

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,  
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА ( БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА )

на тему Предложение технологических мероприятий по повышению  
устойчивости биоценоза в процессе денитрификации на примере  
ПАО «КуйбышевАзот»

Студент

А.С. Карачкова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Шевченко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

## Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Карачкова А.С.

Тема бакалаврской работы: Предложение технологических мероприятий по повышению устойчивости биоценоза в процессе денитрификации на примере ПАО «КуйбышевАзот».

Руководитель: Шевченко Ю. Н.

Целью работы является повышение устойчивости биоценоза микроорганизмов для очистки сточных вод на примере процесса денитрификации.

Бакалаврская работа изложена на 65 листе, включает 4 таблицы, 22 рисунка, список из 47 используемых источников. Бакалаврская работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемых источников.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована актуальность выбранной темы.

В первом разделе рассмотрен теоретический анализ и литературный обзор биологической очистки по ПАО «КуйбышевАзот» и активного ила. Проанализированы существующие технологии и из предложенных выбран наиболее перспективный способ устойчивости биоценоза активного ила.

Во втором разделе проведен анализ статей с лабораторными исследованиями компонентного состава активного ила и илового индекса.

В третьем разделе рассмотрены обоснования предложения модернизации установки биологической очистки сточных вод. Был произведен расчет аэротенка.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе

## Abstract

Undergraduate work completed: Karachkova A.S.

Subject of bachelor's work: Proposal of technological measures to increase the stability of the biocenosis in the denitrification process using the example of KuibyshevAzot PJSC.

Scientific adviser: Shevchenko Yu. N.

The aim of the work is to increase the stability of the biocenosis of microorganisms for wastewater treatment using the denitrification process as an example.

Bachelor's work is set out on sheet 65, includes 4 tables, 22 figures, a list of 47 sources used. Bachelor's work consists of introduction, three sections, conclusion, list of sources used.

In the introduction, the goal and objectives of the study are formulated, the relevance of the selected topic is substantiated.

In the first section, a theoretical analysis and a literature review of biological treatment by PAO KuibyshevAzot and activated sludge are considered. The existing technologies are analyzed and the most promising method for the stability of activated sludge biocenosis is selected from the proposed ones.

The second section analyzes articles with laboratory studies of the composition of activated sludge and sludge index.

The third section discusses the rationale for the modernization of the biological wastewater treatment plant. The aeration tank was calculated.

In conclusion, the main conclusions on the work done are presented.

## Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	6
1.1 Анализ существующей схемы очистки на ПАО «КуйбышевАзот».....	6
1.2 Анализ качества стоков на предприятии ПАО «КуйбышевАзот».....	14
1.3 Анализ процесса денитрификации.....	20
1.4 Анализ процессов, влияющих на эффективность процесса денитрификации.....	23
2 Анализ экспериментальных данных статей по сточной воде .....	36
2.1 Рассмотрение видового состава микроорганизмов в сточных водах ...	36
2.2 Анализ данных по иловому индексу .....	37
2.3 Анализ вариантов снижения нитрат-ионов.....	39
3. Представление эффективных технологических решений по повышению устойчивости биоценоза в процессе денитрификации на ПАО «КуйбышевАзот».....	44
3.1. Обоснования аппаратной части .....	44
3.2 Расчет аэротенка.....	52
Заключение .....	59
Список используемых источников .....	60

## Введение

«Стабильно работающие сооружения биологической очистки имеют все признаки экологической системы: ограниченный объем с достаточно однородными условиями существования (биотоп), сложившийся биоценоз, установившийся процесс превращения энергии. В биоценозах различных очистных сооружений всегда присутствуют бактерии и простейшие. Кроме того, в биоценоз могут входить водоросли, грибы, черви и различные членистоногие. Условия существования в узле биологической очистки должны обеспечивать возможность нормальной жизнедеятельности живых организмов, и поэтому к жидкости, поступающей на сооружения биологической очистки, предъявляются определенные требования» [25].

Цель работы: повысить устойчивость биоценоза в процессе денитрификации.

Предмет исследования: промышленные стоки с цеха №39 ПАО«КуйбышевАзот».

Задачи:

1. Проанализировать особенности технологических процессов очистки сточных вод на ПАО «КуйбышевАзот» и выявить условия формирования объема и состава производственных сточных вод.

2. Провести анализ статей по видовому составу активного ила и илового индекса.

3. Предложить технологическое решение для повышения устойчивости биоценоза активного ила.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Анализ существующей схемы очистки на ПАО «КуйбышевАзот»

ПАО «КуйбышевАзот» имеет два вида стоков, которые представлены на рисунке 1.

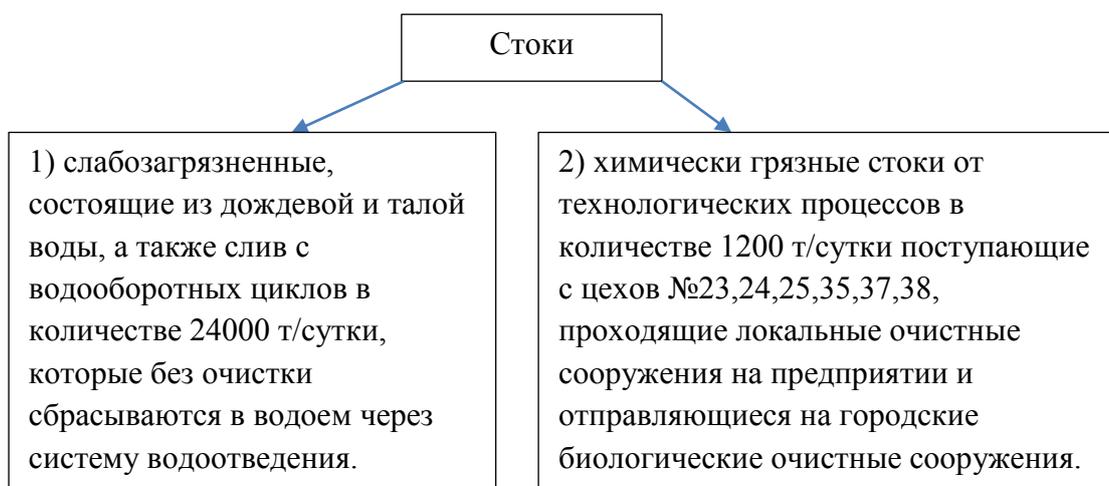


Рисунок 1 – Схема стоков ПАО «КуйбышевАзот»

Схема водозабора и водоотведения представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 - Схема водозабора и водоотведения

«Общая характеристика цеха №39 «Переработка органических и неорганических продуктов». Производство капролактама, как любой органический синтез, представляет собой в экологическом отношении проблемный процесс: на 1 тонну получаемого продукта образуется около 12 сточных вод с весьма сложным составом загрязнений» [12].

«Поэтому необходима предварительная очистка стоков производства до их отправки на городские биоочистные сооружения. Именно для этого и был создан в структуре производства капролактама цех №39. Назначение – переработка органических и неорганических соединений производства капролактаманана установке нитри-денитрификации промстоков производства капролактама (НДФ), по технологической схеме биологической очистки сточных вод методом нитри-денитрификации азотных соединений» [9].

В корпус 2027 поступают сточные воды, которые подвергаются денитрификации. Строение корпуса состоит из трех секций и трех коридоров, построенного дна из железобетона и стенок из панелей. Нитрифицированный сток, поступающий из нижнего лотка корпуса 2026, и активный ил, проходящий по трубам из иловой камеры смонтированный над корпусом 2027, проходит в начало первых коридоров. «Нитрат содержащий сток из корпуса 2029 по коллектору и трубной разводке распределяется в соответствии с показаниями расходомеров по первым и вторым коридорам и вводится при помощи гребенок с соплами» [9].

#### Направление потоков

Направление потока очищаемых сточных вод идет по схеме.

«КСП сток, то есть сток содержащий аммоний, поступает в корпус 2021, затем после распределительного лотка в усреднитель, в контрольную емкость, затем стоки поступают в нитрификатор, во вторичный отстойник и в денитрификатор» [9]. Далее по схеме подготавливается нитрат содержащий сток.

«ВСТ сток попадает в корпус 2023, затем в приемную камеру, распределительный лоток, усреднитель и после контрольной емкости стоки

поступают в денитрификатор, после во вторичный отстойник, в аэротенк, в биореакторы и потом стоки обеззараживаются и очищенные промышленные воды сбрасываются на ЗАО БОС»[9] «ТольяттиКаучук».

#### Усреднители

Все усреднители по строению одинаковы, они располагаются ниже приемных камер.

«Сооружения представляют собой многокоридорные строения, коридоры разных размеров и длин. Сточные воды, поступившие в приемную камеру, дальше попадают на усреднитель через выпуски. Затем стоки по каналам собираются в нижнем лотке, они поступают с разной скоростью, после чего поступают в контрольную емкость» [11].

Усреднители со всех сторон окружены резервуарами для накопления стоков. «Эти резервуары соединены с приемными камерами с перекрывающимися шиберами. В водосливе стоки находятся на определенном уровне»[12].

«Во время расхода какая-то часть стока поступает в аккумулирующий резервуар, оттуда, по колодцам поступает в камеру, после насосом откачивается в приемную камеру. Из этого следует, что разная скорость движения стоков в усреднителях позволяет усреднить КСП и ВСТ стоки по загрязняющим веществам и расходу, за счет аккумулирования» [13].

#### Контрольные емкости

«Стоки после усреднения из нижнего лотка поступают в две из 3-х контрольных камер. Промышленные стоки подготавливаются к биологической очистке в контрольных камерах»[9].

«Сначала две камеры заполняются, затем в сточные воды добавляются реагенты и одновременно с этим происходит непрерывное перемешивание стоков и их подача на очистку» [5].

«В 3-ей камере подготовки в резерве находится сток. При подготовке КСП стока корректируется рН, щелочность, фосфор, за счет введения углекислого газа, раствора ортофосфорной кислоты и раствора соды. Когда

стоки пройдут аналитический контроль и после получения результатов стоки через шиберы поступают в лоток, откуда по трубопроводам перетекают в нитрификатор. Нитрат содержащий сток при подготовке подвергается корректировке ХПК, рН, фосфора за счет введения ВЩС, раствора соды и ортофосфорной кислоты и при этом сток должен перемешиваться. Как показатели станут удовлетворительными, стоки поступают в нижний лоток, откуда по трубопроводу стоки поступают денитрификатор» [1].

#### Аэротенки-денитрификаторы

«Денитрификатор корпус 2027, в который поступают на денитрификацию сточные воды со стадии нитрификации и нитрат, содержащие из корпуса 2024, представляет собой 3-х секционное, 3-х коридорное сооружение с монолитным железобетонным днищем и стеновыми панелями. Рабочий объем – 7020 м<sup>3</sup>. Каждая секция работает автономно и может отключаться на ремонт, без нарушения общей технологической схемы» [15].

«Нитрифицированный сток, поступающий из нижнего лотка корпуса 2026, и активный ил, проходящий по трубам из иловой камеры смонтированный над корпусом 2027, проходит в начало первых коридоров. Нитрат содержащий сток из корпуса 2029 по коллектору и трубной разводке распределяется в соответствии с показаниями расходомеров по первым и вторым коридорам и вводится при помощи гребенок с соплами. Процесс денитрификации основан на окислении органического вещества кислородом, который бактерии извлекают из нитратов» [12].

«В связи с этим, основными условиями ведения данного процесса является наличие в стоках отношения N-(NO<sub>2</sub> +NO<sub>3</sub>): ХПК, как 1:6÷10, поддержание растворенного кислорода на низком уровне не более 0,5 мг/л и осуществление интенсивного перемешивания сточных вод с активным илом»[16]. Для этого в корпус 2027 смонтированы система гидроперемешивания, гребенки с соплами, которые смонтированы по длине всех коридоров в двух уровнях – у днища и в средней по глубине части, и

система крупнопузырчатой аэрации, перфорированные трубы которой расположены на тех же уровнях.

«Предусмотрено периодическое отключение системы гидроперемешивания, отключая насосы системы гидроперемешивания, корпуса 2029, на период, определенный удовлетворительными показателями аналитического контроля сточных вод в денитрификаторе. Исключен контроль НТР по расходу и давлению стока для гидроперемешивания в корпусе 2027 на период отключения системы гидроперемешивания» [10].

Когда требуются повышенные концентрации кислорода, предусмотрена мелкопузырчатая аэрация при помощи фильтросных труб в 1-м и 2-м коридорах и камере регенерации, на случай передозировки ВЩС в корпусе 2024 или залповых сбросах органики в стоках. «Камера регенерации предназначена для восстановления работоспособности ила и отдувки газообразного азота, пузырьки которого препятствуют оседанию ила в отстойниках корпуса 2028»[19].

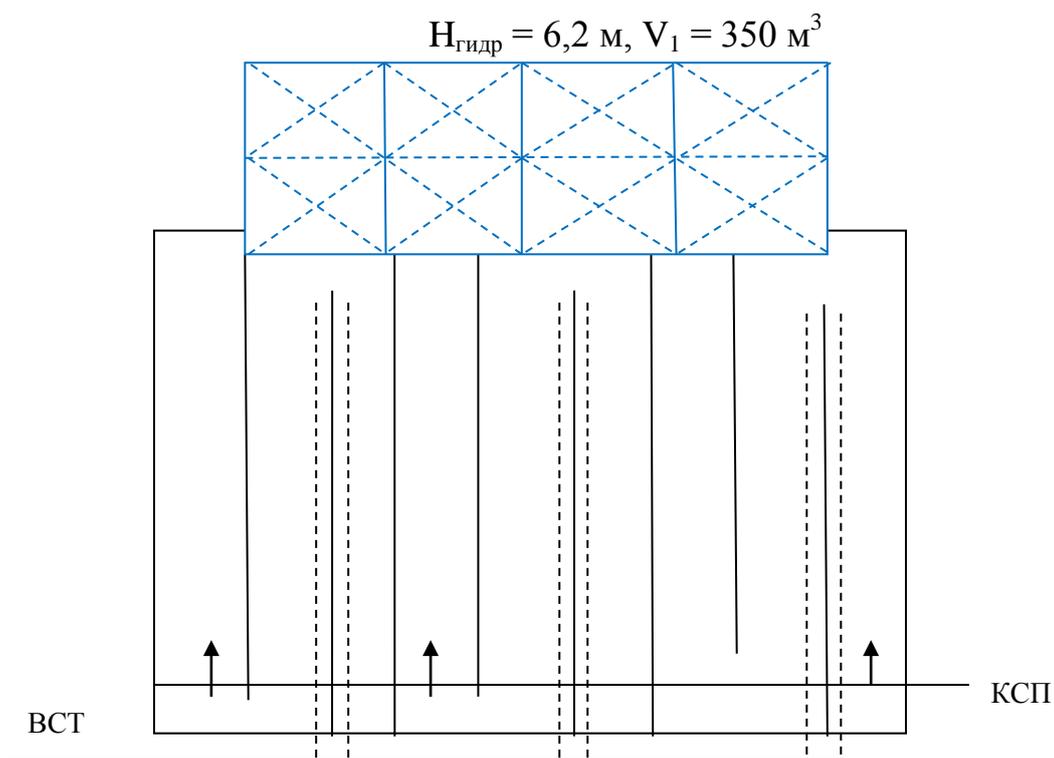
#### Отстойники денитрификаторов

Денитрифицированный сток с активным илом из корпуса 2027 по регулируемым выпускам, поступает в верхний лоток корпуса 2028. Их устройство и работа аналогичны корпусу 2026. Осевший в отстойниках активный ил при помощи эрлифтов возвращается в иловую камеру корп. 2027, и далее в первые коридоры денитрификатора.

«Осветленная жидкость собирается в нижний лоток корп. 2028. Часть стока из сборного лотка направляется по самотечному коллектору в камеру 2036, из которой подается на гидроперемешивание. При включенной системе, гидроперемешивание осуществляется денитрифицированным стоком насосами. Распределительная система в корпусе 2027 размещена в двух уровнях. Остальная часть стока поступает самотеком по трубопроводу в корп. 2040 на доочистку» [8].

На рисунке 3 представлена схема отстойника.

Отстойник денитрификатора корп. 2028, аэротенка денитрификатора.



Аэротенк денитрификатор корпус 2027  $H_{\text{гидр}} = 3,2 \text{ м}$ ,  $V_1 = 2340 \text{ м}^3$

Рисунок 3 – Схема отстойника, аэротенка-денитрификатора

#### Отстойники доочистки

Сток, который прошел полную доочистку вместе с активным илом попадает в нижний лоток, после чего с помощью регулируемого выпуска поступает в четыре корпуса отстойника корп. 2041. По способу работы они аналогичны аэротенкам корп. 2026 и 2028. Избыточный ил поступает в резервуар 2035 из иловой камеры, после чего отправляется на участок по обработке осадка. Активный ил возвращается в аэротенк, после того как пройдет через иловую камеру. Сток, прошедший осветление поступает в нижний лоток корп.2041, после чего самотеком по трубам разделяется на два потока.

«Один из потоков направляется по трубопроводу в резервуар, где происходит рекультивация и после чего направляется в корп. 2029, стоки с помощью компрессоров используют в качестве разбавляющей воды в

корпуса 2021-2024,2025,2027. Второй поток стоков по трубам подается на доочистку в биореактор corp. 2042»[19].

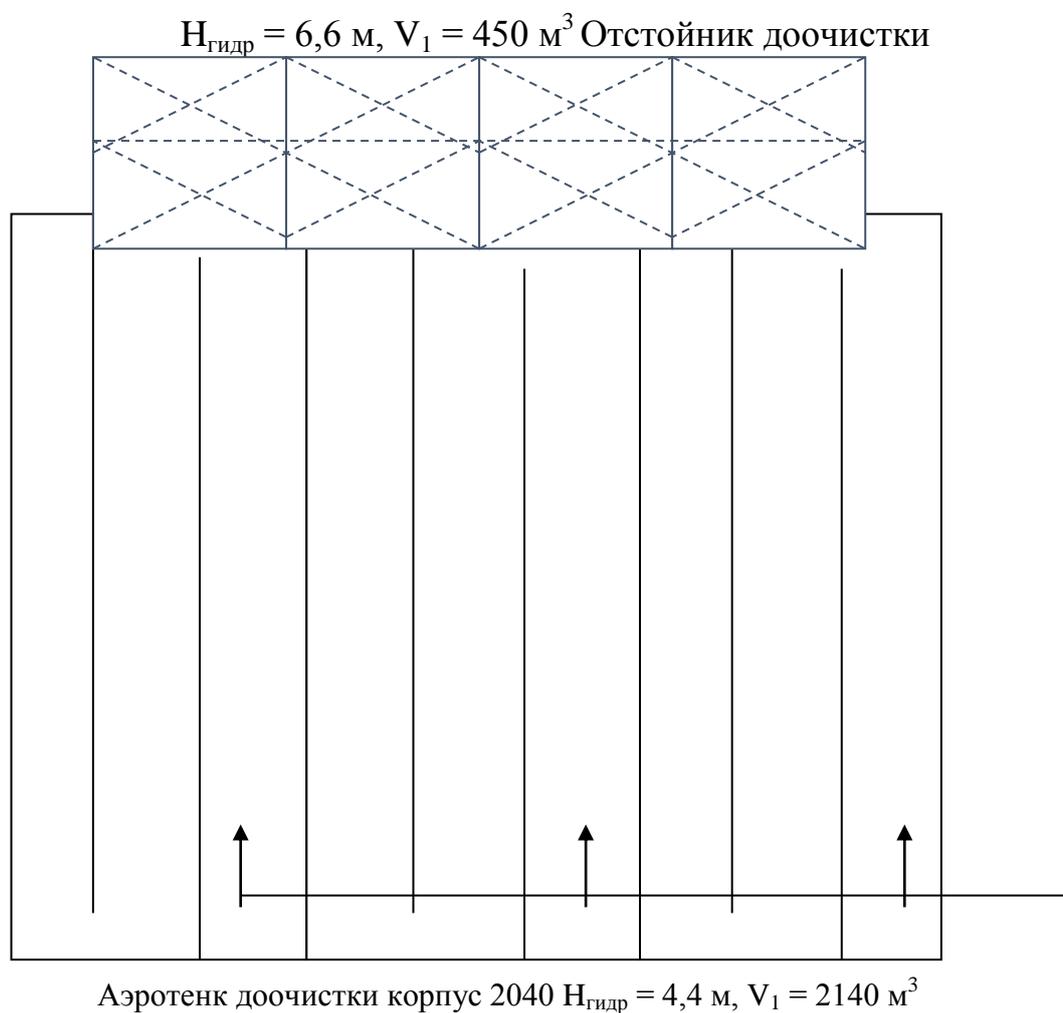
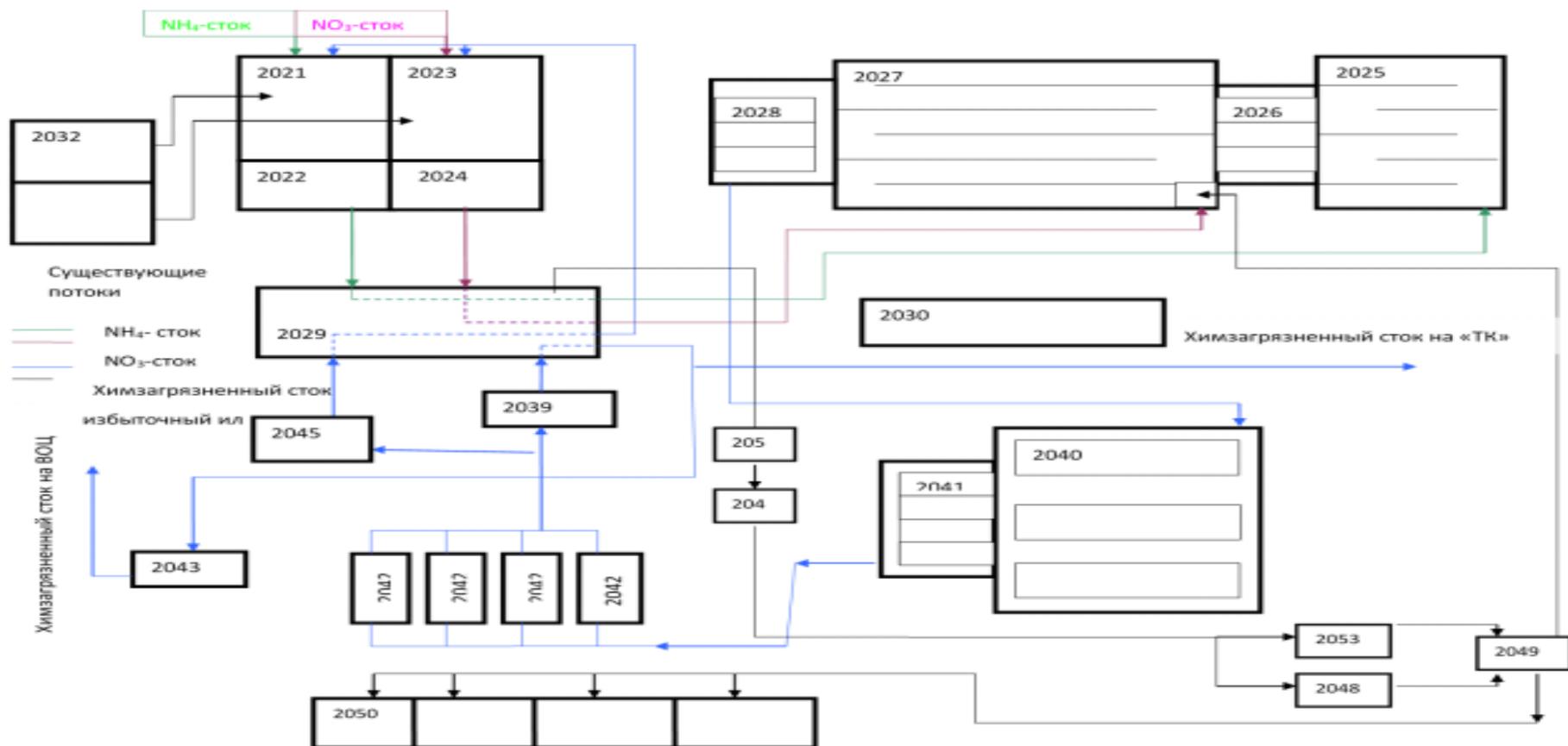


Рисунок 4 - Схема отстойника доочистки, аэротенка - денитрификатора

Схема основных сооружений ПАО «КуйбышевАзот» представлена на рисунке 5.



Условные обозначения зданий и сооружений: 1) 2021-усреднитель  $\text{NH}_4$ -стока; 2) 2022-камера подготовки  $\text{NH}_4$ -стока; 3) 2023-усреднитель  $\text{NO}_3$ -стока; 4) 2024-камера подготовки  $\text{NO}_3$ -стока; 5) 2025-нитрификаторы; 6) 2026-отстойники нитрификаторов; 7) 2027-денитрификаторы; 8) 2028-отстойники денитрификаторов; 9) 2029-насосная станция; 10) 2030-воздуходувная станция; 11) 2039-резервуар доочищенного стока; 12) 2040-аэротенки доочистки; 13) 2041-отстойники аэротенков; 14) 2042-биореакторы доочистки; 15) 2043-установка УФО; 16) 2045-резервуар очищенного стока

Рисунок 5 - Основные сооружения НДФ

## 1.2 Анализ качества стоков на предприятии ПАО «КуйбышевАзот»

Главными источниками образования сточных вод являются:

- производство капролактама;
- производство аммиачной селитры.

Поступающие химзагрязненные сточные воды представлены на рисунке 6.

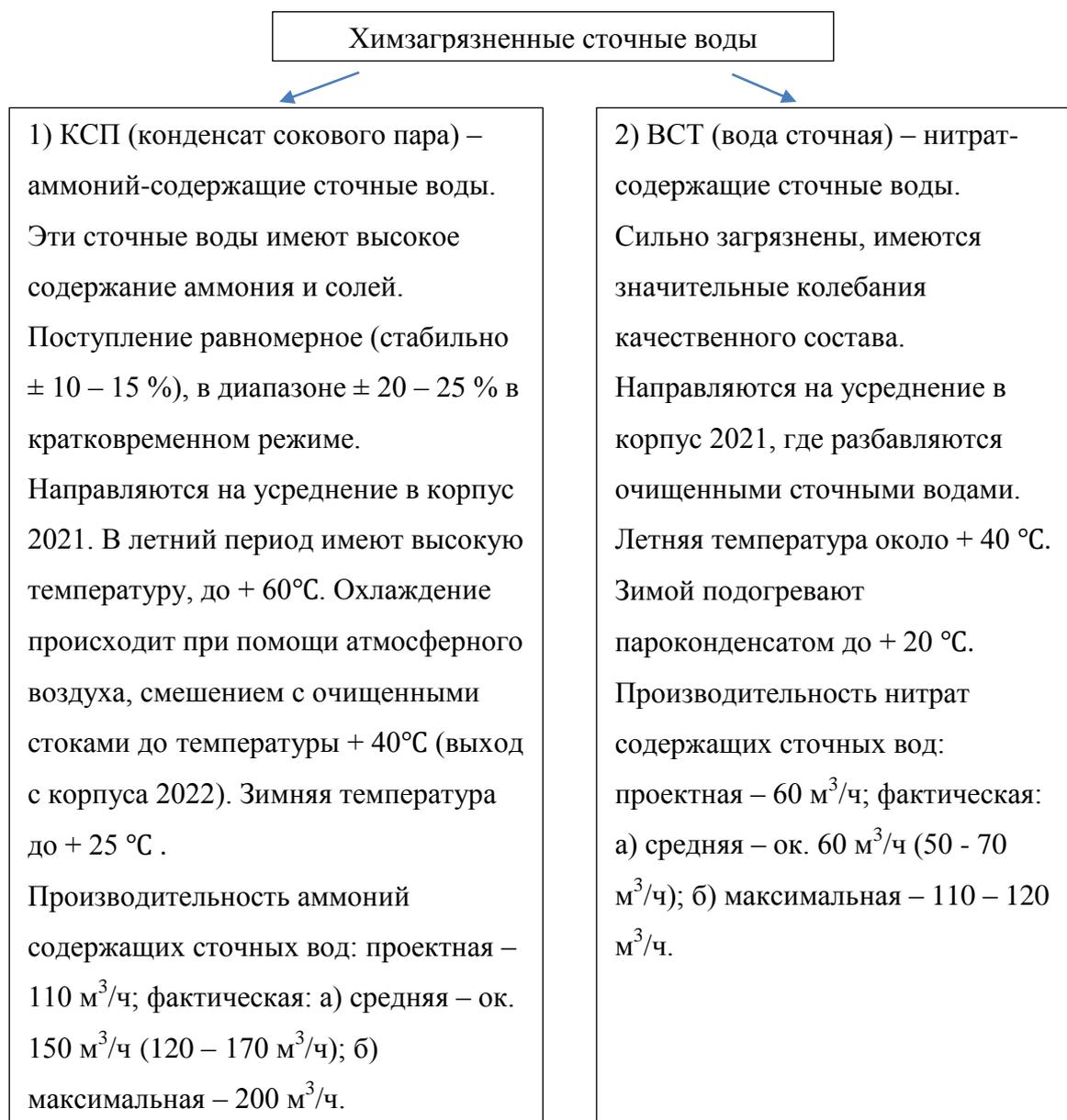


Рисунок 6 – Схема потоков химзагрязненных сточных вод.

Характеристика поступающих на НДФ стоков и очищенной воды в соответствии с технологическим регламентом приведены на рисунке 7 и 8.

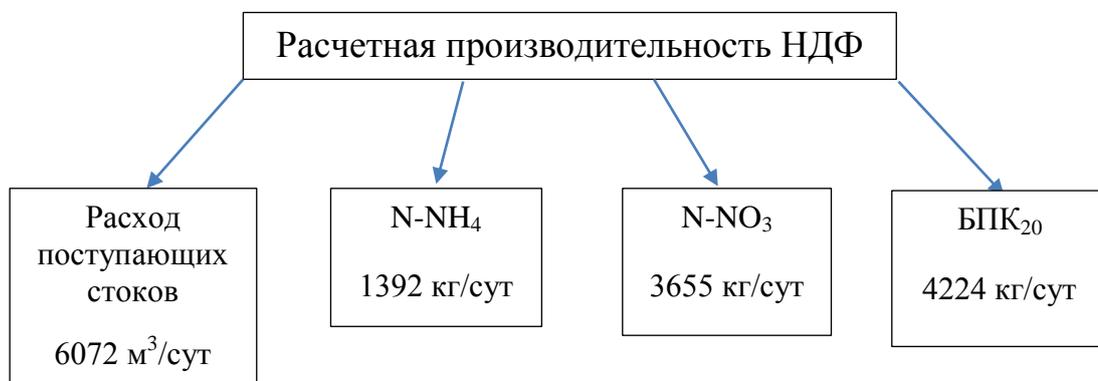


Рисунок 7 - Общая характеристика поступающих стоков на НДФ

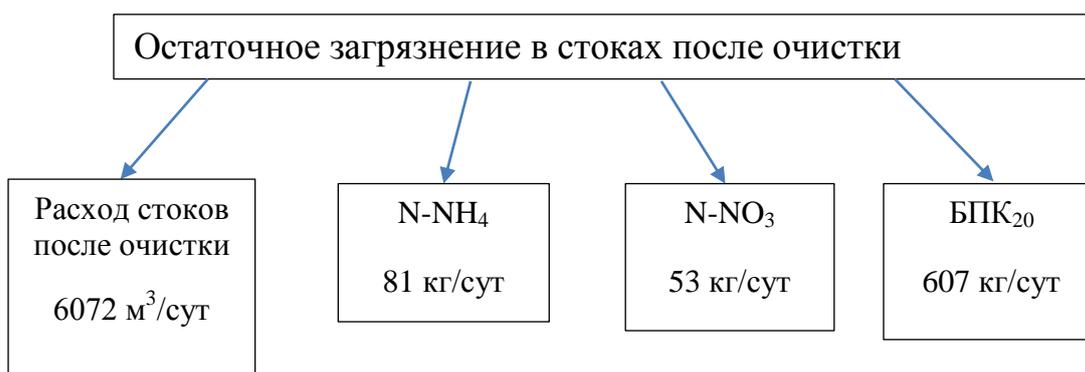


Рисунок 8 - Общая характеристика остаточных загрязнений в стоках после очистки

В таблице 1 указаны характеристики исходного сырья, поступающего на очистные сооружения:

Таблица 1 – Исходное сырье, материалы, полупродукты, поступающие на очистные сооружения

Наименование сырья, материалов, полупродуктов	Источник поступления	Регламентируемые показатели	Норматив
Аммоний содержащий сток	цех №25 получения сульфата аммония цех №37 получения капролактама цех №24 получения капролактама цех №3 получения аммиачной селитры	pH	н/б 11
		N-NH <sub>4</sub>	н/б 400 мг/дм <sup>3</sup>
		N-NO <sub>3</sub>	н/б 100 мг/дм <sup>3</sup>
		Сульфаты	н/б 500 мг/дм <sup>3</sup>
		Капролактамы	н/б 0,78 мг/дм <sup>3</sup>
		Взвешенные вещества	н/б 300 мг/дм <sup>3</sup>
		БПК <sub>5</sub>	н/б 200 мгО/дм <sup>3</sup>
		ХПК	н/б 340 мгО/дм <sup>3</sup>
Нитрат содержащий сток	цех №38 получения гидросиламинсульфата цех №23 получения кальцинированной соды цех №24 получения капролактама цех №37 получения капролактама цех №22 получения циклогексанона цех №35 получения циклогексанона	pH	н/м 2
		N - NH <sub>4</sub>	н/б 20 мг/дм <sup>3</sup>
		N - ( + )	Доза в течение 2-х часов не более 3000, среднее 1660 мг/дм <sup>3</sup>
		ХПК	н/б 10000 мгО/дм <sup>3</sup>
		Капролактамы	н/б 100 мг/дм <sup>3</sup>
		Циклогексанол	н/б 20 мг/дм <sup>3</sup>
		Циклогексанон	н/б 20 мг/дм <sup>3</sup>
		Смолы	н/б 100 мг/дм <sup>3</sup>
		БПК <sub>5</sub>	1000 ÷ 6000 мг О/дм <sup>3</sup>
		Взвешенные вещества	н/б 300 мг/дм <sup>3</sup>
Водно-щелочной сток	цех №35 получения циклогексанона		По требованиям технологического регламента 200000 - 350000 мгО <sub>2</sub> /л
Ортофосфорная кислота	ГОСТ 10678-76 или аналог		Массовая доля ортофосфорной кислоты не менее 73 %
Содовый раствор	цех №23 получения кальцинированной соды		Массовая доля общей щелочности в пересчете на углекислый натрий 5 ÷ 10%
Углекислый газ производство аммиака	АМ-70 цеха №11		Давление 0,2 ÷ 0,69 кгс/см <sup>2</sup> объемная доля н/м 97 %

Расчетные количественные характеристики сточных вод, поступающих на очистные сооружения для каждого потока, представлены на рисунке 9 и 10.

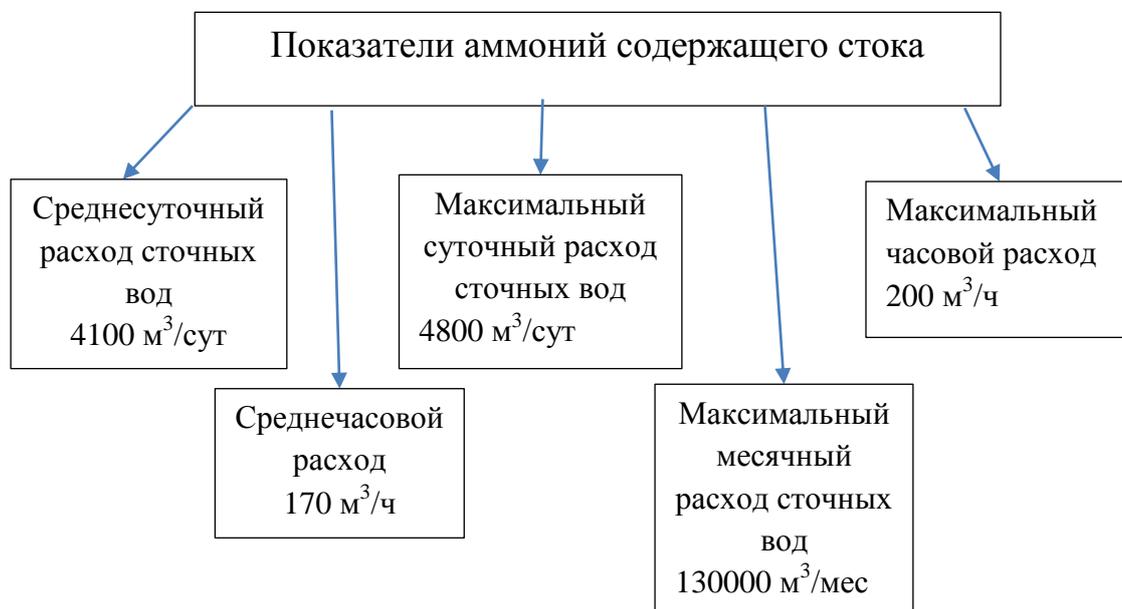


Рисунок 9 – Расчетные количественные показатели аммоний содержащего стока (КСП)

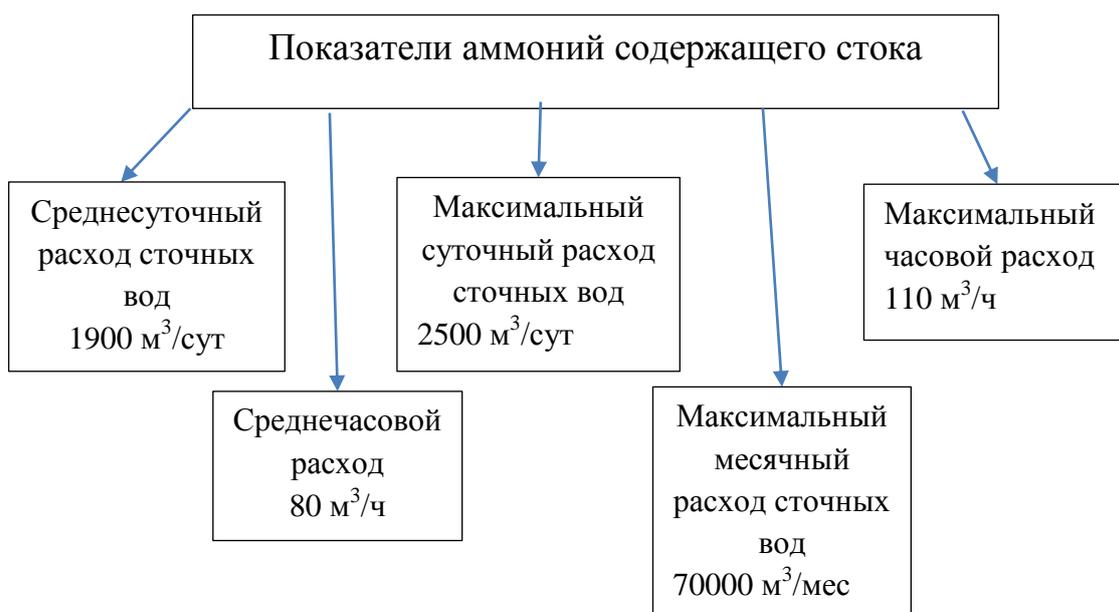


Рисунок 10 – Расчетные количественные показатели нитрат содержащего стока (ВСТ)

Качественные характеристики сточных вод.

«Качество химзагрязненных сточных вод (концентрация нормируемых загрязнений) должно отвечать проекту данного очистного сооружения и удовлетворять нормам»[15], которые представлена на рисунке 11.

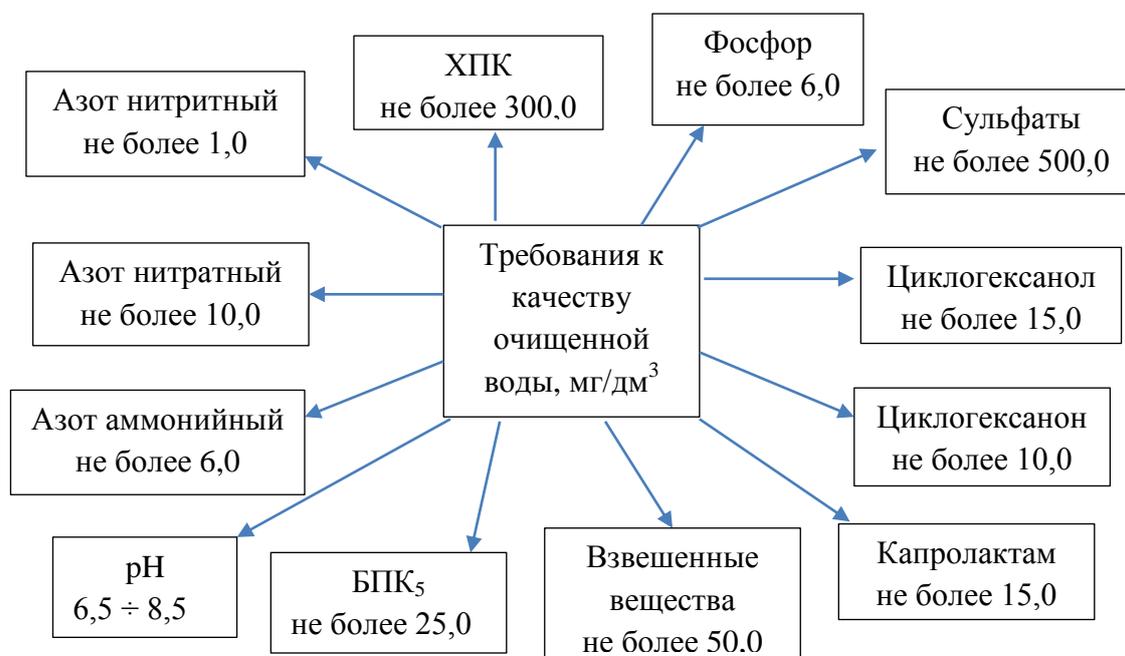


Рисунок 11 – Нормативные требования к качеству очищенной воды

«Поступающие химические загрязненные сточные воды – аммоний содержащий сток ( $\text{NH}_4$ ) и нитрат содержащий сток ( $\text{NO}_3$ )»[9]. Они поступают от производства капролактама и цеха №3 и имеют следующие показатели, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав стоков КСП И ВСТ на входе

Место отбора	Компонент	Ед. измерения	Значение	Регламент
Аммоний содержащий сток, поступление				
К. 22	рН	-	8,4	8,5
К 22	Азот аммонийный	мг/л	110,1	400,0
К 22	Азот нитратов	мг/л	46,7	100,0
К 22	ХПК	мгО <sub>2</sub> /л	450,4	340,0
Нитрат содержащий сток, поступление				
К 23	рН	-	8,1	2,0
К 23	ХПК	мг О <sub>2</sub> /л	8483,1	10000
К 23	Азот аммонийный	мг/л	27,7	20,0
К 23	Азот нитратов	мг/л	47,4	1 660,0
К 23	Азот нитритов	мг/л	914,0	100,0
К 23	Капролактам	мг/л	138,2	100,0
К 23	Циклогексанон	мг/л	641,1	20,0
К 23	Циклогексанол	мг/л	643,1	20,0

«Химические показатели сточной воды, прошедшей биологическую очистку на данной установке»[36] представлены на рисунке 12.

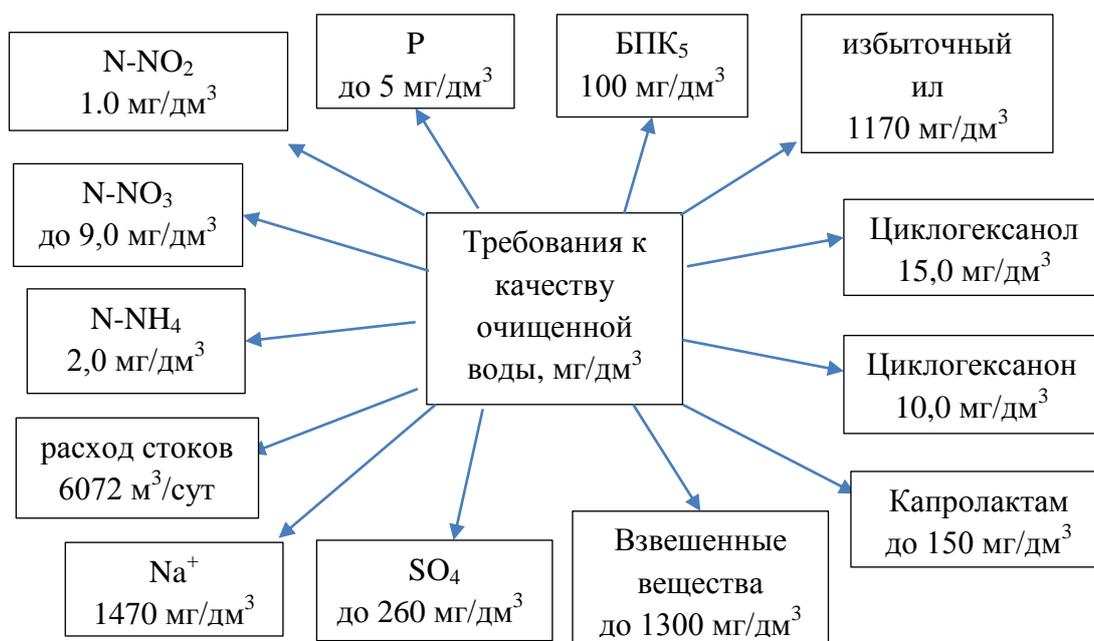


Рисунок 12 – Характеристика сточной воды после очистки

На основании анализа количественного и качественного состава сточных вод было установлено, что на ПАО «КуйбышевАзот» при поступлении на очистные сооружения были обнаружены следующие превышения по загрязняющим веществам:

1. Аммоний содержащий сток:

- ХПК в 1,3 раза

2. Нитрат содержащий сток:

- рН в 4 раза;

- Азот нитритов в 9 раз;

- Азот аммонийный в 1,3 раза;

- Капролактамы в 10 раз;

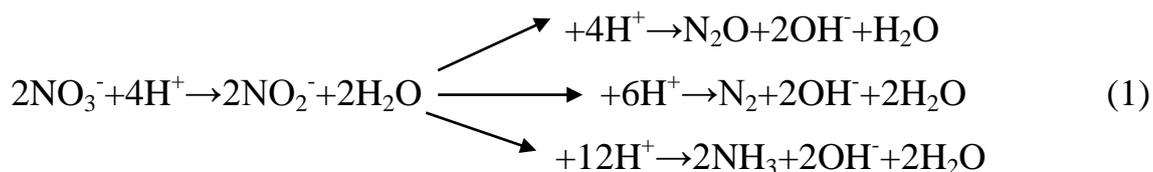
Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что с этими показателями входных потоков невозможно добиться значительного улучшения качества очистки сточных вод.

### **1.3 Анализ процесса денитрификации**

«Процесс биологической денитрификации проводится в анаэробных условиях в присутствии органических веществ, необходимых для жизнедеятельности бактерий. Органические вещества окисляются кислородом, который извлекается из нитритов и нитратов» [26].

«Окисляются в основном легкоокисляемые вещества: углеводы, органические кислоты и спирты. Денитрифицирующие бактерии не могут использовать высокомолекулярные полимерные соединения. Максимальная интенсивность процесса достигается при рН 7,0 - 8,2. При значениях рН ниже 6,1 и выше 9,6 процесс полностью останавливается. Повышение температуры интенсифицирует процесс» [15].

Денитрификация происходит согласно данной реакции:



«Следует отметить, что аммиака и оксидов азота в процессе образуется немного. Удельная скорость восстановления нитратов колеблется от 5 до 10 мг/(г.ч)» [26].

Для эффективной денитрификации необходимо присутствие легкоокисляемых органических веществ (спиртов, низкомолекулярных органических кислот) в качестве источника углеродного питания. «Для этой цели может быть использована неочищенная сточная вода, количество которой определяется из необходимого соотношения содержания органического вещества по БПК и нитратного азота, равного (3-6):1, сброженный осадок (отстой из метантенков фазы кислого брожения) или избыточный активный ил» [19]. Процессы нитрификации и денитрификации проходят в аэротенке одновременно, так как в активном иле всегда есть аэрируемые зоны и зоны с дефицитом кислорода, где образовавшиеся в процессе нитрификации нитриты и нитраты восстанавливаются. Разделение процессов нитрификации и денитрификации позволяет улучшить условия проведения каждого из них и, соответственно, обеспечить глубокое удаление азота.

«Для удаления окисленных форм азота из оборота системы используются анаэробные и бескислородные процессы. В этих процессах участвуют бактерии *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Bacillus* и др. Для дыхания эти бактерии используют кислород, содержащийся в нитратах, и освобождают азот, который выходит из системы в форме газа» [26].

### 1.3.1 Микробное сообщество активного ила

«Активный ил - это сложное сообщество различных групп: бактерий, простейших, грибов, водорослей, вирусов, некоторых высших организмов

(коловратки, черви, клещи). До 30 % биомассы пленки составляют грибы (сопроплевневые, дрожжевые и т.д.)» [24].

«Биоценоз - это искусственно созданная система бактерий и микроорганизмов, использующая вещества, образующиеся в результате бытовой деятельности человека, образования стоков с агропромышленных комплексов или пищевых производств, для питания и размножения. Биоценоз активного ила при очистке одной и той же воды идентичны, но количественное соотношение различных видов микроорганизмов различно»[15].

«Основная роль в биологической очистке принадлежит бактериям, число которых составляет от  $10^8$  до  $10^{14}$  клеток на 1г сухого вещества. Ил имеет развитую поверхность до  $100 \text{ м}^2$  на 1 г сухого вещества. Размер клеток от 0,1 до 3 мм и больше, рН = 4...9»[26].

В состав биомассы входят инфузории, амебы, коловратки и т.д. Поедая органические загрязнения, они снижают уровень загрязнений по показателям БПК и ХПК, а также возобновляют популяцию, увеличивая массу активного ила.

Он образуется в присутствии в аэротенке взвешенных, коллоидных, растворённых веществ.

«Биоценоз активного ила формируется из наиболее устойчивых к данным сточным водам бактериальных штаммов с соответствующими пищевыми потребностями, видовое разнообразие простейших определяется степенью разложения органических загрязняющих веществ. Эффективность очистки обеспечивается наличием многокомпонентных ферментных систем. Важно, чтобы в системе очистки присутствовали организмы способные одновременно окислять большие количества разнообразных субстратов»[20].

## **1.4 Анализ процессов, влияющих на эффективность процесса Денитрификации**

На эффективность процесса денитрификации влияют такие факторы, как: вспухание, температура, рН, кислородный режим активного ила.

Вспухание активного ила.

Вспухание активного ила - это изменение состояния активного ила при неблагоприятных условиях функционирования, характеризующееся увеличением его объема и ухудшением седиментационных свойств. В результате активный ил не осаждается во вторичных отстойниках, а непрерывно выносится с очищенной водой.

«В результате выноса активного ила на очистных сооружениях его потери увеличиваются, и, следовательно, уменьшается необходимое увеличение биомассы. Это приводит к снижению эффективности биохимического окисления загрязняющих веществ и дополнительному ухудшению качества биологической очистки» [27].

«Вспухание активного ила может быть эпизодическим и хроническим. Если причины, вызывающие вспухание, не делятся долго, это способствует возникновению эпизодического вспухания, который характеризуется внезапным началом, быстрым подъемом, интенсивным, но коротким развитием. Хроническое вспухание длится долго или часто повторяется, что приводит к дегенерации биоценоза, постепенному ухудшению качества и постоянно неудовлетворительному качеству очистки»[29].

По характеру изменений, происходящих в активном иле представлены на рисунке 13. вспухание подразделяется на два основных типа:

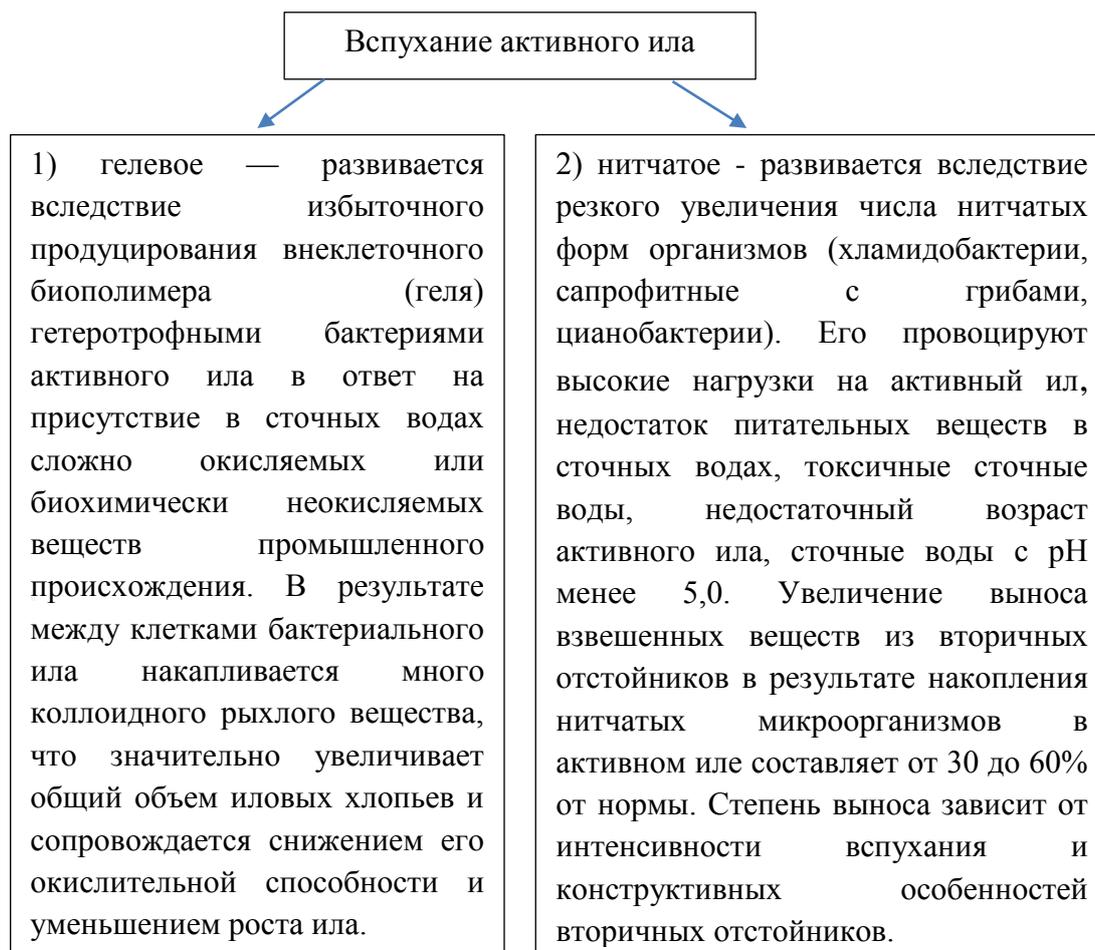


Рисунок 13 - Характер изменения активного ила

#### Влияние температуры на активный ил.

Температура очищенных сточных вод является наиболее важным фактором, влияющим на растворимость химических веществ, скорости химических реакций и удаления загрязняющих веществ при механическом осаждении, скорость метаболизма организмов с активным илом, потребление растворенного кислорода и, следовательно, на общую эффективность процесса очистки.

Повышение температуры в первую очередь влияет на активность ферментов. «При температуре 50 °С происходит необратимая инактивация практически всех ферментов. Ферментативная активность ила остается максимальной только в оптимальном температурном интервале»[14]. Разные ферменты имеют разную устойчивость к повышению температуры, но, как

правило, температуры выше 35 °С неблагоприятны. Даже кратковременное повышение температуры приводит к необратимым последствиям, поскольку коагулированные белки не восстанавливаются, а метаболические процессы либо замедляются, либо полностью прекращаются.

Скорость процесса денитрификации постоянно увеличивается с повышением температуры сточных вод до 36 °С. Следовательно, при наличии денитрификации во вторичных отстойниках вынос взвешенных частиц из них в летний период может значительно увеличиться, когда сточные воды хорошо прогреваются и активизируется денитрификация.

Влияние рН на активный ил.

Значение рН в сточных водах является важным прогностическим показателем эффективности биологической очистки. От величины рН зависит сила токсического действия на активный ил загрязняющих веществ, присутствующих в сточных водах, благополучие функционирования организмов активного ила, агрессивное действие сточных вод на металлобетонные конструкции очистных сооружений и т. д.

Для удовлетворительной работы активного ила необходима реакция среды 6,5 ÷ 8,6. Оптимальные значения рН сточных вод способствуют процессу флокуляции и обеспечивают удовлетворительные седиментационные характеристики активного ила. Понижение рН сточных вод приводит к снижению скорости метаболизма у бактерий, дефлокуляции и плохому осаждению активного ила, а когда рН падает ниже 5,0, бактерии могут антагонистически вытесняться грибами. Увеличение рН приводит к увеличению интенсивности обмена веществ в активном иле, а в сильно щелочной среде (рН > 9,5) клетки активного ила погибают.

Влияние кислородного режима на активный ил.

Организмы активного ила являются микроаэрофилами: для нормальной жизни им необходимо небольшое количество растворенного кислорода. Критическая концентрация растворенного кислорода считается 0,2 мг/дм<sup>3</sup>, вполне удовлетворительная для микроаэрофилов - 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. «Однако

активный ил не переносит отложений и при малейшем застое из-за нарушения массообмена в хлопьях и начинает отмирать от собственных метаболитов. Поэтому предусмотренные нормы содержания растворенного кислорода предполагают обеспечение интенсивного перемешивания иловой смеси с целью»[17] устранения отложений ила.

Когда концентрация растворенного кислорода превышает максимально необходимое критическое значение, «степень активности микроорганизмов не увеличивается, а очистка не улучшается. Необходимая степень аэрации должна в первую очередь учитывать нагрузку на загрязняющие вещества, а не гидравлическую нагрузку. Увеличение содержания растворенного кислорода в аэротенках выше 3,5–4,0 мг/дм<sup>3</sup> мало влияет на эффективность биохимического окисления загрязняющих веществ, но значительно увеличивает затраты энергии»[16].

«Подача воздуха обеспечивает несколько процессов, которые происходят с активным илом: дыхание организмов, смешивание смеси ила, удаление метаболитов, химическое окисление загрязняющих веществ»[13].

Причины плохих аэрационных условий представлены на рисунке 14.

### Причины плохих аэрационных условий

1) сокращением количества подаваемого воздуха, разрушением и засорением подающих воздух элементов

2) залежами плохо перемешиваемого ила в различных участках аэрируемой зоны и всех звеньев очистки

3) повышением удельных нагрузок на активный ил за счет возрастания содержания растворенных органических веществ в поступающих на очистку водах

4) воздействием токсикантов на активный ил (токсиканты блокируют дыхательные ферменты у простейших и многоклеточных организмов активного ила или дыхательные ферменты у бактерий).

5) возрастанием кислород-поглощаемости активного ила из-за нарушения режима выгрузки осадка из вторичных отстойников

6) превышением оптимальной концентрации возвратного ила (недостаток кислорода возникает при увеличении биомассы активного ила).

Рисунок 14- Причины плохих аэрационных условий

#### 1.4.1 Аппаратное оформление процесса очистки

Известно, что высокие концентрации солей в сточных водах отрицательно влияют на биологическую денитрификацию. Однако, в гиперсоленых водах были выявлены и идентифицированы несколько видов толерантных к содержанию галогенов и подходящих для проведения денитрификации бактерий. Чем выше соленость среды обитания, тем меньшим является количество специализированных бактериальных таксонов, которые могут выживать или полноценно жить в такой среде обитания. «Так в патенте RU2240986C220 был описан биохимический способ для денитрификации гиперсоленой композиции сточных вод, концентрация нитрата, в которой составляет 0,1 % (масс./об.), и концентрация хлорида составляет 5 % (масс./об.), с применением галофильных или солеустойчивых бактерий» [7].

Согласно данному патенту, композиция с высокой концентрацией нитрата означает композицию, содержащую по меньшей мере 0,1 % (масс./об.) нитрата ( $\text{NO}_3^-$ ).

Сообщество микроорганизмов, используемых в экспериментах данного патента, представило собой смесь галофильных, солеустойчивых и неспециализированных видов, полученную из смеси активированного ила, полученного на этапе денитрификации при плановой обработке муниципального сточных вод, и солесодержащего ила, полученного из кристаллизационного пруда «солнечной» солеварни. В отличие от солеустойчивых видов, для роста которых NaCl не требуется, но которые способны расти в солесодержащей среде, для роста галофильных видов присутствие NaCl необходимо.

«Изобретение относится к усовершенствованным способам удаления (денитрификации) нитратов из воды, которые содержат нитраты в качестве загрязнителей» [7].

Наиболее «широко используемыми методами удаления нитратов из воды являются биологические методы или методы, основанные на ионном обмене или использовании мембран обратного осмоса» [7].

«В случае ионного обмена или обратного осмоса проблема удаления нитратов переходит в другую область, поскольку вода, обогащенная нитратами, которая образуется в этих способах, в свою очередь, должна быть утилизирована» [7].

В биологической денитрификации используются бактерии, которые используют органический углерод (гетеротрофные процессы) или неорганический углерод (автотрофные процессы) для развития в бескислородной среде.

В гетеротрофных способах кислород, который присутствует в молекуле азота, используется для окисления органических веществ (обычно сахара), а нитраты постепенно восстанавливаются до элементарного азота.

«Значительное производство биомассы и шлама, которые необходимо утилизировать, и часто повторяющиеся противоточные промывки для минимизации образования нитритов, являются основным недостатком гетеротрофных процессов» [9].

Более того, эти процессы, аналогичные автотрофным процессам, характеризуются очень низкими показателями.

«В автотрофных процессах, в которых источник неорганического углерода обычно образуется растворенным диоксидом углерода или самими бикарбонатами, которые присутствуют в воде, в качестве восстановителя в основном используется водород» [7].

«Только небольшое количество микроорганизмов может выжить и развиваться в водородной среде - это ограничивает биологический выбор подходящих бактерий. В автотрофных процессах вода закачивается в емкость под давлением, где она насыщается водородом; перед входом в реактор в воду подается дополнительное количество углекислого газа, чтобы компенсировать потерю ионов  $H^+$ , вызванную реакциями денитрификации» [7].

«Бактериальная биомасса прикрепляется к фильтрующему слою с большой площадью поверхности» [7].

«Затем денитрифицированная вода поступает в аэротенк, которая служит для повторного насыщения воды кислородом и десорбции остаточного кислорода; затем вода проходит через фильтры, которые удерживают любую биомассу и загрязняющие вещества, которые можно отфильтровать. Последней стадией процесса является дезинфекция ультрафиолетовым излучением с целью инактивации любых остаточных количеств микроорганизмов» [7].

«Автотрофный процесс, по сравнению с гетеротрофным процессом, не дает больших количеств шлама, который необходимо утилизировать» [17].

Кроме того, риск бактериального загрязнения снижается, поскольку существует очень мало бактерий, которые могут выживать в присутствии

водорода, и они обычно включают те же штаммы, которые присутствуют в ограниченных концентрациях в питьевой воде

Замедленность процесса является одним из его основных недостатков.

«Чтобы устранить недостатки биологических методов, предложен каталитический метод, в котором нитраты восстанавливаются водородом с использованием катализатора на основе палладия и меди на носителях, имеющих контролируемое (бимодальное) распределение радиуса пор или на активированном угле (пат. США № 4990266)» [19].

«Указанные выше катализаторы, однако, имеют тенденцию образовывать аммиак в количестве, которое превышает пределы, установленные действующим законодательством (0,5 мг / л); это происходит, когда работа выполняется с количеством водорода, превышающим определенные пределы» [8].

«Чтобы устранить названные выше проблемы, используют катализаторы, которые содержат палладий смешанные с катализатором, содержащим палладий и медь, которые способны катализировать восстановление нитрата» [7].

«Образование аммиака в количествах, превышающих допустимые пределы, которое происходит, если концентрация водорода превышает даже нижние пределы, при которых наблюдается хорошая активность по удалению нитратов» [7], приводит к тому, что способ имеет ограниченный практический интерес.

«Целью настоящего изобретения является разработка процесса денитрификации воды, который может восстанавливать с высокой удельной активностью нитраты до элементарного азота, исключая образование аммиака в пределах, установленных действующим законодательством, или токсичных веществ любого другого типа» [8].

Эта цель, этот объект и другие объекты неожиданно достигаются с использованием процесса денитрификации в соответствии с настоящим изобретением, который включает стадию, на которой вода, содержащая

удаляемые нитрат-ионы, пропускается через инертный пористый носитель, на который переходный металл способен активировать молекулярный водород, образуя гидриды металлов, и к которым прикрепляются и развиваются штаммы денитрифицирующих бактерий, способные выживать в условиях отсутствия кислорода в присутствии водорода.

«Процесс проводят в присутствии водорода в качестве восстановителя, используемого в количестве, стехиометрически требуемом для реакции денитрификации, или в большем количестве, доводя рН реакционной смеси до 4,5-7,8, предпочтительно диоксида углерода»[7].

Суммарная реакция денитрификации протекает в соответствии со следующим уравнением:



Количество водорода, которое стехиометрически требуется для восстановления до азота 100 мг  $\text{NO}^-$  составляет 8,1 мг.

«Водород предпочтительно используют в избытке относительно стехиометрического количества, чтобы гарантировать полное восстановление нитратов до элементарного азота» [21].

«Штаммы бактерий используются в количествах, достаточных для восстановления нитратов до элементарного азота при работе в присутствии водорода и в отсутствие переходного металла» [7].

«Примерами бактерий, которые могут быть использованы, являются *Pseudomonas fluorescens*, *Xanthomonas maltophila*, *Flavobacterium indologenes*, *Alcaligenes eutrophus*, *Pseudomonas maltophila* и *Pseudomonas putrefaciens*» [7].

Подходящие для использования носители представляют собой инертные материалы с высокой пористостью (более чем 0,3 см<sup>3</sup>/г) и площадью поверхности более чем 30 м<sup>2</sup>/г.

«Носители могут быть неорганическими (пористые оксиды), такими как диоксид кремния и оксид алюминия, или полимерными, такими как

частично поперечно-сшитые стирол-дивинилбензолные смолы (которые могут быть получены, например, в соответствии со способом, описанным в патенте США № 4224415) или вспененный полипропилен с большой площадью поверхности, такой как Accurel<sup>(C)</sup>, продукт Akzo, который имеет площадь  $90 \text{ м}^2 / \text{г}$ , пористость  $0,7-0,8 \text{ см}^3 / \text{г}$  и размер ячеек  $1-10 \text{ мкм}$ » [7].

Носители, такие как окись алюминия и двуокись алюминия, предпочтительно имеют бимодальную пористость более 20% пор, имеющих радиус более  $2000 \text{ \AA}$ .

«Носители, способные адсорбировать нитраты, по меньшей мере, частично, являются предпочтительными» [7].

Активированный углерод является предпочтительным носителем из-за его хорошей способности адсорбировать как нитраты, так и водород.

«Адсорбция водорода позволяет подавать водород непосредственно в реактор денитрификации, получая равномерное распределение в денитрифицированной воде без начальной солубилизации водорода в денитрифицированной воде, используя методы, способные вводить в форме очень маленьких пузырьков» [7].

Предпочтительным активированным углем является уголь на растительной основе (кокосовый уголь) с пористостью от  $0,6$  до  $0,8 \text{ см}^3 / \text{г}$  и площадью поверхности от  $600$  до  $1100 \text{ м}^2 / \text{г}$ .

«Предпочтительным металлом является палладий, который используют в количестве от  $0,001$  до  $5 \text{ мас.}\%$  из расчета на носитель, предпочтительно в количестве от  $0,05$  до  $0,5\%$ » [7].

«Следует отметить, что в отсутствие денитрифицирующих бактерий палладий не способен катализировать восстановление нитратов до элементарного азота; вместо этого он катализирует восстановление нитритов» [7].

«Таким образом, синергетический эффект палладия на денитрифицирующую активность бактерий является неожиданным» [7].

«Палладий можно использовать в смеси с другими металлами, такими как Cu и Ag, в более низких молярных отношениях, чем палладий» [7].

«Значение pH поддерживается в диапазоне от 4,5 до 7,8, предпочтительно с CO<sub>2</sub> или кислотами, такими как, например, соляная кислота, которая снабжает анионы, обычно присутствующие в питьевой воде»[7].

«Использование CO<sub>2</sub> является предпочтительным, поскольку CO<sub>2</sub> также действует как питательное вещество для роста бактерий.

Количество подаваемого CO<sub>2</sub> таково, что pH поддерживается на этом уровне»[7].

«Схематическое описание установки, работающей в соответствии с настоящим изобретением, включает в себя реактор, который содержит каталитически активный носитель, к которому присоединена бактериальная биомасса, и вода поступает в нижнюю часть реактора и протекает через каталитическую массу с восходящим потоком в одном направлении с потоком водорода и углекислого газа» [18].

Количество подаваемого CO<sub>2</sub> таково, что реактор находится под давлением CO<sub>2</sub> (1 - 5 бар).

«Вода, выходящая из реактора, подвергается единственному равновесному испарению для удаления диоксида углерода и непрореагировавшего водорода, которые рециркулируют» [7].

«Образующийся в ходе реакции азот частично сбрасывают, поскольку его избыточная концентрация в растворе не ускоряет денитрификацию, поскольку азот является продуктом этой реакции.

Эффективность восстановления нитратов до элементарного азота предпочтительно составляет от 80 до 90%» [7].

«Нитриты, которые образуются в качестве промежуточного продукта, удаляются на последующей стадии, предпочтительно путем окисления озоном» [7].

Другие известные способы денитрификации также могут быть использованы.

Удельная активность метода составляет более 5 кг удаленных ионов  $\text{NO}^{-3}$  на  $\text{м}^3$  реактора в день.

«Способ может быть использован не только для денитрификации питьевой воды; он также может быть использован для промышленной воды для напитков, пищевых продуктов или сточных вод после химико-биологической очистки, для которой указанные сточные воды подвергаются окислению до нитрата аммиака и аналогичных азотсодержащих примесей, обнаруженных в указанных сточных водах» [7]- [11].

#### **1.4.2 Характеристики галофильных бактерий**

«Галофильные микроорганизмы растут в среде с высокой концентрацией NaCl (до 32%). Экстремальные галофилы развиваются в средах, содержащих 15-32% NaCl (бактерии родов Halobacterium, Halococcus), умеренные галофилы предпочитают среды с 5-20% NaCl (бактерии родов Paracoccus, Halodenitricant, Pseudomonas, Vibrio и некоторые микроводоросли), другие микроорганизмы лучше растут в средах с 2-5% NaCl (морские микроорганизмы)» [45]. Высокие концентрации NaCl необходимы для поддержания структурной целостности цитоплазматической мембраны и функционирования связанных с ней ферментных систем. Ионы  $\text{Na}^{+}$  определяют также ригидность клеточной стенки.

«Галофильные микроорганизмы обитают в соленых водоемах и засоленных почвах. Высокие концентрации хлорида натрия необходимы им для поддержания структурной целостности цитоплазматической мембраны и функционирования связанных с ней ферментных систем» [34]. При удалении из соленой среде, их клеточная стенка растворяется, а цитоплазматическая мембрана распадается на мелкие фрагменты.

«Цитоплазматическая мембрана галофильных микроорганизмов имеет характерные черты строения — она состоит из около 1/3 липидов и 2/3

различных белков, включая обычные наборы флавопротеинов и цитохромов. Основная масса липидов экстремальных галофилы отличается тем, что в их молекуле глицерин связан с фитанолом, а не с остатками жирных кислот»[34].

#### Выводы

Таким образом, синергетический эффект палладия на денитрифицирующую активность бактерий является неожиданным.

Нами были проанализированы:

- схема очистных сооружений ПАО «КуйбышевАзот»;
- количество и качество стоков;
- факторы влияющие на процесс денитрификации;

Также были выявлены превышения по ХПК в 1,3 раза; рН в 4 раза; азот нитритов в 9 раз; азот аммонийный в 1,3 раза; капролактам в 10 раз.

## 2 Анализ экспериментальных данных статей по сточной воде

### 2.1 Рассмотрение видового состава микроорганизмов

#### в сточных водах

От видового разнообразия, численности и биомассы микроорганизмов и простейших зависит качество очистки сточных вод. Видовой состав бактерий должен быть разнообразным. «В аэротенках, где в активном иле содержится более 10 родов микроорганизмов, процесс очистки идет более интенсивно. Зооглеи, как основа активного ила, образованные смесью микроорганизмов, но не одной культурой, более интенсивно окисляют загрязняющие вещества» [44].

В денитрификации в анаэробных условиях формируется биоценоз гетеротрофных бактерий, которые восстанавливают нитраты до молекулярного азота. К ним относятся виды родов *Pseudomonas* (*P.aeruginosa*), *Bacterium*, *Micrococcus*, *Achromobacter*. Активный ил денитрификатора при стабильной концентрации загрязняющих веществ и скорости потока иловой смеси может содержать более 100 видов бактерий, относящихся к 50 родам.

В активном иле огромную роль играют не только бактерии (*Bacteria*), но и другие организмы: простейшие (*Protozoa*), грибы (*Fungi*), дрожжи (*Flocculating yeast*).

«Биологический анализ активного ила проводили по общепризнанной методике» [43]. Наблюдения за состоянием видового состава активного ила показали постоянное наличие жгутиконосцев – одноклеточных организмов. В активном иле присутствуют виды родов *Dinoflagellida*, *Volvocida*, *Monosiga*, *Vodo*, *Tetramitus* и другие представители. Зоофлагеляты, усваивая органические загрязнения, образуют слизистые скопления, при этом прозрачность воды увеличивается. «Отмечено, что численность одноклеточных жгутиконосцев, принадлежащих разным родам, возрастает при повышении концентрации загрязняющих органических веществ. Присутствие в илах в большом количестве жгутиконосцев указывает на перегрузку по загрязнениям» [44].

«Кроме простейших в пробах были отмечены коловратки и инфузии, этих организмов не было необходимости определять до вида, поэтому мы приводим только названия подтипов и классов. Из инфузий присутствовали Ciliata (ресничные), Hemiophrys (хищная инфузия), Chilodonella, Peritricha. В пробах из аэротенка доочистки единично встречались Suctoria (сосущие инфузии). Присутствие в активном иле этих простейших показывает на высокое качество очистки сточных вод»[44]- [45].

Видовой состав активного ила в аэротенках зависит от качества очистки сточных вод.

Характеристику качества очистки сточных вод и описание состояния биоценоза активного ила представлены на рисунке 15.

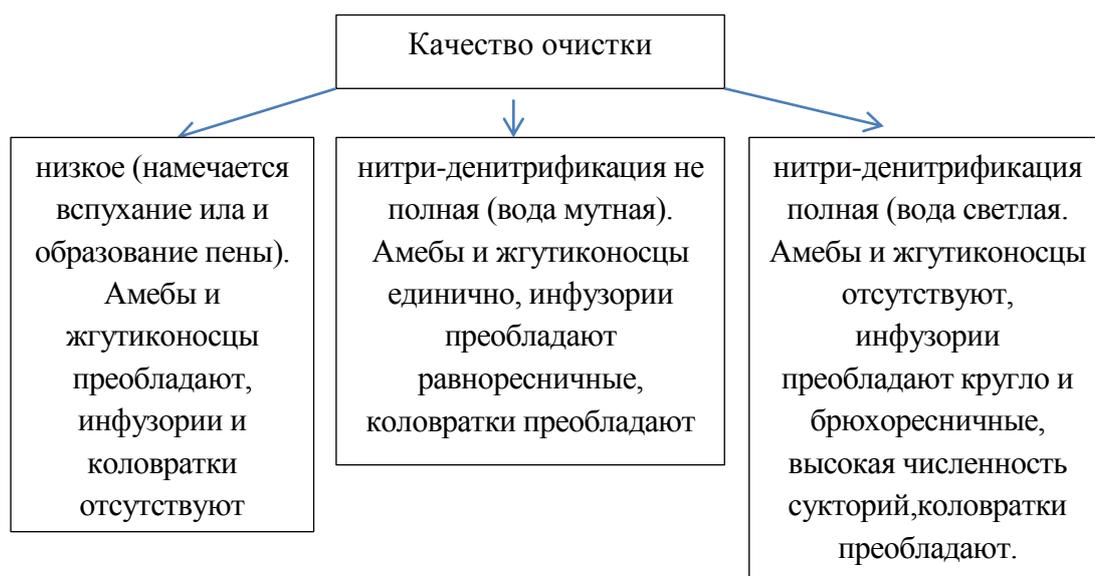


Рисунок 15 – Состояние биоценоза активного ила по характеристике качества процесса очистки сточной воды на установке НДС

## 2.2 Анализ данных по иловому индексу

Иловый индекс - показатель качества активного ила в части его способности к оседанию.

Иловый индекс ( $\gamma$ ) представляет собой объем активного ила (в мл) после 30-минутного отстаивания 100мл иловой смеси, отнесенной к 1г сухого вещества ила.

«Глубоко минерализованный ил имеет индекс 60-90, нормальным считается иловый индекс 70-120, недостаточно хорошо работающий ил способен «вспухать». В этом случае иловый индекс более 150-200» [4]- [14].

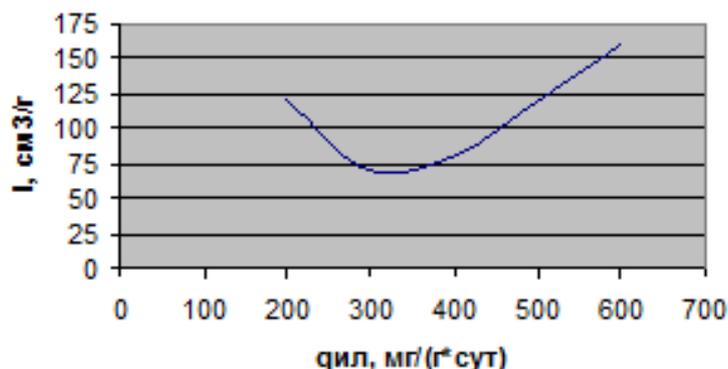


Рисунок 16 –график зависимости илового индекса от иловой нагрузки

«Вспухание ила наблюдается при недостатке кислорода в аэротенке. При длительности анаэробных условий (без доступа воздуха) более 15 минут значительное увеличение количество анаэробных бактерий и подавляется жизнедеятельность аэробных форм, что сопровождается образованием неоседающего ила (вспуханием)»[45]-[47]. При иловом индексе анализируемой смеси сточных вод менее 60 следует проверить зольность ила. Причиной «вспухания» ила может являться также попадание на биологическую очистку токсичных веществ в концентрациях выше допустимых.

«Зольность ила выраженная в % показывает содержание неорганических (минеральных) веществ в иле. Нормальной считается зольность 25-40%. Если зольность выше 40%, то ил представляет собой не смесь микроорганизмов, а по сути, смесь механических примесей»[40].

Если иловый индекс 60, а зольность при этом в нормируемом пределе 25-40%, то это не является нарушением режима.

В аэротенках с продленной аэрацией ил частично минерализуется, что значительно уменьшает прирост избыточного ила. Такой ил является стабилизированным (не загнивающим и не пахнущим при последующей его обработке на иловых площадках).

«Глубокая минерализация ила при зольности 30-40% и дозах ила выше 0,7 г/л является положительным фактором. При дозах ила менее 1 г/л и большим содержанием механических примесей в стоках, активный ил (который адсорбирует на своей поверхности взвешенные вещества) может иметь большое количество взвешенных минеральных веществ и, соответственно, низкий иловый индекс (менее 40), что будет являться нарушением режима»[36].

### **2.3 Анализ вариантов снижения нитрат-ионов**

1) Бактериальная денитрификация с активированным углем.

В реактор загружают растительный активированный уголь, имеющий следующие характеристики:

Площадь поверхности = 900 - 1100 м<sup>2</sup>/г.

Объем пор = 0,65 - 0,75 мл/г.

Объемная плотность = 0,49 г/мл.

Размер частиц:

4 - 8 меш = 97%,

загрузка составляет 700 г (1400 мл).

«После загрузки систему продувают азотом, чтобы удалить кислород; затем начинают подавать питьевую воду с добавлением 130 ppm нитратов, и одновременно начинают подавать Н<sub>2</sub> и СО<sub>2</sub>. Подаваемая питьевая вода содержит такие бактерии как *Pseudomonas fluorescens*, *Xanthomonas maltophila* и *Flavobacterium indologenes*»[7].

В реакторе создают давление 2,7 атм при помощи СО<sub>2</sub>.

«Первоначально скорость потока питьевой воды составляет приблизительно 2 л/ч, затем скорость потока постепенно увеличивают до 4 л/ч»[15].

Очевидно, что система, являющаяся чисто бактериальной, способна преобразовывать нитраты без выделения аммиака; однако наблюдаемая конверсия является неудовлетворительной, так как содержание нитратов ( $\text{NO}_3^- = 16,5\%$ ) снижается незначительно. «Этот результат находится в соответствии с литературными данными для чисто бактериальной денитрификации, где количество удаляемых нитратов (объемная нагрузка = 0,82) мало; конкретно, она составляет меньше чем 1 кг  $\text{NO}_3^-$  /день  $\text{м}^3$  реактора» [7].

## 2) Каталитическая денитрификация.

- Получение катализатора.

«В кварцевый сосуд, имеющий следующие размеры: высоту 21 см, диаметр 20 см, полезный объем приблизительно 2 л, - помещают 625 г активированного угля, имеющего те же характеристики, что и активированный уголь предыдущего примера. Этот сосуд устанавливают в подходящей металлической корзине, которая жестко присоединена к приводу мотора и может вращаться с переменной скоростью»[7].

Далее готовят растворы:

«А) К 9,7 г раствора  $\text{Na}_2\text{PdCl}_6$  с концентрацией 9,7 мас.% (что соответствует 0,66 г Pd) добавляют 3,1 г HCl с концентрацией 36% и затем 60 мл деминерализованной воды»[22].

В) Отвешивают 4,1 г  $\text{H}_2\text{O}_2$  с концентрацией 35%.

С) Третий раствор получают растворением 31 г гипофосфита натрия ( $\text{NaH}_2\text{Pc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) в 400 мл деминерализованной воды.

«Смешивают два раствора А и В, оставляют для осаждения в течение 10 минут и затем распыляют при помощи газохроматографического распылителя на уголь, который при этом перемешивается»[27].

Эта операция занимает приблизительно 20 минут. Вращение сосуда затем останавливают и на пропитанный уголь выливают раствор С. Заметно образование пузырьков  $H_2$ , после завершения выделения пузырьков возобновляют вращение в течение нескольких минут. «Полученный катализатор переносят в делительную воронку объемом 2 литра, сливают жидкость и затем промывают деминерализованной водой до тех пор, пока не будут удалены хлориды»[7]. Затем катализатор сушат в печи и нагревают в муфельной печи при 370 °С (время достижения температуры 380 °С составляет приблизительно 3 часа; время температурного выдерживания составляет 8 часов). Все операции производятся в токе азота.

- Денитрификация.

«В реактор загружают описанный выше катализатор; загружаемое количество составляет 2,1 литра. После загрузки осуществляют восстановление с помощью  $H_2$  и  $N_2$  (смесь 30 %  $H_2$ ), после чего начинают подавать питьевую воду с содержанием нитратов 110 ppm в виде нитрата натрия, и начинают подавать  $H_2$  (скорость потока 3 л/ч)»[25]. Чтобы избежать сопутствующего размножения бактерий, подают  $CO_2$ .

«В системе создают давление  $CO_2$  (2,8 атм), и скорость потока воды увеличивают до 8,3 л/ч»[7].

Используют описанные ранее экспериментальное оборудование и методы анализа. Через 16 часов отбирают образцы.

Как видно, в этом случае конверсия ( $NO_3^- = 10\%$ ) также не является удовлетворительной, и, как оказалось, образуется аммиак ( $NH_3 = 2$ ).

3) Денитрификация - объединенная каталитическая-бактериальная система.

- Получение катализатора.

«В кварцевый сосуд, имеющий следующие размеры: высоту 21 см, диаметр 20 см, полезный объем приблизительно 2 л, - помещают 625 г активированного угля, имеющего те же характеристики, что и активированный уголь предыдущего способа. Этот сосуд устанавливают в

подходящей металлической корзине, которая жестко присоединена к приводу мотора и может вращаться с переменной скоростью»[33].

Далее готовят следующие растворы:

«А) К 9,7 г раствора  $\text{Na}_2\text{PdCl}_6$  с концентрацией 9,7 мас.% (что соответствует 0,66 г Pd) добавляют 3,1 г HCl с концентрацией 36% и затем 60 мл деминерализованной воды»[7].

В) Отвешивают 4,1 г  $\text{H}_2\text{O}_2$  с концентрацией 35%.

С) Третий раствор получают растворением 31 г гипофосфита натрия ( $\text{NaH}_2\text{Pc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) в 400 мл деминерализованной воды.

«Смешивают два раствора А и В, оставляют для осаждения в течение 10 минут и затем распыляют при помощи газохроматографического распылителя на уголь, который при этом перемешивается» [9].

Эта операция занимает приблизительно 20 минут. Вращение сосуда затем останавливают и на пропитанный уголь выливают раствор С. «Заметно образование пузырьков  $\text{H}_2$ , после завершения выделения пузырьков возобновляют вращение в течение нескольких минут»[7]. Полученный катализатор переносят в делительную воронку объемом 2 литра, сливают жидкость и затем промывают деминерализованной водой до тех пор, пока не будут удалены хлориды. «Затем катализатор сушат в печи и нагревают в муфельной печи при 370 °С (время достижения температуры 380°С составляет приблизительно 3 часа; время температурного выдерживания составляет 8 часов). Все операции производятся в токе азота» [7]-[17]. После приготовления катализатор обрабатывают бактериями *Rseudomonas fluorescens*: среда для содействия росту бактерий содержит глюкозу и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в качестве источников соответственно углерода и азота. Оптимальное для развития бактерий значение рН, как установлено, находится между 7 и 8.

- Денитрификация.

«Ранее приготовленный Катализатор и воду колонки выгружают и хранят при низкой температуре в течение 15 дней. Катализатор и воду,

хранившиеся в холодильнике, загружают в колонку; приблизительно 300 мл свежего катализатора добавляют на их верхнюю часть» [7]. Систему медленно переводят в стационарное состояние и через 76 часов устанавливаются параметры, и конверсии являются высокими.

«В этом случае результаты удовлетворительны, что подтверждает тот факт, что объединенная система более активна, чем две отдельные системы. Также в этом случае наблюдается образование небольшого количества нитритов ( $\text{NO}^{2-} = 14 \text{ ppm}$ ). После обработки нитриты, как установлено, отсутствуют, так как они были полностью превращены в нитраты» [7] [34].

#### Выводы по разделу

В результате проанализированных проведенных экспериментов мы выяснили, что низкое значение илового индекса приводит к вспуханию активного ила и к снижению скорости его метаболизма. Следовательно, существующий состав активного ила не справляется с очисткой и требуется замена состава активного ила.

Так же было выяснено, что при добавлении голофильных бактерий в состав активного ила иловый индекс увеличивается, что означает оптимальное условие для жизнедеятельности биоценоза активного ила .

Были проанализированы исследования по видовому составу и иловому индексу.

### **3. Представление эффективных технологических решений по повышению устойчивости биоценоза в процессе денитрификации на ПАО «КуйбышевАзот»**

#### **3.1.Обоснование аппаратной части**

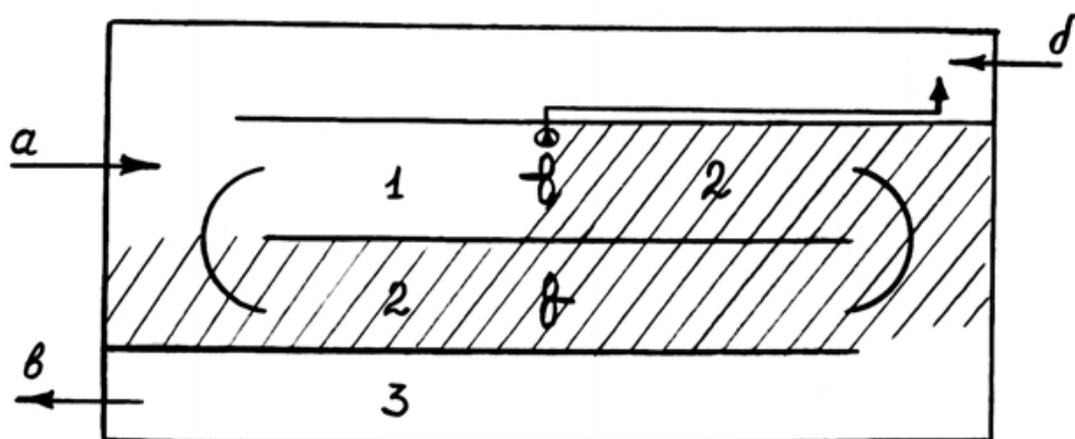
Эффективность очистки сточных вод от загрязнений в значительной степени зависит от организации гидравлических и массообменных процессов в аэрационном сооружении (аэротенке), являющемся основным функциональным звеном технологической схемы аэробной биологической очистки. Основными факторами, влияющими на выбор оптимальных режимов работы аэротенков, является гидродинамическая схема течения потоков и эффективность процесса насыщения жидкой среды кислородом воздуха, подаваемого системами аэрации.

«Основой себестоимости очистки сточных вод являются издержки на энергоресурсы, утилизацию ила, подготовку и содержание квалифицированного персонала» [18]. Поэтому требованиями, предъявленными к современным технологиям, являются:

1. Снижение капитальных вложений за счет:
  - интенсификации процесса;
  - использования технологий без первичного отстойника;
2. Снижение эксплуатационных издержек за счет:
  - минимального использования энергоресурсов;
  - минимальных затрат на утилизацию осадков и ила;
  - простых процессов, не требующих высококвалифицированного и многочисленного обслуживающего персонала.
3. Повышение эффективности очистки:
  - по азоту;
  - по фосфору.
4. Повышение устойчивости очистки за счет:

- поддержания низкого илового индекса;
- снижения влияния изменений состава стока и его параметров.

В 1995 году была разработана технология удаления биогенных элементов, которая является модификацией процесса (рисунок 17) BARDENPHO.



(1 – зона без аэрации; 2 – зона переменной (регулируемой) аэрации; 3 – зона постоянной аэрации; а – возвратный ил; б – осветленная сточная вода; в – иловая смесь на вторичные отстойники)

Рисунок 17 – Схема реконструкции аэротенка по модификации процесса

По заложенной в проект технологии в анаэробной секции аэротенка происходит потребление летучих жирных кислот и легкоокисляемой органики микроорганизмами полифосфатной группы, что в последующем в аэробной зоне обеспечивает процесс биологического удаления фосфора. Для обеспечения отсутствия как свободного, так и связанного кислорода, иловая смесь подается в данную секцию из конца денитрификатора. Процесс нитрификации основывается на карусельном принципе перемешивания, позволяющем сэкономить до 40% электроэнергии. В предлагаемой технологической схеме для более полного снижения концентраций аммонийного азота (до 0,5 мг/л) в последнем коридоре, работающем в режиме вытеснителя, проводится дополнительная нитрификация.

В дипломной работе аэротенки приняты четырехкоридорные с закругленными торцами с движением иловой смеси по карусельной схеме. Расчетное количество сточных вод, поступающих на аэротенки-100 м<sup>3</sup>/час

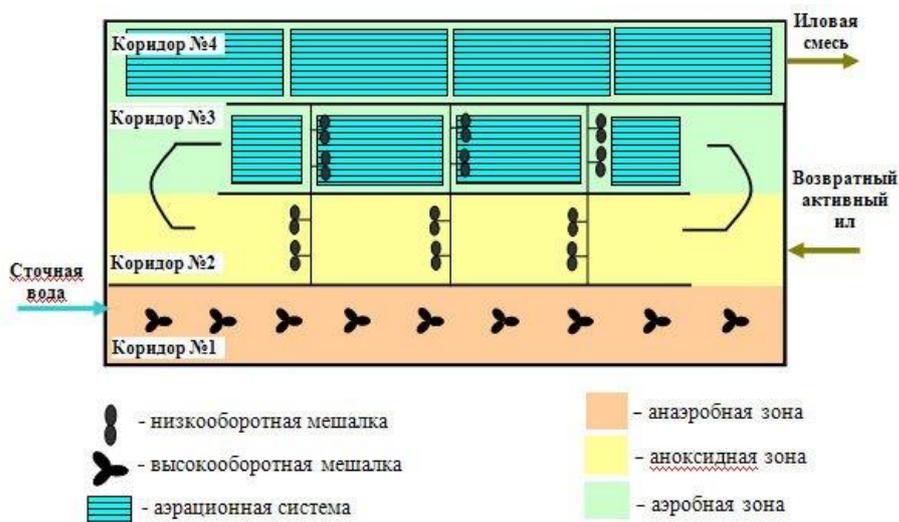


Рисунок 18 - Технологическая схема модернизации аэротенка под технологию биологического удаления азота и фосфора

Аэротенк состоит из 4-х коридоров, которые представлены на рисунке

19.

- 1 коридор – анаэробная зона (без принудительной подачи кислорода), в которой происходит высвобождение фосфора
- 2 коридор – аноксидная зона (зона перемешивания), в которой происходит процесс денитрификации
- 3 коридор – аэробная зона (принудительная аэрация + перемешивание, в которой происходит процесс нитрификации)
- 4 коридор – аэробная зона (принудительная аэрация), в которой происходит процесс нитрификации

Рисунок 19- Блок-схема аэротенка с разделением на зоны.

Разделение очищенных сточных вод и активного ила осуществляется в радиальных отстойниках. «Первый коридор аэротенка (анаэробная зона) оборудовали высокооборотными мешалками, второй и третий коридоры реконструировали в карусель, состоящую из аэробной и аноксидной зон» [31]. Четвертый коридор аэротенка представляет собой нитрификатор с постоянной подачей воздуха. Рециркуляция иловой смеси из зоны нитрификации в денитрификатор осуществляется эрлифтами. «Эрлифт — разновидность струйного насоса. Состоит из вертикальной трубы, в нижнюю часть которой, опущенной в жидкость, вводят газ под давлением» [19]. Эрлифты применяются:

1. для подачи активного циркуляционного ила и подъёма сточной жидкости на небольшую высоту на канализационных очистных сооружениях;
2. для подачи химических реагентов на водопроводных очистных сооружениях;

Используемая схема позволяет избежать подачи нитратов с возвратным активным илом в анаэробную зону, что характерно для аэротенка не карусельного типа. Возвратный активный ил подается в аноксидную часть карусельной зоны аэротенка, где происходит его денитрификация.

В рабочем режиме эффективность удаления фосфора составила 97,8-98,6 %, концентрация P-PO<sub>4</sub> снизилась с 1,35-2,35 до 0-0,25 мг/л, возраст ила поддерживался 13-14 сут, иловый индекс составил 110-130 см<sup>3</sup>/г.

Реконструкция аэротенка не снизила производительность сооружения, которая составила 100 тыс. м<sup>3</sup>/сут.

Параметры работы аэротенков с процессами нитри-денитрификации следующие:

- время пребывания в нитрификаторе-7,3 часа;
- время пребывания в денитрификаторе-1,7 часа;
- общее время пребывания в аэротенке-9 часов;
- доза ила аэротенке- 5 г/л;

- иловый индекс-50 см<sup>3</sup>/г;
- коэффициент рециркуляции иловой смеси- 0,55;
- скорость движения иловой смеси- 40 см/сек;
- интенсивность подачи воздуха в аэробную зону-9 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> час;
- прирост активного ила- 166,5 мг/л;

Отличительной особенностью аэротенков «карусельного» типа от традиционных является продольная циркуляция иловой смеси с многократным циклическим поворотом вокруг центральной внутренней перегородки.

Преимуществами данного метода являются высокая скорость процесса нитри-денитрификации, достаточная глубина очистки по органическим и азотсодержащим соединениям при более низких удельных расходах воздуха, устойчивость к воздействию залповых нагрузок. Внедрение такого способа очистки стоков требует минимальных затрат на реконструкцию типовых сооружений, позволяет сократить расход воздуха на аэрацию в 4 раза, снизить концентрацию активного ила до 1,0- 1,5 г/л при его возрасте 7 суток. Очищенная таким способом вода относится к категории не токсичных, отвечает экологическим требованиям безопасности и может быть сброшена в водоём рыбохозяйственного назначения или повторно использована в производственном процессе.

Революционным решением является появление мешалок погружного типа, отличающихся способностью направлять и ориентировать гидравлические потоки, а также обеспечивающих погружную рециркуляцию иловой смеси по «карусельному» принципу. Происходит разделение функциональных обязанностей: ввод кислорода высокоэффективными современными аэраторами, а перемешивание – мешалками. «Основопологающей является гидравлическая функция мешалки, обеспечивающей массообмен в структуре биоочистки, а аэраторы – являются средством для достижения массопереноса кислорода воздуха в иловую смесь» [26]. В комбинированном сооружении аэраторы перестают отвечать

за процессы поддержания активного ила во взвешенном состоянии. «Данное решение экономит энергозатраты на аэрацию иловой смеси, а это, как известно, самая затратная статья расходов по городским сооружениям очистки сточных вод» [9]-[35]. Особую актуальность приобретает внедрение погружных лопастных мешалок при отсутствии оборудования для качественного проведения денитрификации.

Разработаны принципы размещения мешалок и аэраторов, а также организации гидродинамики в аэротенках, базирующихся на коридорной компоновке, которые представлены на рисунке 20 и 21.

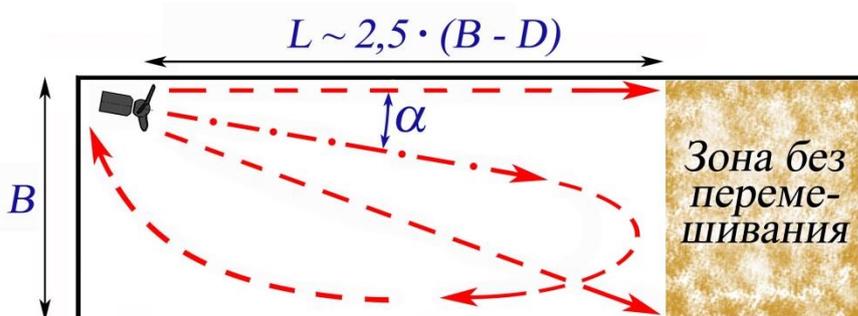


Рисунок 20 - Зона действия мешалки, размещенной в сжатых условиях коридорного резервуара

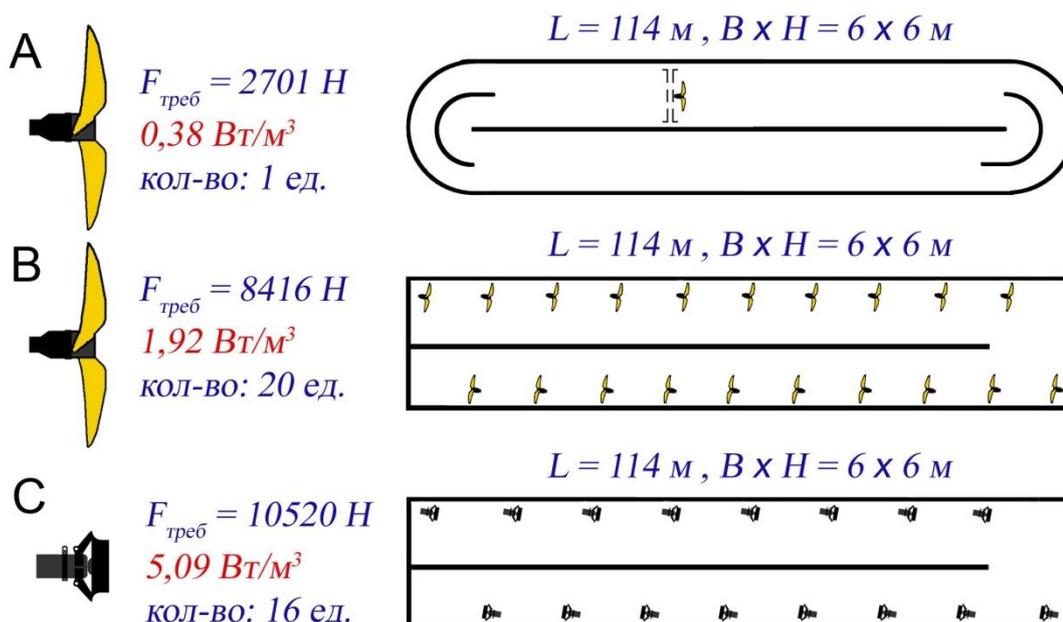


Рисунок 21 - Примеры расстановки погружных мешалок

Подбор перемешивающего оборудования для сравнения эффективности систем карусельного и коридорного типов приведен в таблице 3.

Таблица 3 - Подбор перемешивающего оборудования

Характеристики	Системы		
	А	В	С
Количество мешалок, шт	1	20	16
Тип мешалки: Р- редукторная, Б-	Р	Р	Б
Скорость вращения, об/мин	35	27	705
Диаметр пропеллера, м	2,5	1,4	0,37
Производимая тяга, Н	2 728	455	744
Потребляемая мощность, кВт	3,11	0,79	2,61
Общая тяга, Н	2 728	9 100	11 904
Общая мощность, кВт	3,11	15,8	41,76
Приведенное к 1 м <sup>3</sup> энергопотребление,	0,38	1,92	5,09

Данные, приведенные в таблице 3, показывают преимущества устройства денитрификатора по варианту А «карусельного» типа:

- с точки зрения энергозатрат выигрыш составляет 40,5% по отношению к варианту В и 12,39% по отношению к варианту С;
- инженерный расчёт требуемой тяги по варианту А минимизирован в 3,1 раза (по отношению к В) и в 3,9 раза (по отношению к С);
- общее количество установленного оборудования снижено в 20 и 16 раз (по отношению к вариантам В и С).

Скорость движения иловой смеси не менее 20 см/сек обеспечивается с помощью механических мешалок. В дипломной работе применены мешалки фирмы «Амаргор», рисунок 22.



Рисунок 22 - Мешалки фирмы «Амаргор»

Компактные мешалки Амаргор «имеют эффективную гидравлическую конструкцию с небольшим количеством легко обслуживаемых компонентов, что способствует их надежной и безотказной эксплуатации. Разработанные с целью создания максимальной тяги при минимальном потреблении энергии лопасти пропеллера имеют поверхность с двойным изгибом, а также плавно-изогнутую форму передней кромки для самоочищения от длиноволокнистых материалов. Конструкция пропеллера со ступицей большого диаметра не дает волокнистому материалу намотаться на пропеллер» [26].

Подача воздуха на аэрацию осуществляется через дисковые аэраторы фирмы «Грин Фрог».

Для поддержания оптимальных концентраций активного ила в аэротенках в условиях переменных расходов и нагрузок по органическим веществам предусматривается автоматическое регулирование расхода циркулирующего активного ила посредством оборудования одного из насосных агрегатов регулируемого приводом числа оборотов электродвигателя.

Автоматическое регулирование расходов подаваемого воздуха обеспечивается затворами на всасывающих линиях воздуходувок в воздуходувной станции.

### 3.2 Расчет аэротенка

Сточные воды предприятия ПАО «КуйбышевАзот» г. Тольятти в количестве 125045 м<sup>3</sup>/сут поступают на биологические очистные сооружения канализации, где проходят полную биологическую очистку с нитриденитрификацией.

Таблица 4 - Исходные данные для расчета очистных сооружений

Наименование	Ед.изм.	Количество
Суточный расход сточных вод	м <sup>3</sup>	125045
Среднечасовой расход сточных вод	м <sup>3</sup>	5210
Максимально-часовой расход сточных вод	м <sup>3</sup>	5585
Концентрация взвешенных веществ, $C_{сдр}$	мг/л	147
БПК неосветленных вод, $L_{ен}$	мг/л	163
БПК <sub>п</sub> очищенных стоков, $L_{ex}$	мг/л	6
Количество избыточного активного ила влажностью 99,5%	м <sup>3</sup> /час	177,20

Суточная производительность БОС приведена к унифицированному ряду производительности и принята равной 70000 м<sup>3</sup>. Коэффициент часовой неравномерности подачи производственно-бытовых сточных вод  $K=1,15$  в соответствии с существующим графиком притока сточных вод на ПАО «КуйбышевАзот».

Принимаем к расчету аэротенк-вытеснитель с регенератором с денитрификацией.

1. Период аэрации в аэротенках-вытеснителях:

$$t_{atv} = \frac{1 + \varphi \cdot \alpha_i}{\rho_{max} \cdot C_0 \cdot \alpha_i \cdot (1 - s)} \cdot \left[ (C_0 + K_0) \cdot (L_{min} - L_{ex}) + K_i \cdot C_0 \cdot \ln \frac{L_{en}}{L_{ex}} \right] \cdot K_p \quad (4)$$

где  $K_p = 1,5$  при биологической очистке до  $L_{ex} = 15$  мг/л;

$C_0$  – концентрация растворенного кислорода:  $C_0 = 3$  мг/л;

$K_i$  – константа, характеризующая свойства органических загрязняющих веществ (таб. 40, СНиП 2.04.03-85 приложения Б);  $K_i = 33$  мг БПК<sub>n</sub>/л;

$K_0$  – константа, характеризующая влияние кислорода (табл. 40, СНиП 2.04.03-85)  $K_0 = 0,625$  мг O<sub>2</sub>/л;

$\varphi$  – коэффициент ингибирования продуктами распада активного ила (табл. 40 СНиП 2.04.03-85)  $\varphi = 0,07$ ;

$\rho_{max}$  – максимальная скорость окисления мг/г·час (табл. 40 СНиП 2.04.03-85),  $\rho_{max} = 85$  мг БПК<sub>n</sub>/г·час;

Подставим данные в формулу (4):

$$t_{atv} = \frac{1 + 0,07 \cdot 2}{85 \cdot 3 \cdot 5 \cdot (1 - 0,3)} \cdot [(3 + 0,6255) \cdot (124 - 6) + 33 \cdot 3 \cdot 3,3] \cdot 1,5 = 1,43 \text{ ч}$$

2.  $L_{mix}$  - БПК<sub>полн</sub>, определяемая с учетом разбавления рециркуляционным расходом:

$$L_{mix} = \frac{163 + 6 \cdot 0,33}{1 + 0,33} = 124,04 \text{ мг/л} \quad (5)$$

где  $R$  - степень рециркуляции активного ила, определяемая по формуле (6):

$$R = \frac{\alpha_{aэр}}{\frac{1000}{J} - \alpha_{эп}} \quad (6)$$

$\alpha_{эп}$  – доза ила в аэротенке:  $\alpha_{эп} = 5$  г/л

$J_i$  – иловый индекс, см<sup>3</sup>/г. Принимаем  $J_i = 50$  см<sup>3</sup>/г.

Подставим данные в формулу (6) :

$$R = \frac{5}{\frac{1000}{50 - 5}} = 0,33$$

3.Продолжительность окисления органических загрязняющих веществ:

$$t_0 = \frac{L_{en} - L_{ex}}{R_i \cdot a_r \cdot (1 - s) \cdot \rho} \quad (7)$$

где  $a_r$  – доза ила в регенераторе:  $a_r = 5$  г/л;

$\rho$  – удельная скорость окисления при дозе ила  $a_r$ :

$$\rho = \rho_{\max} \frac{L_{ex} \cdot C_0}{L_{ex} \cdot C_0 + K_i \cdot C_0 + K_0 \cdot L_{ex}} \cdot \frac{1}{1 + \phi \cdot a_i} \quad (8)$$

Подставим данные в формулу (8) :

$$\rho = \frac{85 \cdot 15 \cdot 2}{6 \cdot 3 + 33 \cdot 3 + 0,625 \cdot 6} \cdot \frac{1}{1 + 0,07 \cdot 5} = 9,38 \text{ мг БПК}_{\text{н}}/(\text{г} \cdot \text{ч})$$

Подставим данные в формулу (7) :

$$t_0 = \frac{163 - 6}{0,33 \cdot 5 \cdot (1 - 0,3) \cdot 9,38} = 7,3 \text{ ч}$$

4.Продолжительность обработки воды в аэротенке (в денитрификаторе):

$$t_{\text{at}} = \frac{2,5}{\sqrt{a_i}} \lg \frac{L_{en}}{L_{ex}} \quad (9)$$

Подставим исходные данные в формулу (9) :

$$t_{at} = \frac{2.5}{\sqrt{5}} \lg \frac{163}{6} = 1,7 \text{ ч.}$$

5.Продолжительность регенерации:

$$t_r = t_0 - t_{at} \quad (10)$$

Подставим в формулу (10):

$$t_r = 7.3 - 1.7 = 5.6 \text{ ч}$$

6.Вместимость аэротенка:

$$W_{at} = t_r \cdot R_i \cdot q_w \quad (11)$$

где  $q_w$  – расчетный расход сточных вод=80 м<sup>3</sup>/ч.

Подставим данные в формулу (11) :

$$W_{at} = 5,6 \cdot 0,33 \cdot 5210 = 9658,08 \text{ м}^3$$

7.Принимаем типовый аэротенк-вытеснитель со следующими параметрами:

- 1- ширина коридора 4,5м
- 2- рабочая глубина аэротенка 3м
- 3- число коридоров 4 шт.
- 4- длина секции 114 м
- 5- рабочий объем секции 2465 м<sup>3</sup>
- 6- количество секций 4 шт.

Для аэротенков и регенераторов надлежит принимать:

- число секций - не менее двух;
- рабочую глубину - 3-6 м, свыше - при обосновании;
- отношение ширины коридора к рабочей глубине - от 1:1 до 2:1.

8. Прирост активного ила:

$$P_i = 0,8 \cdot C_{cdp} + K_g \cdot L_{en} \text{ мг/л} \quad (12)$$

где  $K_g$  – коэффициент прироста:

$K_g = 0,3$  для городских сточных вод.

Подставим данные в формулу (12):

$$P_i = 0,8 \cdot 147 + 0,3 \cdot 163 = 166,5 \text{ мг/л}$$

9. Интенсивность аэрации:

$$J_a = \frac{q_{air} \cdot H_{at}}{t_{at}} \quad (13)$$

где  $H_{at}$  - рабочая глубина аэротенка, м;

$t_{at}$  - период аэрации, ч;

$$q_{air} = \frac{q_0 \cdot (L_{en} - L_{ex})}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_T \cdot (C_a - C_0)} \quad (14)$$

где  $q_0$  - удельный расход кислорода воздуха, мг на 1 мг снятой БПК<sub>полн</sub>, принимаемый при очистке до БПК<sub>полн</sub> 15-20 мг/л - 1,1, при очистке до БПК<sub>полн</sub> свыше 20 мг/л - 0,9;

$K_1$  - коэффициент, учитывающий тип аэратора и принимаемый для мелкопузырчатой аэрации в зависимости от соотношения площадей аэрируемой зоны и аэротенка  $f_{az} / f_{at}$  по таблица 42 СНиП 2.04.03-85; для среднепузырчатой и низконапорной  $K_1 = 2,13$ ;

$K_2$  - коэффициент, зависящий от глубины погружения аэраторов  $h_a$  и принимаемый по таблица 43 СНиП 2.04.03-85 ;  $K_2 = 2,08$  (при  $h_a = 3$  м)

$K_T$  - коэффициент, учитывающий температуру сточных вод, который следует определять по формуле:  $K_T = 1 + 0,02 \cdot (T_w - 20)$ ,  $T_w$  – среднемесячная температура воды за летний период, °С,  $K_T = 1,08$

$K_3$  - коэффициент качества воды, принимаемый для городских сточных вод 0,88;

$C_0$  - средняя концентрация кислорода в аэротенке, мг/л; в первом приближении  $C_0$  допускается принимать 2 мг/л.

$C_a$  - растворимость кислорода воздуха в воде, мг/л, определяемая по формуле (15) :

$$C_a = \left(1 + \frac{h_a}{20,6}\right) \cdot C_T \quad (15)$$

где  $C_T$  -растворимость кислорода в воде в зависимости от температуры и атмосферного давления, принимаемая по справочным данным, 9,95 мг/л;

$h_a$  - глубина погружения аэратора, м;

Подставим данные в формулу (15) :

$$C_a = \left(1 + \frac{3}{20,6}\right) \cdot 9,95 = 11,4 \text{ мг/л}$$

Подставим данные в формулу (14) :

$$q_{air} = \frac{1.1 \cdot (163 - 6)}{2.13 \cdot 2.08 \cdot 1.08 \cdot 0.88 \cdot (11.4 - 3)} = 4.4 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Подставим данные в формулу (13) :

$$J_a = \frac{4.4 \cdot 3}{1,62} = 8.2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$$

10. Число аэраторов:

$$N_{ma} = \frac{q_0 \cdot (L_{en} - L_{ex}) \cdot W_{at}}{1000 \cdot K_T \cdot K_3 \cdot \left(\frac{C_a - C_0}{C_a}\right) \cdot t_{at} \cdot Q_{ma}} \quad (16)$$

где  $W_{at}$  - объем сооружения, м<sup>3</sup>;

$q_{ma}$  - производительность аэратора по кислороду, кг/ч, принимаемая по паспортным данным,  $q_{ma}=1,2$  кг/час

Подставим данные в формулу (16) :

$$N_{ma} = \frac{1.1 \cdot (163 - 6) \cdot 147.3}{1000 \cdot 1.08 \cdot 0.85 \cdot \left(\frac{11.4 - 3}{11.4}\right) \cdot 1.7 \cdot 1.2} = 1205$$

Выводы по разделу

Следовательно, исходя из расчетов нами был выбран лопастной тип мешалок фирмы «Амаргор», для лучшего перемешивания активного ила. Рассмотрена и представлена технологическая схема модернизации аэротенка.

Был рассчитан аэротенк с новыми параметрами.

## Заключение

В ходе работы, был поставлен ряд задач, эти задачи были выполнены:

1) Проанализированы существующие схемы очистки и качество стоков на предприятии ПАО «КуйбышевАзот».

2) Проанализирован процесс денитрификации и определены процессы, влияющие на эффективность работы.

3) Проведен анализ технической литературы по видовому составу и иловому индексу.

4) Предложены два варианта по повышению устойчивости биоценоза в процессе денитрификации на примере ПАО «КуйбышевАзот»:

- Введение в состав активного ила голофильных бактерий, для стабилизации биоценоза активного ила.

- Модернизация конструкции аэротенка. В работе аэротенки приняты четырехкоридорные аэротенки-вытеснители с закругленными торцами с движением иловой смеси по карусельной схеме.

Отличительной особенностью аэротенков «карусельного» типа от традиционных является продольная циркуляция иловой смеси с многократным циклическим поворотом вокруг центральной внутренней перегородки. Рассчитаны новые параметры аэротенка для оптимальной работы с новым составом активного ила на предприятии ПАО «КуйбышевАзот». Разработаны принципы размещения мешалок и аэраторов, а также организации гидродинамики в аэротенках. Скорость движения иловой смеси не менее 20см/сек обеспечивается с помощью механических мешалок. Расчетным способом доказано минимальные энергозатраты по сравнению с другими конструктивными решениями. Подобрано перемешивающее оборудование (лопастной тип мешалок). Компактные мешалки фирмы «Атаргор» имеют эффективную гидравлическую конструкцию с небольшим количеством легко обслуживаемых компонентов, что способствует их надежной и безотказной эксплуатации.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Calculation of biogas facilities of recycling of organic sewage sludge of breeding factories / V. Sherbakov, E. Gogina, T. Schukina, N. Kuznetsova, N. Makisha, E. Poupyrev // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – V. 10. – № 24. – P. 444347–44349.
2. Factors affecting disinfection and stabilization of sewage sludge / A. Bethany, S. Robert, Jr. Smith, E. James, D. Suresh // Proc. of the Water Environment Federation. – Publisher: Water Environment Federation. – 2006. – Session 61 through session 70. – P. 5345–5361. Available from: [https://www.researchgate.net/publication/233485851\\_Factors\\_Affecting\\_Disinfection\\_and\\_Stabilization\\_of\\_Sewage\\_Sludge](https://www.researchgate.net/publication/233485851_Factors_Affecting_Disinfection_and_Stabilization_of_Sewage_Sludge)
3. Gogina E., Gulshin I. Simultaneous denitrification and nitrification in the lab scale oxidation with low C/N ratio // Procedia Engineering. – 2015. – V. 117. – P. 107–113.
4. Gogina E., Gulshin I. The single sludge dinitrification system in reconstruction of wastewater treatment plants in the Russian Federation // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – T. 580–583. – P. 2367–2369.
5. Gogina E., Ruzhitskaya O. One sludge dinitrification system in reconstruction of biological treatment stations in Russian Federation Applied Mechanics and Materials. – 2015. – V. 726–727. – P. 1325–1331.
6. Gulshin I., Kuzina A. Adaptation of nitrifying activated sludge to simultaneous nitrification and denitrification in the lab scale oxidation ditch // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – V. 10. – № 21. – P. 42618–42455.
7. Gulshin I. The settling behavior of an activated sludge with simultaneous nitrification and denitrification // Matec Web of Conferences. – 2017. – № 106. – P. 07002.
8. Ivan Zhu Evoqua Water Technologies (United States), United States of America (July 5th 2017). Nitrification and Denitrification, DOI: 10.5772/65170.

9. Ján Derco, Rastislav Kuffa, Barbora Urminská, Jozef Dudáš and Jana Kušnierová (December 28th 2016). Influence of Phosphorus Precipitation on Wastewater Treatment Processes, Operations Research - the Art of Making Good Decisions, Kuodi Jian, IntechOpen, DOI: 10.5772/65492.

10. Juan C. Alzate Marin, Alejandro H. Caravelli and Noemí E. Zaritzky (March 12th 2019). Performance of Anoxic-Oxic Sequencing Batch Reactor for Nitrification and Aerobic Denitrification, Biotechnology and Bioengineering, Eduardo Jacob -Lopes and Leila Queiroz Zepka, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.84775.

11. Laboratory research of zeolit use for treatment of wastewater of different origin / N. Makisha, Yu. Voronov, E. Poupyrev, V. Volshanik // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – V. 10. – № 21. – P. 41919–41922.

12. Michael Aide, Indi Braden and Sven Svenson (December 21st 2016). Edge of Field Technology to Eliminate Nutrient Transport from Croplands: Specific Focus on Denitrification Bioreactors, Soil Contamination - Current Consequences and Further Solutions, Marcelo L. Larramendy and Sonia Soloneski, IntechOpen, DOI: 10.5772/64602.

13. Percolation units for wastewater treatment / N. Makisha, V. Scherbakov, A. Smirnov, E. Sherbina // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – V. 10. – № 24. –P. 444347–44349.

14. Ruzhitskaya O., Yantsen O. Wastewater treatment to remove phosphates and organic pollutions // International Journal of Applied Engineering Research. – 2016. – T. 11. – № 5. – P. 3496–3498.

15. Shweta Nandanwar, Yogesh Yele, Anil Dixit, Dennis Goss-Souza, Ritesh Singh, Arti Shanware and Lalit Kharbikar (April 8th 2020). Effects of Pesticides, Temperature, Light, and Chemical Constituents of Soil on Nitrogen Fixation, Nitrogen Fixation, Everlon Cid Rigobelo and Ademar Pereira Serra, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.86128.

16. Yoshitaka Uchida and Isabell von Rein (November 5th 2018). Mitigation of Nitrous Oxide Emissions during Nitrification and Denitrification Processes in Agricultural Soils Using Enhanced Efficiency Fertilizers, Soil Contamination and Alternatives for Sustainable Development, Dinora Vázquez-Luna and María del Carmen Cuevas-Díaz, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.81548.

17. Zaletova N., Voronov Yu., Makisha N. Conditions of advanced removal of phosphorus at wastewater treatment plants // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – V. 10. – № 21. – P. 42544–42555.

18. Авдеенков П.П. , Чистяков Н.Е. Механизм денитрификации. г. Самара. 2019 – 4 с.

19. Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод. – М.: Изд-во АСВ, 2007. – 248 с. [Электронный ресурс]: <https://search.rsl.ru/ru/record/01003383813> (дата обращения: 30.02.2020)

20. Большаков Н.Ю. Очистка от биогенных элементов на городских очистных сооружениях. – М.: Изд-во СПб Политехнического университета, 2010. – 112 с. [Электронный ресурс]: <https://search.rsl.ru/ru/record/01004878082> (дата обращения: 30.02.2020)

21. Брикова О. И., Душин С. Е. Анализ влияния внешних факторов на процессы биологической очистки в моделях нитрификации и денитрификации. 2018 – 10 с.

22. Бурнашова Е.Н., Семенов С.Ю., Мартынов М.С. Микробиологические методы очистки сточных вод от соединений азота. Достижения науки и техники АПК. г. Томск. 2015 – 4 с.

23. Волков С.А., Макиша Е.В. Формирование списков правил для верификации информационных моделей строительных объектов. Ч. 1 // Инженерный вестник Дона. – 2018. – № 4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5347](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5347) (дата обращения 01.11.2018).

24. Воропаева Н.Ю., Шлёкова И.Ю. Интенсификация процесса денитрификации при биологической очистке сточных вод // Электронный

научно-методический журнал Омского ГАУ. - 2018. -№2 (13) апрель - июнь.  
– 5 с.

25. Гавриленко А. В., Степачёва А. А., Молчанов В. П., Сульман М. Г. Комплексная очистка сточных вод от нитратов. Бюллетень науки и практики. г. Тверь. 2016 – 5 с.

26. Гогина Е.С., Гульшин И.А. Моделирование энергоэффективного процесса биологической очистки сточных вод в циркуляционном окислительном канале // Водоснабжение и санитарная техника. – 2016. – № 9. – С. 42–48.

27. Гогина Е.С., Гульшин И.А. Удаление азота в модели циркуляционного окислительного канала при пониженном содержании органики в сточных водах // Водоснабжение и санитарная техника. – 2017. – № 12. – С. 26–33.

28. Грудяева Е.К. Синтез системы управления технологическим процессом удаления соединений азота из сточных вод. Информационно-управляющие системы. г. Санкт-Петербург. 2015 – 10 с.

29. Гульшин И.А. Характеристика активного ила, осуществляющего процесс очистки хозяйственно-бытовых сточных вод от соединений азота в аэрационных сооружениях циркуляционного типа при низких концентрациях растворенного кислорода. Инженерный вестник Дона. 2019 – 17 с.

30. Джумагулова Н.Т., Гаврилов И. Е., Нгуен Д. Д. Изучение видового состава микроорганизмов, осуществляющих очистку сточных вод. г. Томск. 2019 – 9 с.

31. Евсеева Т.И., Мелехова О.П., Саранульцева Е.И. Биологический контроль окружающей среды. Биоиндикация и биотестирование. 2е изд., доп. – М.: Академия, 2008. – 288 с. [Электронный ресурс]: <https://myzooplanet.ru/monitoring-ekologicheskij/biologicheskij-kontrol-okrujayuschey-sredyi.html> (дата обращения: 30.02.2020)

32. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. – М.: АКВАРОС, 2003. – 507 с.

[Электронный ресурс]: <https://bookree.org/reader?file=1358237> (дата обращения: 30.02.2020)

33. Интенсификация процессов удаления соединений азота из сточных вод на биофильтрах / Е.С. Гогина, О.В. Янцен, О.А. Ружицкая, В. Дабровски, Р. Жилка, Д. Борушко // Вода и экология. – 2016. – № 3. – С. 35–46.

34. Козлов М.Н., Дорофеев А.Г., Асеева В.Г. Микробиологический контроль активного ила биореакторов очистки сточных вод от биогенных элементов. – М.: Изд-во «Наука», 2012. – 80 с. [Электронный ресурс]: <https://search.rsl.ru/ru/record/01006525815> (дата обращения: 30.02.2020)

35. Кольчурина Н.А., Солнцев В.В., Шувалов В.И., Фарберова Е.А. Денитрификация сточной воды. г. Пермь. 2015 – 9 с.

36. Кузнецов Н.Б. Прикладная экобиотехнология. 3е изд., доп. – М.: БИНОМ, 2015. – 629 с. 10. Gogina E.S., Yantsen O.V. Research of biofilter feed properties // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – Т.

37. Рекомендации по проведению гидробиологического контроля на сооружениях биологической очистки с аэротенками. – М.: Пермь, 2004. – 52 с.

38. Справочник Экология. [Сайт] URL: [term/13067/](http://term/13067/) (дата обращения 23.03.2016 г.)

39. Рыбка К. Ю., Щеголькова Н. М. Механизмы очистки сточных вод от биогенных элементов (азота и фосфора) в фито-очистных системах. Экосистемы: экология и динамика. г. Москва. 2018 – 28 с.

40. Сигалов Ю. М., Дорожкин А. В., Дорожкина Е. Е., Жаббаров И. Р. Механизм оценки эффективности аутсорсинга [Текст] // Журнал Власть и экономика: Управленческое консультирование, 2017 - № 8 – С. 36-42.

41. Соловьева Е. А. Технология очистки сточных вод и обработки осадков при глубоком удалении азота и фосфора из сточных вод. Известия Петербургского университета путей сообщения. 2016 – 7 с.

42. Штонда Ю.И., Громова А. О., Дроздова А. С. Исследования процессов биологической очистки сточных вод на существующих локальных

канализационных очистных сооружениях. Строительство и техногенная безопасность. г. Симферополь. 2019 – 5 с.

43. Макрушин А. В. Биологический анализ качества вод. Л., 1974. 60 с.

44. Загорская Е.П. Биоценоз активного ила в процессах нитриденитрификации как индикатор качества очистки сточных вод. 2019

45. Токовой, О. К. Экология для инженеров, Учебное пособие. Челябинск, изд. ЮУрГУ, 2015 - 230 с.

46. Барабаш Н. В. Биохимические методы очистки сточных вод, Учебное пособие, Ставрополь, СКФУ, 2015 - 98 с

47. Харькина О.В. Эффективная эксплуатация и расчет сооружений биологической очистки сточных вод / Волгоград: изд-во «Панорама», 2015. – 433 с.