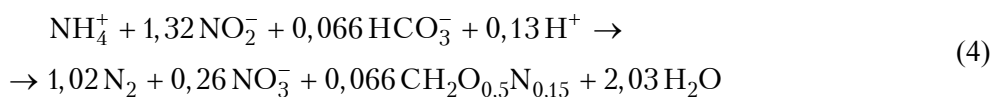
З літературних джерел відомо, що феноли можуть видалятися із стічних промислових вод за допомогою методів, розроблених Путіліною Н. Т., Квітницькою Н. Н. і Костовецьким Д. І. та описаних у книзі «Микробный метод обесфеноливания сточных вод» [2]. Цей метод передбачає застосування спеціально селекціонованих бактерій-деструкторів, у тому числі іммобілізованих на відповідних носіях [3].

Щодо аміаку, то зазвичай його видаляли класичним шляхом у два етапи — спершу аміак через нітрит (1) окислюється до нітрату (2), а потім нітрат відновлюється з утворенням нітрогенового газу (3).



Проте зараз є принципово нові і ефективні методи звільнення води від аміаку шляхом часткової нітрифікації, з наступною фазою денітрифікації, яка відбувається за рахунок неповного окислення аміаку і відновлення нітритів спеціальними групами мікроорганізмів. Часткова нітрифікація аміаку до нітриту (нітрифікація) має значну перевагу перед процесами повної нітрифікації (нітрифікації та нітратації) з точки зору збереження значної кількості кисню.

Прикладом такої технології є Anammox (Anaerobic Ammonium Oxidation). Вона здійснюється за рахунок мікроорганізмів, які належать до порядку Planctomycetales [4]



Зазвичай такі бактерії ростуть дуже повільно і мають малий приріст біомаси. Саме через це вони використовуються тільки для цільового видалення азотвмісних сполук зі стічних промислових та комунальних стоків. Апаттох здійснюється у двохсекційному реакторі. У першій аеробній секції відбувається часткове окислення аміаку (нітрифікація), а у другій — анаеробне окислення залишкового аміаку. Основними умовами біологічного процесу є постійне стримування окислення нітритів до нітратів та підтримка співвідношення нітрит/аміак на рівні 1,3. При температурі 35 °С ефективність такого процесу сягає 90 %. При нестачі органічних речовин у потоці потрібно додавати карбон, що інтенсифікує гетеротрофну денітрифікацію. Значення рН повинно підтримуватись на рівні 8,0.

Іншим прикладом є процес SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite) [5]. Він є особливо ефективним з огляду на: по-перше, зменшення витрат на аерацію, по-друге, обмежене застосування органічного карбону і, по-третє, короткий вік активного аеробного мулу.

Прикладом іншого принципу, на якому базується робота біологічних установок, призначених для очистки аміаквмісних вод, є процес CANON (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) [6]. Процес ґрунтується на взаємодії двох груп бактерій, які можуть проводити одночасно дві реакції за умов обмеженого доступу кисню. При обмеженій кількості кисню аміак окислюється такими аеробними амонійними окисниками, як *Nitrosomonas* та *Nitrosospira* до нітриту, який тут же, відновлюючись, окислює аміак до азоту:



У порівнянні з традиційними технологіями нітрифікації та денітрифікації цей метод дозволяє заощадити 100 % зовнішніх джерел карбону (наприклад, метанолу) і на 63 % знизити подачу кисню. Крім того, в результаті процесів CANON утворюється небагато мулу через низьку продуктивність бактерій Апаттох та денітрифікуючих бактерій.

Ще одним використовуваним для очистки стічних вод процесом є BABE (Bio Augmentation Batch Enhanced) [7]. В цьому процесі скомбіновано дві технології: очистку мулу та приріст ендогенних нітрифікаторів. Суть його полягає у додаванні нітрифікуючих бактерій, що знижує рівень концентрації забруднення та зменшує об'єм споживання кисню. Приріст нітрифікаторів збільшує здатність до окислення амонію на очисних спорудах. BABE проходить у декілька етапів. Спершу фракція зворотного активного мулу з вторинного відстійника/освітлювача основного процесу передається до реактора BABE, де в осадовому шарі розмножуються нітрифікуючі бактерії. Тут підтримується висока температура. Далі активний мул з більшою кількістю нітрифікуючих організмів повертається до головного процесу. В результаті такої маніпуляції кількість нітрифікаторів у реакторах основного процесу зростає, а кількість амонійного нітрогену відповідно зменшується. Потім амоній нітрифікується від нітритів до нітратів. Важливою складовою процесу є денітрифікація, яка вимагає додавання зовнішнього джерела карбону.

Загалом, автотрофне видалення нітрогену є набагато стійкішим процесом, ніж класична нітрифікація/денітрифікація. Часткова нітратифікація дозволяє заощадити 50...60 % кисню і не потребує багато органіки. Приріст біомаси досить невеликий, що не вимагає частого видалення надлишкового мулу.

У випадку з доочисткою вод ставка-накопичувача ВАТ «Маркохім» було вирішено використовувати біологічну очистку типу біоконвеєра [8]. Для моделювання процесів промислової установки у Києві на базі ТОВ «Енвітек» було сконструйовано пілотну установку. Вихідні показники рідких відходів після хімічної стадії очистки були такими (мг/л): феноли — 3,3; азот аміачний — 1 500; піридин — 44; ХСК — 4500; сульфати — 13 400; солеміст — 35 800; рН — 5,5. Як видно, всі показники дуже високі. Високе ХСК, зокрема, вказує на наявність великої кількості органічних сполук. Їх потрібно видалити, оскільки вони інгібують процеси автотрофного окислення аміаку. Завдяки процесам мікробної деструкції ХСК зменшується, головним чином, у аеробній зоні. У наступній анаеробній зоні відбувається окислення аміаку нітритом чи нітратом до нітрогенового газу. Тому було вирішено зробити трисекційний біоконвеєр, який би складався з двох аеробних та однієї анаеробної колон (рис. 1). Вода в установці циркулює у кожній колоні окремо за допомогою насосів.

На початку листопада 2005 року було відібрано проби води із ставка-накопичувача ВАТ «Маркохім» і залито їх у пілотну установку циркуляційного типу.

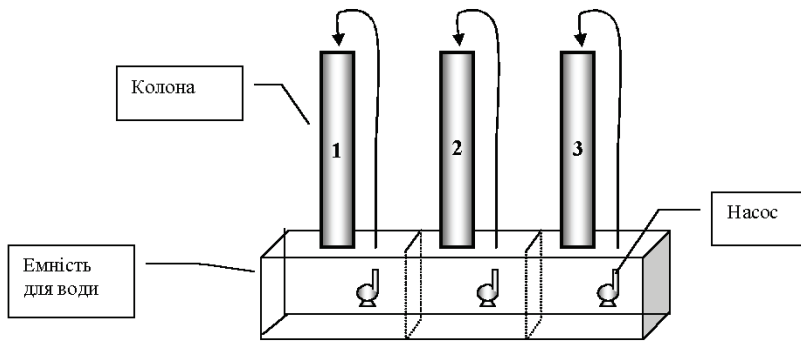


Рис. 1. Схема пілотної установки

Під час роботи установки у воду додавались фосфати, які є необхідним компонентом живлення мікроорганізмів. Для цього ми додавали по 1 г «Суперфосфату» на 1 л води. З періодичністю один-два рази на тиждень відбирали проби на ХСК, фосфор, нітрити, нітрати та аміак. Навіть візуально, без усяких приладів, було видно, що вода в анаеробній секції мала темніший колір, ніж в аероб-

них секціях. Температуру постійно підтримували на рівні 18...20 °С.

З даних хімічних аналізів випливає (табл.), що зниження кількості основних забруднювальних речовин (ХСК та аміаку) проходило ефективніше в анаеробній секції, тому було вирішено одну з існуючих аеробних секцій переобладнати на анаеробну. Тепер установка складалась з двох анаеробних секцій та однієї аеробної.

Результати роботи пілотного біореактора

Показник	ХСК (мг/л)		Аміак (NH ₄) (мг/л)		Нітрити (мг/л)		Нітрати (мг/л)	
	Аер.	Анаер.	Аер.	Анаер.	Аер.	Анаер.	Аер.	Анаер.
Дата								
23.11.05	1700	—	—	—	—	—	—	—
06.12.05	3792	1896	740	680	0,09	0,34	62	58
21.12.05	1536	960	—	—	—	—	—	—
26.12.05	1696	960	606	422	0,16	0,22	163	144
12.01.06	1366	896	640	352	—	—	—	—
19.01.06	1728	625	634	289	—	—	—	—
24.01.06	1472	688	625	290	—	—	—	—
20.03.06	1014	634	610	249	—	—	—	—

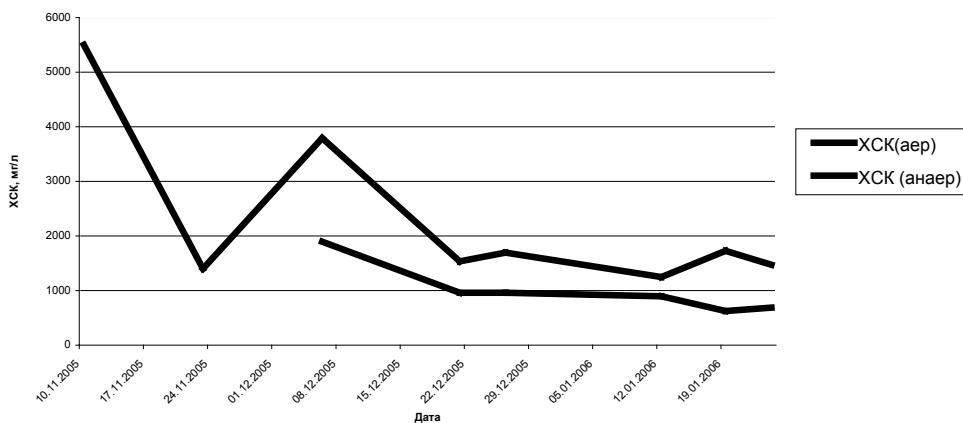


Рис. 2. Динаміка ХСК в аеробній та анаеробній колонах

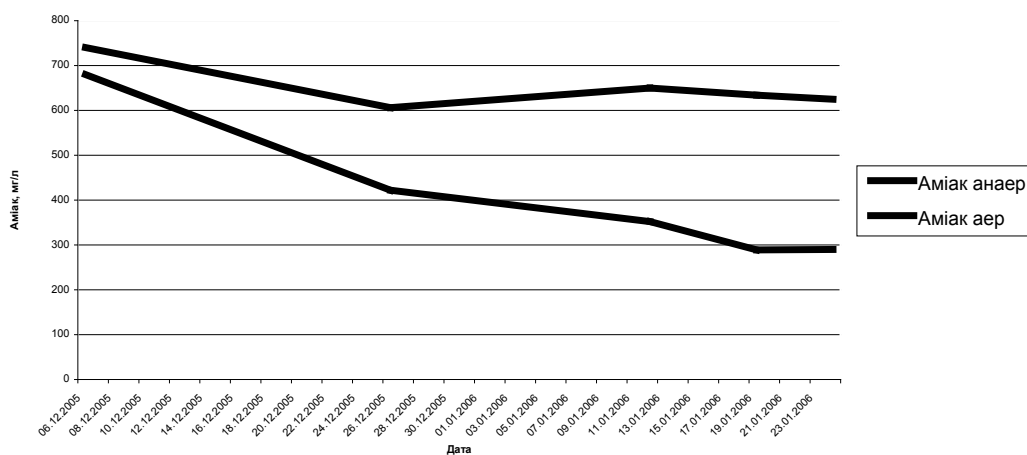


Рис. 3. Динаміка аміаку в аеробній та анаеробній колонах

З результатів хімічних аналізів випливає, що за період з 10.11.2005 по 28.01.2006 ефективність очистки складала:

- ХСК в аеробній секції знизилась з 1700 до 1014 мг/л, тобто ефективність складала 40 %; в анаеробній — з 1896 до 634 мг/л, тобто ефективність складала 67 %;
- концентрація аміаку в аеробній секції зменшилася з 740 до 610, тобто ефективність складала 21 %; в анаеробній — з 680 до 249 мг/л (ефективність — 63 %).

Таким чином, у біоконверсійній установці відбуваються процеси очищення нейтралізованих рідких токсичних відходів коксохімічного виробництва.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Михайловська М. В. Досвід застосування технології нейтралізації для знешкодження рідких токсичних відходів ВАТ «Маркохім». // Праці науково-практичної конференції «Сучасні проблеми охорони довкілля, раціонального використання водних ресурсів та очистки природних стічних вод», 11—14 квітня, 2006, Миргород. — С. 92—95.
2. Путилина Н. Т., Квитницькая Н. Н., Костовецкий Д. И. Микробный метод обесфеноливания сточных вод. — К.: Здоровье. — 1964. — 200 С.
3. Гвоздяк П. И., Могилевич Н. Ф., Куликов Н. И., Романова Е. А., Нездойминов В. И. Очистка фенолсодержащих сточных вод закрепленными микроорганизмами // Химия и технология воды. — 1989. — Т. 11, — № 1. — С. 73—75
4. Fux C., Siegrist H. Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitrification / Anammox: environmental and economical considerations // Water Research. — 2004. — N 50. — P. 19—26.
5. Kempen van R., Have ten C. C. R., Meijer S. C. F., Mulder J. W., Duin J. O. J., Uijterlinde, C. A., Loosdrecht van M. C. M. SHARON process evaluated for improved wastewater treatment plant nitrogen effluent quality // Water Science and Technology. — 2005. — N 52. — P. 55—61.
6. Berends D. H. J. G., Salem, S., van der Roest H. F., van Loosdrecht M. C. M. Boosting nitrification with the BABE technology // Water Science and technology. — 2005. — N. 52. — P. 63—70.
7. Third K. A., Paxman J., Schmidt M., Strous, M., Jeyyen M. S. M., Cord-Ruwish R. Treatment of nitrogen-rich wastewater and Anammox in the CANON process // Water Science and Technology. — 2005. — N 52. — P. 47—54.
8. Гвоздяк П. І. За принципом біоконверсу: біотехнологія охорони довкілля // Вісник НАН України. — 2003. — № 3. — С. 29 — 36.

Михайловська Марина Вікторівна — аспірантка.

Хіміко-інженерний факультет, Національний технічний університет України «КПІ»