

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)

18.04.01 «Химическая технология»  
\_\_\_\_\_  
(код и наименование направления подготовки)

Рационально использование природных и сырьевых ресурсов в химической технологии и  
нефтехимии  
\_\_\_\_\_  
(направленность (профиль))

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему: Математическое моделирование биологической очистки сточных вод на примере  
ПАО «Тольяттиазот»  
\_\_\_\_\_

Студент

О.В. Назарова  
\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

Научный  
руководитель

к.п.н., доцент М.В. Кравцова  
\_\_\_\_\_  
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Анализ воздействия загрязняющих веществ на биомассу в процессе очистки стоков.....	8
1.1 Литературный обзор в области использования биомассы для очистки сточных вод на очистных сооружениях .....	8
1.1.1 Микрофлора активного ила .....	9
1.1.2 Биохимические процессы .....	13
Глава 2 Анализ работы очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» .....	23
2.1 Основные технологические процессы и узлы очистных сооружений.....	23
2.1.1 Сооружения биологической очистки.....	25
2.1.2 Сооружения обеззараживания загрязненных (недостаточно очищенных) стоков.....	27
Глава 3 Экспериментальная часть исследования: проведение количественного химического анализа проб сточных вод.....	33
3.1 Анализ загрязняющих веществ в стоках очистных сооружения производственного объекта .....	34
3.1.1 Определение в пробах сточных вод массовой концентрации ионов аммония .....	38
3.1.2 Определение в пробах сточных вод массовой концентрации нитритов.....	39
3.1.3 Определение в пробах сточных вод массовой концентрации нитратов .....	39

3.1.4	Определение в пробах сточных вод массовой концентрации железа.....	41
3.1.5	Определение в пробах сточных вод массовой концентрации хлоридов.....	42
3.1.6	Определение содержания взвешенных веществ и общего содержания примесей.....	43
3.1.7	Определение содержания сульфатов.....	44
3.1.8	Определение содержания алюминия.....	46
Глава 4	Предложение возможности использования методов математического моделирования для прогнозирования качества очистки сточных вод на биологических очистных сооружениях.....	48
4.1	Предложение применения математической модели.....	57
	Список используемых источников.....	71
	Приложение А.....	78

## **Введение**

Одним из наиболее значимых антропогенных влияний на окружающую среду является увеличение производственных мощностей промышленных предприятий, в том числе химической промышленности. Промышленные источники загрязнения оказывают комплексное воздействие на компоненты природной среды, в том числе на гидросферу, что является причиной поиска более совершенного научно-технического решения существующих проблем. В частности, качество сбрасываемых сточных вод промышленных предприятий представляет острую научно-техническую проблему современности.

Так как вода является ценнейшим ресурсом для жизнедеятельности человека и производственной деятельности предприятий, непосредственное участие в охране водных ресурсов принимает существующее природоохранное и санитарное законодательство, которое является неотъемлемой частью таких процедур как нормирование и контроль качества сбросов сточных вод после очистки.

Естественные процессы самоочищения и самовосстановления природных водоемов справляются с привнесенными загрязнителями лишь на треть. Поэтому существует острая необходимость более детального и тщательного решения вопроса совершенствования очистных сооружений промышленных предприятий. Существует необходимость комплексного подхода к получению допустимых показателей качества очистки сточных вод промышленных предприятий, что указывает на актуальность выбранной темы.

### **Актуальность темы исследования:**

1. Увеличивающаяся нагрузка на очистные сооружения ПАО «Тольяттиазот» загрязненными стоками.
2. Существуют сложности в регулировании качества стоков перед поступлением на биологическую очистку очистных сооружений.

3. Возрастающая комплексная эксплуатация очистных сооружений, включающая обезвреживание промышленных стоков и стоков от населения.

**Проблемы исследования:** возрастает нагрузка на очистные сооружения ПАО «Тольяттиазот» и отсутствует возможность регулирования стоков перед их поступлением на биологическую очистку, что способствует недостаточно качественной очистке стоков и, как следствие, увеличение нагрузки на воды Саратовского водохранилища.

**Объект исследования:** процесс моделирования биологической очистки сточных вод на очистных сооружениях ПАО «Тольяттиазот».

**Предмет исследования:** регулирование качество стоков перед поступлением на биологическую очистку очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот».

**Цель исследования:** повышение качества очистки стоков на очистных сооружениях промышленного предприятия при использовании методов математического моделирования биологической очистки для возможности регулирования стоков.

**Гипотеза исследования** состоит в предположении возможности использования методов математического моделирования для прогнозирования качества очистки сточных вод на биологических очистных сооружениях ПАО «Тольяттиазот».

**Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:**

1. Провести анализ условий эффективной работы биологических очистных сооружений на примере очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот».

2. Провести анализ биохимических процессов и существующих методов моделирования биологической очистки стоков.

3. Произвести количественный химический анализ проб сточных вод, поступающих на очистку и прошедших биологическую очистку.

4. Представить математическую модель биологической очистки стоков, поступающих очистные сооружения.

**Теоретико-методологическую основу исследования составили** научные труды отечественных и зарубежных ученых Б.О. Ботука, В.А. Вавилина, В.В. Варварова, Ю.В. Воронова, Ц.И. Роговской, О.В. Хорькиной, М. Хенце.

**Методы исследований, применяемые в работе:** аналитический, экспериментальный, математический и программный методы обработки данных.

**Опытно – экспериментальная часть исследований** проводилась на базе аккредитованной лаборатории Филиала ФБУЗ «Центра гигиены и эпидемиологии в Самарской области в г. Тольятти» и лаборатории ПАО «Тольяттиазот».

**Научная новизна исследования** состоит в применении методов математического моделирования в процессах регулирования качества стоков на этапе биологической очистки.

**Теоретическая значимость исследования** заключается в проведении детального анализа процессов очистки сточных вод на биологических сооружениях на основе математической модели, выявлении факторов обеспечивающих удовлетворительную работу очистных, в том числе воздействие приоритетных загрязняющих веществ на жизнедеятельность микроорганизмов, участвующих в процессе очистки стоков. Применение методов математического моделирования для возможности регулирования процессов очистки стоков.

**Практическая значимость исследования** заключается в предложении использования методов математического моделирования для прогнозирования качества очистки стоков на биологических очистных сооружениях, с учетом полученных результатов экспериментальных исследований проб сточных вод и объемов поступающих на очистку стоков.

**Достоверность и обоснованность результатов исследования** обеспечивались точным соблюдением методик при проведении экспериментальных исследований и применении полученных данных в построении математической модели.

**Личное участие автора в организации и проведении исследований** состоит в поиске и анализе литературных источников, подготовке и проведении экспериментальных исследований количественного химического анализа проб сточных вод, отобранных до и после биологической очистки.

Предложение использования выбранного метода математического моделирования для возможности регулирования качества стоков, поступающих на очистные сооружения.

**Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования, результаты представлены в виде публикации статьи** на тему: «Математическое моделирование как возможность прогнозирования качества очистки стоков предприятий химической промышленности», в международном научно-практическом журнале «Форум молодых ученых» № 5 (45) 2020 г. Журнал размещен на сайте научной электронной библиотеки [elibrary.ru](http://elibrary.ru).

**На защиту выносятся:** предложение возможности использования методов математического моделирования для прогнозирования качества очистки стоков на биологических очистных сооружениях.

**Структура магистерской диссертации** обусловлена логичным и последовательным изложением результатов решения поставленных задач исследований. В структуру диссертации входят: четыре главы, заключение, список использованных источников, включающий 46 наименований, приложение. Общий объем работы составляет: 84 страниц машинописного текста, в том числе приложение на 7 страницах; 14 рисунков и 6 таблиц.

## **Глава 1 Анализ воздействия загрязняющих веществ на биомассу в процессе очистки стоков**

### **1.1 Литературный обзор в области использования биомассы для очистки сточных вод на очистных сооружениях**

Сточные воды представляют собой воду, загрязненную большим количеством посторонних веществ органического и минерального происхождения и населенную огромным количеством микроорганизмов. Состав сточных вод разнообразен. Обычно разделяют хозяйственно-фекальные (бытовые) и промышленные стоки.

Состав бытовых сточных вод, как показывают многолетние исследования, более или менее однороден и представлен в основном взвешенными веществами, азотом аммонийным, фосфатами, калием, патогенной микрофлорой и др.

Сточные воды промышленных предприятий специфичны и имеют различный состав, в зависимости от специфики производства и используемого сырья в производственных процессах.

По загрязненности выделяют три группы:

- загрязненные преимущественно минеральными примесями (в том числе стоки от предприятий по производству минеральных удобрений);
- загрязненные преимущественно органическими примесями (в том числе хозяйственно-бытовые, от предприятий химической промышленности и др.);
- загрязненные минеральными и органическими примесями.

По общему содержанию загрязняющих веществ стоки условно делят на слабо концентрированные (до 500 мг/л), средней концентрации (от 500 до 5000 мг/л), концентрированные (от 5000 до 30000 мг/л) и высококонцентрированные (более 30000 мг/л). Деление на вышеуказанные



группы условное, так как «границы» диапазона деления на группы может варьироваться в зависимости от поставленных целей исследования [36].

«Методы работы биологических очистных сооружений, в зависимости от того, как расположена в них биомасса, делят на три группы: в первой группе активная биомасса закреплена на подвижном материале, а сточная вода тонким слоем скользит по материалу загрузки (биофильтры); во второй группе – активная биомасса находится в воде во взвешенном состоянии (аэротенки, циркуляционные окислительные каналы, окситенки); в третьей группе – сочетаются оба варианта (погружные биофильтры, биотенки, аэротенки с заполнителями)» [36].

«Биологические очистные сооружения с использованием аэротенков, были описаны в 1949 году профессором, доктором технических наук Б.О. Ботуком: к предварительно осветленной сточной воде прибавляли культуры специфических микроорганизмов (активный ил), смесь интенсивно аэрировали в течении определенного промежутка времени, после чего (в очищенном состоянии) сбрасывали в водный объект. Также было отмечено, что на состав биоценоза активного ила значительное влияние оказывает состав сточной воды, способы обработки и другие параметры» [1].

Деятельность химической промышленности влечет изменение состава сточных вод и изменение состава биоценоза активного ила. Имеется необходимость увеличения степени очистки стоков в связи с недопустимостью сброса в водоемы неочищенных стоков. Для регулирования процессов очистки стоков необходимо иметь описание состава и физиологические особенности и других сведений об условиях комфортной жизнедеятельности биоценоза очистных сооружений [30].

### **1.1.1 Микрофлора активного ила**

Микроорганизмы в активном иле – это в основном бактерии, которые осуществляют обезвреживание органических и не органических загрязняющих веществ биохимическим способом. Их численность в иле достигает  $1-10 \cdot 10^{12}$  на 1 г сухого беззольного вещества, доля живых при

этом около 80 % от этого количества [45, 37].

Кроме бактерий в составе активного ила встречаются инфузории, амёбы, жгутиконосцы, колероватки, нематоды черви – это одно- и многоклеточные эукариотические организмы. К примеру численность инфузорий в активном иле может достигать 9 % сухого беззольного вещества активного ила, что составляет  $10^4$  на 1 мл иловой смеси [40].

В типовом составе активного ила очистных сооружений наряду с бактериями и простейшими также содержатся грибы, дрожжи и вирусы [9].

Биоценоз активного ила – сложная и разнообразная система взаимодействия микроорганизмов. Многие виды микроорганизмов, входящие в состав активного ила, по настоящее время не исследованы, в связи с тем, что их сложно культивировать в искусственных условиях, а выделить их из общей биомассы общепринятыми методами сложно. Такие виды организмов называются «некультивируемые». Несовершенство изученности состава ила и выделение из среды обитания отдельных специфических видов объясняется недостаточным знанием естественных условий обитания и продолжительности жизненного цикла культур. Принято считать, что на сегодняшний день культивировать удастся только около 0,1 % из всего многообразия микроорганизмов [46].

Процентное соотношение бактериального состава промышленных очистных сооружений представлено на рисунке 1: Bacteroidetes 18 % (в том числе: НК Bacteroidetes – 1 %; НК р. Saprospiraceae – 17 %); Alphaproteobacteria – 7 %; Betaproteobacteria – 39 % (в том числе: НК Betaproteobacteria – 5 %; НК Rhodococcus-подобные (ФАО) – 9 %; Thauera-подобные бактерии – 1 %; Azoarcus-подобные бактерии – 4 %; Aquaspirillum-подобные бактерии – 17 %; НК Nitrosomonas-подобные окисляющие аммоний бактерии – 3 %); НК Gammaproteobacteria – 9 % (в том числе: НК Gammaproteobacteria – 4 %; НК GAO – 5 %); Deltaproteobacteria – 2 %; Chloroflexi – 8 %; НК нитрит-окисляющие р. Nitrospira – 4 %; НК Actinobacteria-подобные (ФАО) – 13 %.

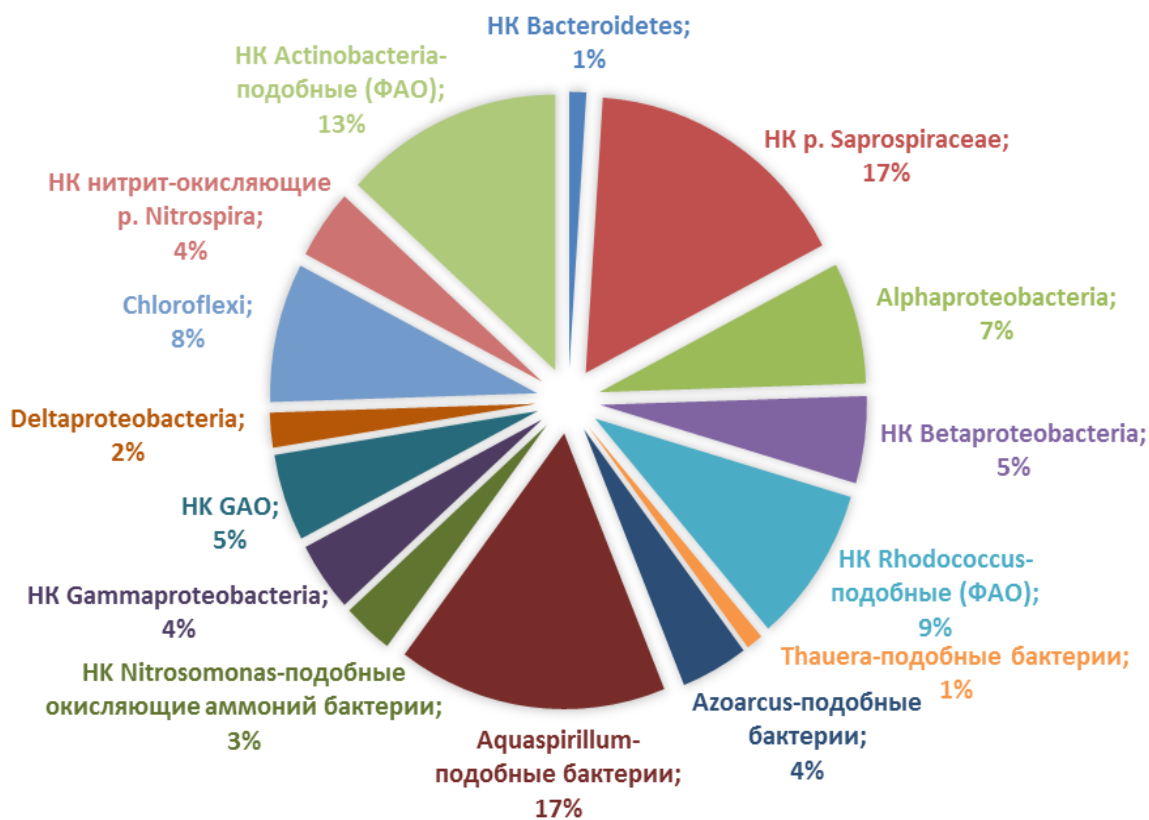


Рисунок 1 – Состав популяции бактерий биологических очистных сооружений. Процентный состав отдельных групп указан относительно всей группы популяции бактерий. НК – некультивируемые бактерии [44]

Систематика классификации групп бактерий предлагает два подхода: филогенетический (естественный, т.е. когда в системе «живут» родственные группы бактерий) и фенотипический (искусственный, чтобы была возможность быстрее установить принадлежность микроорганизма к определенной группе) [10].

Некоторые представители основной группы грамотрицательных бактерий представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Грамотрицательные бактерии филогенетической группы Protobacteria (протобактерии) [11]

Основные группы бактерий (фенотипические)	Максимально распространённые роды бактерий
Ферментирующие палочки и вибрионы	Энтеробактерии, Aeromonas, Photobacterium, Zymomonas, Vibrio.
Палочки и кокки с аэробным дыханием	Pseudomonas, Rhizobium, Zoogloea, Azotobacter, Beijerinckia, Acetobacter, Azomonas, Bradyrhizobium, Agrobacterium, Acinetobacter, Gluconobacter, Neisseria, Legionella, Rickettsia.
Нитрификаторы	Nitrosomonas, Nitrospira, Nitrosococcus, Nitrobacter, Nitrococcus.
Восстановители сульфата и серы	Desulfovibrio, Desulfosarcina, Desulfococcus, Desulfomonas.
Окислители серы и железа	Thiobacillus, Thiomicrospira, Thermothrix, Beggiatoa, Thiothrix, Gallionella.
Окислители водорода	Alcaligenes, Ancylobacter, Rhizobium, Paracoccus, Pseudomonas, Spirillum.
Фотосинтезирующие бактерии	Серные: Chromatium, Thiospirillum, Thiocapsa; несерные: Rhodobacter, Rhodopseudomonas, Rhodospirillum, Rhodocyclus.

«В бактериальный состав активного ила практически любой технологической схемы очистки входят энтеробактерии и вибрионы, типичные аэробные окислители органического вещества, такие как псевдоманады, флокообразующие бактерии Zoogloea, а также филаментные бактерии Sphaerotilus, развитие которых рассматривается как одна из причин вспухания активного ила, Rhodococcus-подобные бактерии Candidates, осуществляющие основную функцию удаления фосфора. Также в состав входят: бактерии рода Nitrosomonas, которые окисляют аммонийный азот. Другая распространенная группа бактерий – Alphaproteobacteria (нитрификаторы)» [37]. «В активном иле сооружений по очистке промстоков

содержащих высокие концентрации аммонийного азота и белковых соединений, присутствуют в большом количестве бактерии рода *Nitospira*, которые вместе с бактериями рода *Nitrosomonas* осуществляют первую стадию нитрификации окисления аммония до нитрита» [37].

«В значительном количестве присутствуют представители *Actinobacteria*, в группу которых входят бактерии «пенообразователи» рода *Nocardia*. В современных системах биологической очистки благоприятно развиваются нитчатые бактерии группы «*Chloroflexi*», которые можно обнаружить в активных илах промышленных сооружений, удаляющих биогенные элементы с применением различных технологий» [37].

### 1.1.2 Биохимические процессы

Процесс биологической очистки сточных вод основывается на ферментативных процессах (таблица 2), осуществляемых микроорганизмами, входящих в состав биоценоза активного ила [10].

Таблица 2 – Наиболее распространённые способы метаболизма микроорганизмов, участвующих в процессах очистки сточных вод

Микроорганизмы	Процесс трансформации соединений, протекающий при биологической очистке.
Нитрифицирующие бактерии родов <i>Nitrobacter</i> (развиваются в биоценозе активного ила при аэробном возрасте ила не менее 7 суток)	Нитрификация: Первая фаза: $\text{NH}_4^+ + 1 \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ Вторая фаза: $\text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$
Серобактерии рода <i>Thobacillus</i>	Окисление сероводорода и других неорганических соединений серы
Железобактерии рода <i>Thobacillus</i>	Окисление $\text{Fe}^{2+}$ : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
Метанообразующие бактерии	Образование метана: $4 \text{H}_2 + 2 \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Сульфатовосстанавливающие бактерии	Образование сероводорода: Рост на водороде в присутствии ацетата и углекислоты. Окисление водорода: $4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{OH}^-$
Бактерии группы планктомицетов ( <i>Planctomycetes</i> )	Процесс аноксидного (бескислородного) окисления аммония нитритом с образованием молекулярного азота: $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$

Продолжение таблицы 2

Микроорганизмы	Процесс трансформации соединений, протекающий при биологической очистке.
Большая часть бактерий, входящих в состав активного ила	Процесс окисления органики: $C_xH_yO_z + n(x + 0.25y - 0.5z) \rightarrow xCO_2 + 0.5yH_2O + \Delta W$
Метанообразующие бактерии	Образование метана: $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
В основном представители рода <i>Bacillus</i> , <i>Pseudomonas</i> ; входят в состав биоценоза активного ила	Денитрификация: $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$ В том числе денитрификация, сопряженная с аккумуляцией фосфатов в клетке.
Сульфатвосстанавливающие бактерии	Неполное окисление органических соединений с образованием ацетата: $2CH_3CHOHCOO^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2CH_3COO^- + 2HCO_3^- + H_2S$  Полное окисление органики: $2CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2CH_3COO^- + 2HCO_3^- + HS^-$

«Биологическая очистка стоков на биологических сооружениях – это технологический процесс, основанный на способности живых микроорганизмов разлагать компоненты загрязнителей» [34].

В аэротенках, микроорганизмы, которые участвуют в биоочистке стоков, прибывают во взвешенном состоянии в виде флоков (рисунок 2) – зоогельных скоплений микроорганизмов, простейших, коловраток, червей, дрожжей и водных грибов. Активный ил – это ил, содержащий микроорганизмы, которые собирают и разрушают загрязняющие вещества в стоках [34].

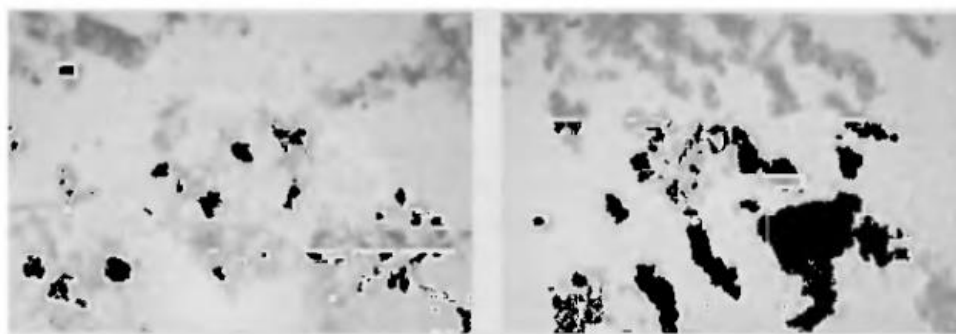


Рисунок 2 – Флоки (хлопки) активного ила

«Для значительно большей части микрофлоры активного ила, развивающихся в аэротенках, характерно образование своеобразных агломератов (флоков), благодаря которым клетки бактерий могут удаляться из очищенной воды на стадии отстаивания и только незначительная часть микроорганизмов находятся в состоянии свободного перемещения в воде» [34].

При процессе биоочистки от органических соединений в аэробных условиях (в присутствии растворенного кислорода) – происходит активное взаимодействие микроорганизмов активного ила и поступающих углеродсодержащих соединений [34].

Городские стоки, которые поступают на очистные, содержат сотни органических соединений и определить наличие каждого вещества отдельно весьма затруднительно. В связи с этим для количественной суммарной оценки наличия органических соединений определяется такой параметр как ХПК (химического потребление кислорода). ХПК – это химическая окисляемость массы органических соединений стоков. ХПК характеризует общее количество окисляемых органических соединений, как биолразлагаемых, так и не разлагаемых. Для определения ХПК используют химический окислитель. В зависимости от применяемого в этом процессе окислителя различают перманганатную окисляемость, бихроматную, иодатную и цериевую окисляемость. Для сточных вод, как правило, определяют бихроматную окисляемость [34].

Количество растворенного кислорода, потребляемого за установленное время и в определенных условиях, при биохимическом окислении содержащихся в воде органических веществ – это показатель БПК (биологическое потребление кислорода). БПК – количественная характеристика биологически разлагаемых веществ, кислородный эквивалент биологически окисляемых органических веществ, окислительным агентом являются аэробные бактерии [34].

Показатель БПК<sub>5</sub> – при работе очистных применяется в ходе оперативного контроля (потребление кислорода микроорганизмами за 5 суток). Однако ни все содержащиеся в пробе вещества способны окислиться за 5 суток, поэтому для определения качества воды с максимально окисленными составляющими ориентируются на показатели по БПК<sub>полн</sub> (БПК полное). По БПК<sub>полн</sub> – определяют количество потребления кислорода через 5, 15, 20, 25 суток и т.д. Как только показатели потребленного кислорода перестают изменяться – этот период времени и есть БПК<sub>полн</sub>.

«Суммарное количество органических соединений, как окисляемых (химически и биологически), так и неокисляемых, содержащихся в сточных водах, характеризуется параметром «общий органический углерод» (Total Organic Carbon) [34].

На рисунке 3 представлен классификатор органических соединений, входящих в состав сточных вод, по их способности к биологическому окислению [34].



Рисунок 3 – Классификация органических веществ, содержащихся в сточных водах по их способности к биоокислению



Взаимодействие микроорганизмов активного ила и органических соединений из аэротенков основано на ферментативных механизмах. Микроорганизмы вырабатывают специфические пищеварительные ферменты, которые в свою очередь, действуя избирательно, являются катализаторами биохимического окисления [34].

Наиболее эффективное качество очистки стоков (например, по показателям прозрачности, ХПК, БПК<sub>полн</sub>) обеспечивается в условиях жизненного цикла активного ила, которые составляют 7 – 10 суток. Но, в свою очередь такие процессы как нитрификация и изменение состава сложноокисляемых соединений (к примеру, фенолов и анилина) происходит эффективнее при возрасте ила от 15 до 20 суток [3].

«Параметр окислительной мощности характеризует окисляемые органические соединения, удаляемые в единицу времени в единице объема аэротенка. Значение этого параметра показывает уровень удельной нагрузки на активный ил, скорости удаления загрязняющих веществ» [3].

Для аэробных бактерий, находящихся внутри хлопка ила, значимым фактором является недостаток кислорода. Минимальный порог концентрации растворенного кислорода, обеспечивающий рабочий режим жизнедеятельности бактерий, участвующих в процессах окисления органических соединений, составляет 0,6 мг/л. Для обеспечения указанного кислородного режима для бактерий, находящихся внутри хлопка активного ила, концентрация растворенного кислорода в иловой смеси аэротенка должна составлять минимум 1,0...1,3 мг/л (необходимо для процессов аэробного окисления органических соединений) [34].

Если концентрация растворенного кислорода в иловой смеси аэротенка ниже 1,0...1,3 мг/л, то внутри хлопка создаются анаэробные условия, которые отрицательно сказываются на эффективности биохимических процессов окисления органики [34].

Во вторичных отстойниках бактерии, входящие в состав активного ила, находятся в условиях отсутствия кислорода и питания в течении 2 – 3 ч, то

есть в условиях кислородного и питательного голодания. Затем эти микроорганизмы поступают в аэротенк с потоком возвратного активного ила, где смешиваются с поступающей на биологическую очистку сточной водой. В начальный момент контакта возвратного активного ила и сточной воды в аэротенках бактерии получают «шоковую нагрузку» по питательным веществам и попадают в иной, по сравнению со вторичными отстойниками, кислородный режим [34].

Для адаптации к новым условиям микроорганизмам необходим определенный временной промежуток. Фаза приспособления микроорганизмов к новым условиям называется лаг-фаза (рисунок 4) развития бактерий. Скорость роста микроорганизмов в течении этой фазы близка к нулю. В клетках бактерий в этот период идут восстановительные процессы, связанные с приспособлением их к конкретным условиям жизнедеятельности. Во время лаг-фазы деления клеток не происходит, отмечаются лишь процессы, которые подготавливают клетку к размножению. Лаг-фаза переходит в начальную фазу размножения, когда клетки начинают делиться с постоянно возрастающей скоростью [34].



Рисунок 4 – Распределение скоростей роста бактерий по фазам жизнедеятельности

После адаптации к новым условиям скорость роста бактерий начинает резко увеличиваться, достигая своего максимума к началу следующей фазы – фаза экспоненциального роста [34]. В период времени этой фазы скорость роста микроорганизмов ( $M_H$ , мг/л сут.) пропорциональна текущей концентрации микроорганизмов ( $X_{H,i}$ ), последняя в свою очередь является экспоненциальной зависимостью от времени протекания процесса ( $t$ ) [34]:

$$M_H = \frac{dX_H}{dt} = k_H X_{H,i} , \quad (1)$$

где  $X_{H,i}$  – концентрация микроорганизмов на текущий момент, мг/л;

$k_H$  – концентрация скорости роста микроорганизмов в экспоненциальной фазе, 1/сут [34].

Отсюда удельная скорость роста микроорганизмов ( $\mu_H$ , 1/сут) будет иметь вид [34]:

$$\mu_H = \frac{M_H}{X_{H,i}} = k_H , \quad (2)$$

Текущая концентрация микроорганизмов в течении экспоненциальной фазы описывается зависимостью, получившейся при решении уравнения (1) [34]:

$$X_{H,i} = X_{H,0} e^{k_H t} . \quad (3)$$

Периоду фазы экспоненциального роста соответствует избыток питательных веществ, соответственно продукты обмена веществ не препятствуют развитию микроорганизмов. Следовательно, этой фазе соответствует постоянная максимальная скорость деления клеток и скорость роста микроорганизмов, которые обладают высокой биохимической активностью. Но для разных видов бактерий существует значительное

варьирование величин: например, некоторые микроорганизмы при температуре 37 °С делятся около 20 минут, а другие – порядка 5 – 10 часов [34].

По окончании экспоненциальной фазы количество питательных веществ уменьшается, что является лимитирующим фактором роста бактерий. Другими словами, рост бактерий замедляется, а через некоторое время и вовсе прекращается. Наступает стационарная фаза, переход к которой осуществляется постепенно, где имеет место равновесие между количеством приросших и отмерших клеток (4), когда общее число клеток биомассы не меняется (5) [34]:

$$k_H X_{H,i} = b_H X_{H,i} , \quad (4)$$

$$\frac{dX}{dt} = 0. \quad (5)$$

В период постепенного перехода экспоненциальной фазы в стационарную в микроорганизмах или в среде зачастую накапливаются продукты вторичного метаболизма, которые влияют на скорость отмирания клеток [34].

При исчерпании питательного субстрата происходит апоптоз – это когда «голодающая» часть популяции микроорганизмов делится на две части. Далее одна часть отмирает (подвергается автолизу), а другая – использует продукты распада первой как питательный субстрат и живут, размножаются [34].

Когда число отмирающих клеток превышает количество приросших, стационарная фаза переходит в фазу отмирания (6), с отрицательной скоростью прироста биомассы (7) [34]:

$$k_H X_{H,i} < b_H X_{H,i} , \quad (6)$$

$$M_H \frac{dX_H}{dt} = k_H X_{H,i} - b_H X_{H,i} < 0 \quad (7)$$

### **Выводы по 1 главе**

Проведенный анализ литературных источников в области использования биомассы для очистки сточных вод позволяет сделать следующие выводы:

1. В процессе биологической очистки стоков принимают участие разнообразные группы микроорганизмов. Типовой морфологический состав биоценоза очистных сооружений многообразен и представлен в основном бактериями, а также простейшими, грибами и дрожжами.

2. Процесс очистки стоков обусловлен биохимическими и физико-химическими взаимодействиями между биомассой очистных сооружений и поступающих со сточными водами загрязняющими веществами. Наиболее распространенные способы метаболизма микроорганизмов, участвующих в процессе очистки стоков, осуществляют трансформацию соединений и происходят ферментативные процессы такие как: нитрификации, денитрификации, окисления сероводорода и других неорганических соединений серы, окисления железа, образования сероводорода, окисление органики и др.

Также, наряду с одно- и многоклеточными микроорганизмами в биологических системах существуют неклеточные формы, имеющие простую организацию – вирусы (бактериофаги, фаги), которые паразитируют на микроорганизмах и как следствие могут влиять на жизненный цикл последних. Считается, что в настоящее время в искусственных условиях удается культивировать только порядка 0,1 % всего разнообразия бактерий (отсутствуют методологические возможности культивирования большинства бактерий, входящих в состав биоценоза очистных) и как следствие недостаточно изучены механизмы возможного негативного влияния вирусов на жизнедеятельность микроорганизмов, участвующих в биологической очистке стоков.

3. Сложные по своему составу многокомпонентные стоки подлежат суммарной оценке по наличию органических соединений. В этом случае показатель ХПК характеризует общее количество окисляемых органических соединений, как биоразлагаемых, так и не разлагаемых.

4. Временные параметры протекания эффективной очистки стоков варьируют в диапазоне от 7 – 10 суток (например, по показателям прозрачности) до 15 – 20 суток (нитрификация, окисление фенолов и др.).

Процессы жизнедеятельности бактерий можно продемонстрировать на логарифмической кривой поэтапно: лаг фаза (скорость роста бактерий близка к нулю), экспоненциальная фаза (резкое увеличение скорости роста популяции), стационарная фаза (условия равновесия между показателями прироста и отмирания клеток, уменьшение питательных веществ необходимых для жизнедеятельности) и фаза отмирания.

5. На скорость роста микроорганизмов можно влиять варьированием различных технологических параметров, тем самым управлять скоростью очистки сточных вод.

## **Глава 2 Анализ работы очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот»**

Рассмотрим схему работы очистных сооружений на примере промышленного объекта ПАО «Тольяттиазот». Цех очистных сооружений является составной частью комплексного завода. Год ввода в эксплуатацию первой очереди очистных сооружений – 1978 г. Мощность производства: Проектная производительность очистных сооружений – 104 000 м<sup>3</sup>/сутки [33].

На биологическую очистку поступают сточные воды: с промышленной площадки ПАО «Тольяттиазот», содержащие минеральные, хозяйственно-бытовые, органические загрязнения; сточные воды п. Поволжской; сточные воды Комсомольского района г.о. Тольятти.

Необходимо отметить, что существующая система работы комплекса очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» тесно взаимосвязана с объемом поступающих производственных стоков с промплощадки завода, так как поступающие на очистку стоки из городских систем требуют разбавления и предварительной подготовки перед тем как попасть в систему биологической очистки [33].

### **2.1 Основные технологические процессы и узлы очистных сооружений**

На производственной площадке завода предусмотрено разделение канализации: для промстоков с органическими загрязнениями; промстоков с минеральными загрязнениями; промышленно-ливневых стоков; хозяйственно-бытовых сточных вод [33].

Стоки с промплощадки завода следуют на узел контроля и подготовки сточных вод, а потом на объединенную насосную станцию. Дождевые стоки с промплощадки завода поступают в ливневую емкость, а потом в приемный

резервуар объединенной насосной станции. Хозяйственно – бытовые сточные воды с площадки завода по коллектору самотеком поступают на решетки-дробилки для очистки от грубых примесей (есть рабочая и резервная). В приемном резервуаре сточные воды с хозяйственно-бытовыми загрязнениями смешиваются со стоками с органическими загрязнениями. Хозфекальные стоки поселка Поволжский поступают на решетки-дробилки. Пройдя очистку от грубых примесей вместе с хозфекальным стоком завода поступают в приемный резервуар [33].

«Сооружения механической очистки предназначены для освобождения сточных вод от взвешенных веществ, в том числе от примесей песка. В комплекс сооружений входят: приемная камера; круглые решетки-дробилки; аэрируемые песколовки; бункера для обезвоживания песка; первичные радиальные отстойники; насосная станция» [33].

Сточные воды с промышленной площадки завода из приемных камер и хозяйственно-бытовые сточные воды из Комсомольского района поступают через камеру расходомеров в приемную камеру очистных сооружений.

«Из приемной камеры смешанный сток самотеком поступает на круглые решетки-дробилки. Очищенные от грубых примесей на решетках-дробилках сточные воды направляются в аэрируемые песколовки для удаления песка» [33].

Сточные воды из песколовок через распределительные камеры поступают в первичные радиальные отстойники, представляющие собой круглые железобетонные резервуары диаметром 30 м. Они предназначены для удаления из сточных вод взвешенных веществ, способных осаждаться под действием силы тяжести или всплывать.

Нефтепродукты и другие «жирные вещества», собирающиеся с поверхности первичных отстойников специальным скребком и сбрасываются в жиросборник (специальный бункер), из которого самотеком попадает в жиросборные колодцы [33].



В первичных отстойниках осаждаются лишь «грубая» часть взвешенных веществ, находящихся в сточных водах, тем самым сток осветляется. Далее осветленный сток, собираемый в периферийных лотках отстойника, после механической очистки направляется на биологическую очистку на аэротенки-смесители [33].

### **2.1.1 Сооружения биологической очистки**

Сооружения биологической очистки предназначены для окисления в сточных водах суспензированных, коллоидальных и растворенных органических веществ [33].

В состав сооружений входят: аэротенки-смесители; вторичные радиальные отстойники; лотки и трубопроводы с запорной арматурой [33].

«Необходимые для жизнедеятельности микроорганизмов азот, фосфор, калий, сера, железо и другие микроэлементы они получают из различных соединений, содержащихся в сточных водах. В процессе питания микроорганизмы получают материалы для построения своего тела (микробиогенные вещества), вследствие чего происходит рост массы бактерий. Микробиогенных веществ может накапливаться в биомассе значительное количество: например, в сухой массе ила может содержаться до 6 – 8 % азота и 2 % фосфора» [5, 33].

В работе аэротенков большое значение имеет кислородный режим. Для населяющих биоценоз ила микроаэрофилов, критической является концентрация растворенного кислорода равная  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ . Значение растворенного кислорода  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  – принято считать удовлетворительным. Для сохранения жизнеспособности ила недопустимо явление «слеживания» ила, которое негативно влияет на продолжительность жизненного цикла микроорганизмов. Следовательно, кроме наличия достаточного количества растворенного кислорода в иловой смеси, необходимо обеспечивать перемешивание иловых масс. Однако увеличению растворенного кислорода до пороговой меры (сверх максимальных концентраций) – степень активности микроорганизмов не возрастает и не гарантируется увеличение

качества очистки [33]. Бактерии, в процессе дыхания используют кислород, содержащийся в воздухе. Он расходуется на осуществление таких процессов как окисление и минерализация органических веществ.

«Важнейшей технической характеристикой аэротенка является то, какое количество кислорода в растворенном состоянии вводится в единицу объема аэротенка в единицу времени в результате непрерывной аэрации среды, протекающей через аэротенк. В общей биотехнологии этот параметр принято называть коэффициентом сорбции кислорода и выражать его в  $\text{кгO}_2/\text{м}^3 \cdot \text{час}$ » [6].

Химические реакции, протекающие в живой клетке, ускоряются при помощи особых катализаторов-ферментов. При неблагоприятных условиях среды ферменты теряют свою активность. Диапазон температуры  $16 - 23^\circ\text{C}$  является оптимальным для нормального протекания процесса биоочистки. Следует обратить внимание на то, что при  $40 - 60^\circ\text{C}$  происходит снижение деятельности ферментов, а полное прекращение происходит при  $60^\circ\text{C}$ .

Значительное влияние также оказывает реакция среды. В зависимости от pH стоки подразделяются на сильнокислые, кислые, слабокислые, нейтральные, слабощелочные, щелочные и сильнощелочные: pH сильнокислых жидкостей не превышает 3; кислых – находится в диапазоне 3 – 5; слабокислые имеют pH 5 – 6,5; нейтральные – 6,5 – 7,5; слабощелочные характеризуются параметрами выше: 7,5 – 8,5; у щелочных pH = 8,5 – 9,5; сильнощелочные – это стоки с величиной pH больше 9,5.

Изменение активной реакции среды в ту или иную сторону от 6,5 до 8,5 недопустимо при приеме сточных вод в системы городской канализации [2].

Для стабильной работы процесса биологической очистки необходима нейтральная реакция среды 6,5 – 7,8. Допустимый уровень pH, оказывает положительное воздействие на образование флоккул активного ила и как следствие на отделение ила во вторичном отстойнике. Распад хлопьев ила провоцирует кислая среда, что препятствует отделению хлопьев ила от очищенного стока. При значительно низких показателях pH активно

развиваются грибы, которые являются конкурентами для бактерий в потреблении питательных веществ. Однако при высоких значениях рН – микроорганизмы ила погибают.

Также оказывает влияние концентрация растворенных в стоках токсичных веществ.

### **2.1.2 Сооружения обеззараживания загрязненных (недостаточно очищенных) стоков**

Сооружения обеззараживания недостаточно очищенных стоков представлено комплексом станции ультрафиолетового обеззараживания очищенных сточных вод и установки приготовления и подачи в контактный резервуар раствора гипохлорита натрия [33].

Станция ультрафиолетового обеззараживания нужна для обработки загрязненных сточных вод путем воздействия на микроорганизмы ультрафиолетового излучения, длина волны которого составляет 254 нм (летальный уровень облучения для микроорганизмов) [33].

Установка приготовления и подачи гипохлорита предназначена для получения раствора гипохлорита натрия требуемой концентрации, который используется для обеззараживания сточных вод, не прошедших обеззараживание на установках УФО, в целях уничтожения содержащихся в них патогенных микробов и устранения возможности бактериологического заражения природного водоема при спуске в него очищенных сточных вод, а также для регенерации фильтрующего слоя на АЗФ [33].

Очищенные сточные воды, прошедшие механическую очистку, подаются на обеззараживание, потом на биологическую очистку и доочистку на аэрируемых зернистых фильтрах. В них не должно не должно содержаться масляных веществ и крупных механических примесей (полиэтилен, камни и т. д.), так как они могут сильно засорить камеры обеззараживания, а в худшем случае разрушить их. Значения показателей поступающих сточных вод должны соответствовать средним показателям физико-химического

качества (согласно нормативу допустимых сбросов загрязняющих веществ в водоем рыбохозяйственного значения) [33].

Схемы материальных потоков очистных сооружений представлены на рисунках 5, 6.

Усредненные показатели объемов сточных вод, поступающих на очистные сооружения – представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Усредненные показатели поступающих загрязненных стоков (2018 – 2019 гг.)

Источник поступления сточных вод	тыс.м <sup>3</sup> /год	тыс.м <sup>3</sup> /мес	тыс.м <sup>3</sup> /сут
ПАО «Гьяттиазот» (в том числе: смешанный сток поселка Поволжский, промышленный и хозяйственный сток ПАО«Тольяттиазот»)	12 900 (390 + 12 510)	1 075 (32,5 + 1042,5)	35 (1+34)
Городские стоки (от населения и промпредприятий Комсомольского района)	6 700	558	19
Итого	19 600	1 633	54

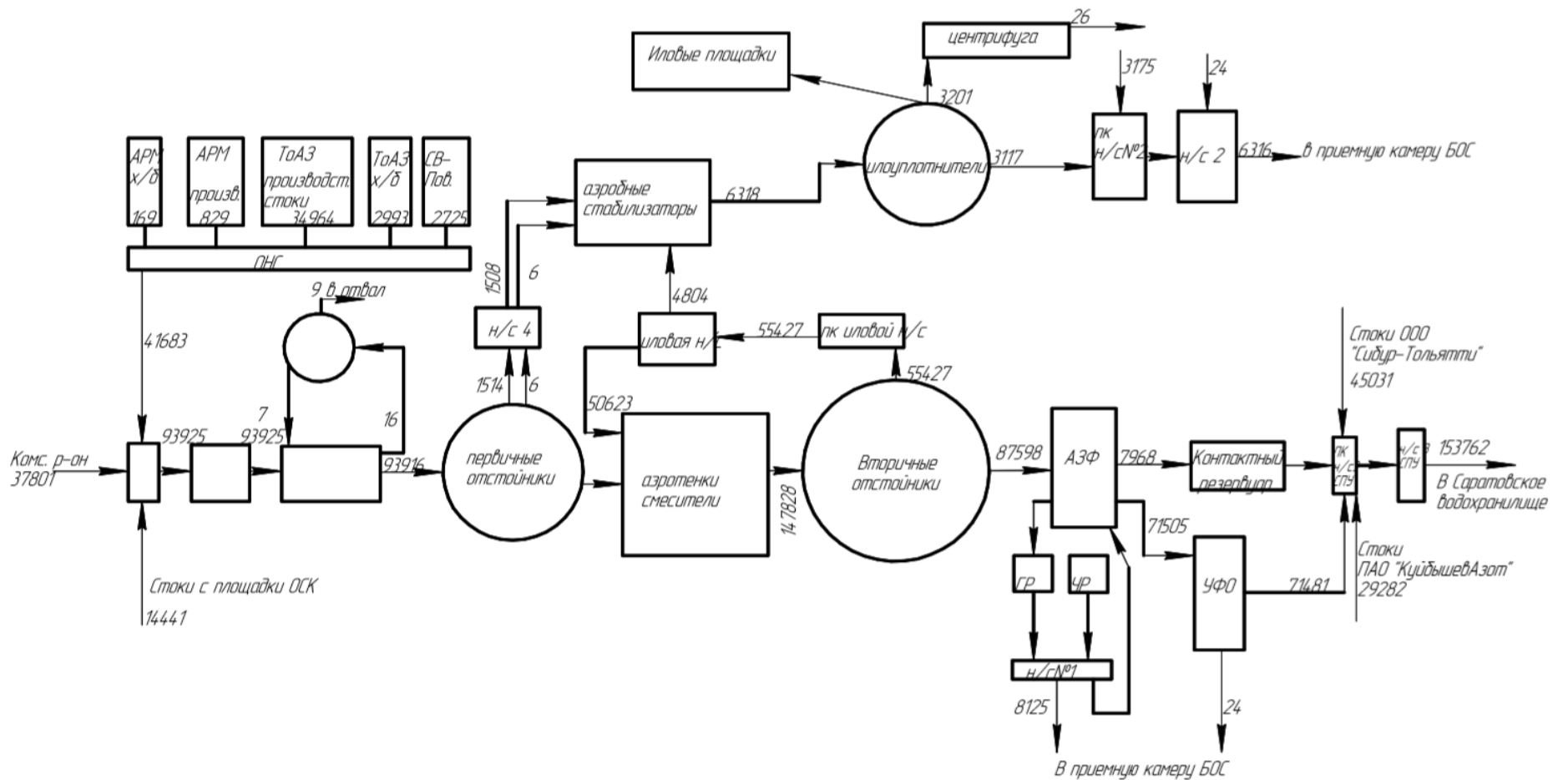


Рисунок 5 – Схема материальных потоков (м<sup>3</sup>/сут.) по технологическому регламенту цеха № 15 Очистные сооружения ПАО «Тольяттиазот» [33]

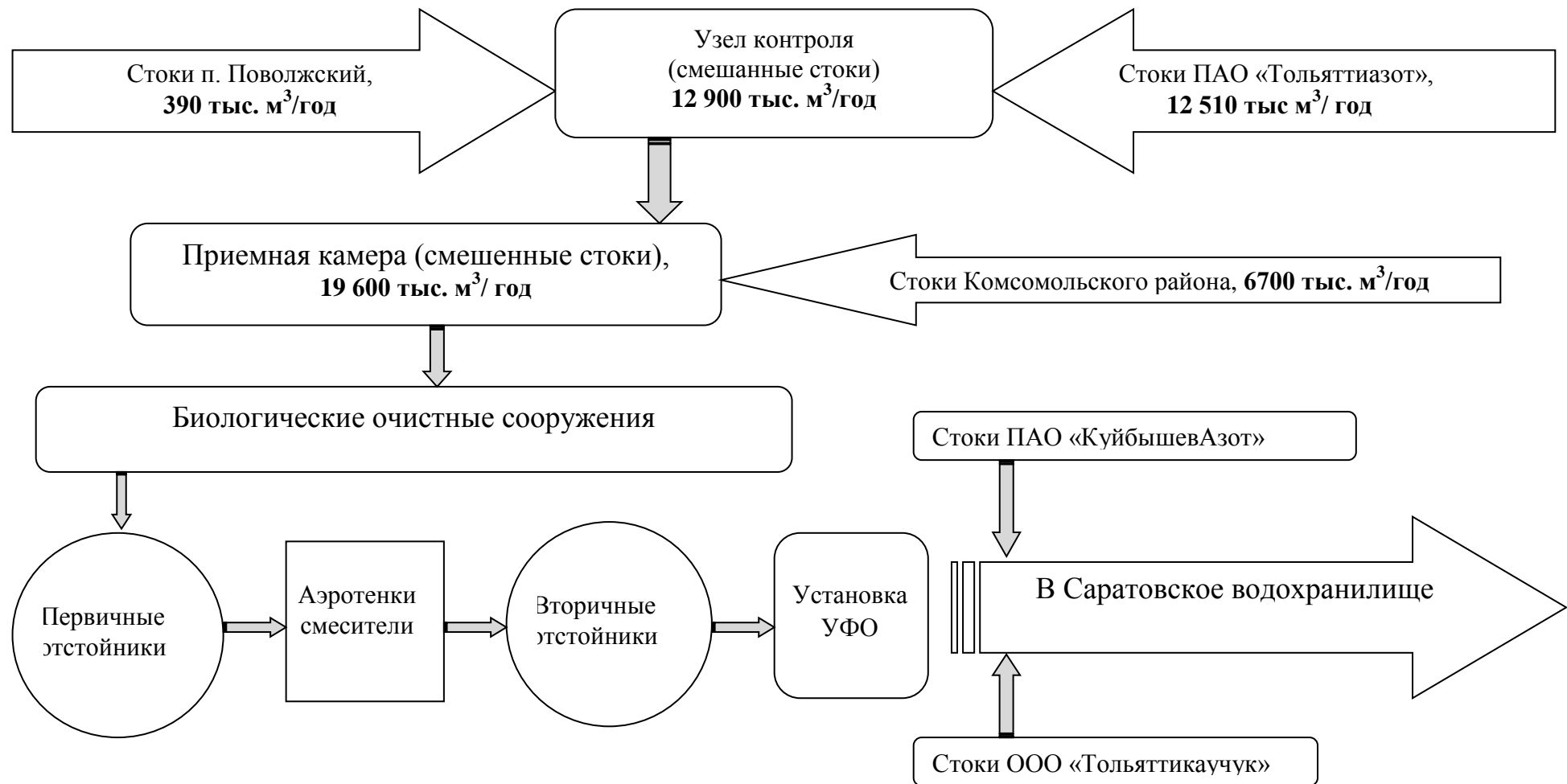


Рисунок 6 – Упрощенная схема усредненных материальных потоков поступающих сточных вод на очистные сооружения ПАО «Тольяттиазот», за период 2018 – 2019 гг. (тыс. м<sup>3</sup>/ год.)

## **Выводы по 2 главе**

Биологическая очистка основана на способности микроорганизмов использовать для своего жизнеобеспечения органические вещества (органические кислоты, белки, спирты, углеводы), содержащиеся в сточных водах. На окисление и минерализацию органических веществ используется кислород, участвующий в процессе дыхания микроорганизмов.

Загрязненные смешанные стоки, поступающие на биологические очистные сооружения ПАО «Тольяттиазот» содержат органические, минеральные вещества, а также патогенную микрофлору.

Превращение и химические взаимодействия компонентов, входящих в состав загрязнителей сточных вод, происходят в живых клетках микрофлоры очистных сооружений и могут ускоряться в присутствии ферментов. Для этого процесса особое значение имеет температурный показатель: при 40 – 60 °С деятельность ферментов снижается, а при 60 °С – полностью прекращается. Оптимальным температурным диапазоном является величина 16 – 23 °С.

Величина рН (реакция среды) – является показателем концентрации водородных ионов и меняется в диапазоне от 0 до 14.

Нейтральный уровень рН среды, в пределах от 6,5 до 7,8, является благоприятным для протекания биохимических процессов внутри клеток микроорганизмов биомассы, а значит нормального функционирования процесса биологической очистки. Этот показатель, находящийся в допустимых пределах, оказывает положительное воздействие на образование флокул активного ила и последующее отделение ила во вторичном отстойнике.

В условиях слабощелочных стоков с параметрами рН выше 7,5 – 8,5; щелочных с диапазоном рН 8,5 – 9,5 и сильнощелочных стоков с величиной рН больше 9,5 – затрудняется использование микроорганизмами кислорода для процессов метаболизма (не хватает кислорода), они гибнут.

Уровень рН ниже 7, является показателем кислой реакции среды жидкости, в условиях которой происходит распад хлопьев ила, в результате чего ил плохо отделяется от очищенного стока. При критически низких значениях рН начинают активно развиваться грибы, конкурирующие с бактериями за питательные вещества. Кислая среда более губительна, чем щелочная.

Также для эффективной работы биологических очистных сооружений необходима величина аэрации. Для этих целей предусмотрена система распределения подачи воздуха через пористые полимерные трубы, уложенные по всей длине «коридоров» аэротенков. Удельный расход воздуха в системе биологических очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» – 20 м<sup>3</sup> на 1 тонну стоков. Период аэрации – 15 часов. Концентрация активного ила в аэротенке 1,8 – 3,0 г/л.

Также на процессы жизненного цикла микроорганизмов и, как следствие, биологической очистки оказывают влияние концентрации растворенных загрязняющих и токсичных веществ.

Исходя из общих характеристик производственных процессов, происходящих на промплощадке очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот», и усредненных данных по количеству поступающих на очистку стоков за 2018 – 2019 г.:

- проектная мощность очистных 104 тыс.м<sup>3</sup>/сутки (37 960 тыс. м<sup>3</sup>/год);
- усредненное количество смешанных стоков производства и стоков Поволжского составляет порядка 12 900 тыс. м<sup>3</sup>/год;
- усредненное количество стоков сетей городской канализации составляет порядка 6700 тыс. м<sup>3</sup>/год;

Общий объем стоков, включающий и стоки завода, и городские коммунальные стоки – порядка 19 600 тыс. м<sup>3</sup>/год.

Таким образом, на биологические очистные сооружения поступают: 63 % стоков ПАО «Тольяттиазот»; 3 % стоков с п. Поволжский и 34 % стоков Комсомольского района г. Тольятти.



### **Глава 3 Экспериментальная часть исследования: проведение количественного химического анализа проб сточных вод**

Источником загрязнения является источник, который вводит загрязняющие вещества, тепло или микроорганизмы в подземные или поверхностные воды.

Загрязнитель – это вещество, присутствие которого нарушает стандарты качества воды.

Качество воды – это характеристика состава и свойств воды, определяющая ее пригодность для конкретных видов водопользования.

Критерии качества – признаки, по которым качество воды оценивается по типу водопользования.

Основной причиной загрязнения водохранилища является сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод промышленных предприятий, ливневых и коммунальных сточных вод.

По происхождению загрязнения они делятся на три группы: минеральные, органические, бактериальные.

Минералы – это примеси песка, глины, земли, минеральных солей, кислот, щелочей, ионов металлов и др.

Органические загрязнители – это вещества растительного и животного происхождения (древесина, остатки бумаги, целлюлоза, растительные масла, сахара и т. др.), основным химическим элементом которых является углерод.

Живые микроорганизмы (возбудители кожных, туберкулезных и желудочно-кишечных заболеваний) – бактериальные загрязнители.

Если под воздействием вышеуказанных косвенных или прямых факторов воздействия происходит изменение состава и свойств воды, то водный объект считается загрязненным и, как следствие, частично или полностью не подходит для определенного вида водопользования [4, 33].

Негативное влияние загрязнителей – представлено в таблице 4.

Таблица – 4 Компоненты сточных вод и их негативное влияние на окружающую среду

Компоненты	Влияние на окружающую среду
Патогенные бактерии, вирусы, яйца гельминтов	Вероятность возникновения инфекционных заболеваний
Легко окисляемые органические вещества, биогенные элементы (N, P, K)	Эвтрофикация, снижение содержания кислорода в воде, токсический эффект и как следствие – снижение видового разнообразия гидробионтов
Детергенты, пестициды, нефтепродукты, красители, растворители, фенол, цианиды, тяжелые металлы (ртуть, свинец, кадмий, хром, медь, цинк)	Биоаккумуляция, токсический эффект.
Кислоты, сероводород, щелочи	Токсический эффект, коррозия сооружений

### **3.1 Анализ загрязняющих веществ в стоках очистных сооружения производственного объекта**

#### 3.2

В рамках постановки научного эксперимента были отобраны пробы сточных вод для исследований. Отбор производился при условиях соблюдения общепринятых методических рекомендаций, учитывающих требования санитарного, экологического, статистического законодательств и других норм, и правил, на стадии до биологической очистки и после прохождения комплекса очистных сооружений.

С применением общепринятых методик было проанализировано порядка 24 определяемых показателей загрязняющих веществ входящих в состав стоков, в том числе приоритетных для предприятий химической промышленности: аммоний-ион, нитриты, сульфаты, хлориды и др. Результаты исследований представлены в таблице 5 [7, 8, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Фотографии лабораторного оборудования представлены в приложении А.

Таблица 5 – Количественный химический анализ сточных вод

Определяемые показатели	Ед. изм.	Результаты исследований ± характеристика погрешности (смешанные стоки до биологической очистки)	Допустимая концентрация мг/дм <sup>3</sup> по качеству сточных вод, поступающих на БОС <sup>1</sup>	Результаты исследований ± характеристика погрешности (смешанные стоки после биологической очистки)	Допустимая концентрация мг/дм <sup>3</sup> по качеству сточных вод, прошедших БОС <sup>2</sup>	Методика выполнения измерений
Алюминий	мг/дм <sup>3</sup>	0,0453 ± 0,109	0,144	0,0263 ± 0,063	0,057	ПНДФ 14.1:2:4.166 – 2000
Никель	мг/дм <sup>3</sup>	менее 0,015	0,0017	менее 0,015	0,001	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98
Массовая доля свинца	мг/дм <sup>3</sup>	0,0064 ± 0,0019	0,003	0,0010 ± 0,0003	0,002	ПНДФ 14.1:2:4.149-99
Кальций	мг/дм <sup>3</sup>	76,0 ± 7,6	115,830	51,6 ± 5,2	115,830	ГОСТ 31869-2012
Магний	мг/дм <sup>3</sup>	17,3 ± 1,7	27,70	11,4 ± 1,1	24,70	ГОСТ 31869-2012
Фенол	мг/дм <sup>3</sup>	0,0328 ± 0,0082	0,005	менее 0,001	0,001	ПНД Ф 14.1:2:4.170-2000
Водородный показатель (рН)	ед. рН	7,25 ± 0,20 (ср. арифм. при n=2)	6,5-8,5	7,25 ± 0,20 (ср. арифм. при n=2)	Не нормируется	ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионактивные	мг/дм <sup>3</sup>	2,33±0,56	0,270	0,063±0,025	0,092	ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000
Минерализация (сухой остаток)	мг/дм <sup>3</sup>	1301,0±130,1	1588,00	571,0±57,1	1588,00	ПНД Ф 14.1:2:4.114-97
Формальдегид	мг/дм <sup>3</sup>	0,020 ± 0,008	0,0176	менее 0,02	0,006	ПНД Ф 14.1:2:4.84-96

Продолжение таблицы 5

Определяемые показатели	Ед. изм.	Результаты исследований ± характеристика погрешности (смешанные стоки до биологической очистки)	Допустимая концентрация мг/дм <sup>3</sup> по качеству сточных вод поступающих на БОС <sup>1</sup>	Результаты исследований ± характеристика погрешности (смешанные стоки после биологической очистки)	Допустимая концентрация мг/дм <sup>3</sup> по качеству сточных вод, прошедших БОС <sup>2</sup>	Методика выполнения измерений
Аммоний-ион	мг/дм <sup>3</sup>	75,11± 10,51	2,241	12,75±1,78	18,165	ГОСТ 33045-2014
Нитриты	мг/дм <sup>3</sup>	3,75±0,83	0,080	Менее 0,003	0,08	ГОСТ 33045-2014
Нитраты	мг/дм <sup>3</sup>	2,31±0,58	108,50	40,6±8,9	108,5	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95
Хром общий	мг/дм <sup>3</sup>	менее 0,05	0,080	менее 0,05	0,040	ПНДФ 14.1:2:4.139-98
Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	212,0± 21,2	277,20	3,6±1,1	13,860	ПНДФ 14.1:2:3.110-97
Сульфаты	мг/дм <sup>3</sup>	324,26± 58,37	830,00	35,39±10,62	830,00	ПНД Ф 14.1:2:3:4.240-2007
Хлориды	мг/дм <sup>3</sup>	109,68± 10,97	105,240	65,45±7,85	105,240	ПНД Ф 14.1:2:4.111-97
Фосфат-ионы	мг/дм <sup>3</sup>	0,637± 0,089	Не нормируется	0,663±0,093	Не нормируется	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97
Фториды	мг/дм <sup>3</sup>	1,96± 0,27	0,302	0,186±0,034	0,257	ПНД Ф 14.1:2:3:4.179-2002
Цинк	мг/дм <sup>3</sup>	0,024 ± 0,007	0,605	0,024 ± 0,007	0,242	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98
Медь	мг/дм <sup>3</sup>	0,015 ± 0,004	0,0029	0,015 ± 0,004	0,001	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98
Железо общее	мг/дм <sup>3</sup>	1,178± 0,177	2,203	0,218±0,052	0,749	ПНДФ 14.1:2:4.50-96
ХПК	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	603,0± 84,42	Не нормируется	40,2±12,1	Не нормируется	ПНДФ 14.1:2:4.190-2003
БПК <sub>5</sub>	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	335,0± 30,2	Не нормируется	9,8±1,3	Не нормируется	ПНДФ 14.1:2:4.123-97

Примечание

1 Нормативы водоотведения (сброса) по составу сточных вод для абонентов (субабонентов) отводящих сточных вод в системы канализации Центрального и Комсомольского районов городского округа Тольятти согласно Постановлению администрации г.о. Тольятти № 958- п/1 от 02.04.20019 г. «О внесении изменений в постановление Мэра г.о. Тольятти от 05.02.2010 г. № 254-п/1 «Об утверждении нормативов водоотведения (сброса) по составу сточных вод в системы канализации г.о. Тольятти» [28].

2 Разрешение №21 на сброс загрязняющих веществ в окружающую среду (водный объект)» от 24.12.2018 г. № 1660» [29].

Сброс загрязняющих веществ (входящих в состав сточных вод) в поверхностный водный объект, в нашем случае в Саратовское водохранилище, осуществляется предприятием на основании утвержденных нормативов. Перечень и количество загрязняющих веществ, разрешенных к сбросу в водный объект, указаны в «Разрешении на сброс загрязняющих веществ в окружающую среду (водный объект)» [29].

При расчете нормативов допустимых сбросов также учитываются данные нормативов водоотведения (сброса) по составу сточных вод для абонентов (субабонентов) отводящих сточных вод в системы канализации Центрального и Комсомольского районов городского округа Тольятти (согласно Постановлению администрации г.о. Тольятти № 958 – п/1 от 02.04.20019 г. «О внесении изменений в постановление Мэра г.о. Тольятти от 05.02.2010 г. № 254-п/1 «Об утверждении нормативов водоотведения (сброса) по составу сточных вод в системы канализации г.о. Тольятти») [28].

Выборку приоритетных загрязняющих веществ, входящих в состав сточных вод можно сделать исходя из особенностей производственный процессов предприятия, с площадки которого поступают стоки на очистку, а также из перечня веществ, поступающих с городскими стоками.

Исходя из перечня, указанного в таблице 5, для дальнейшей работы в плане построения математической модели предлагается сделать акцент на полученные результаты исследований (концентрации) нитратов, формальдегида, ПАВ, меди, цинка, железа и свинца, так как показатели по вышеуказанным концентрациям загрязняющих веществ часто граничат с предельно-допустимыми к сбросу, превышают утвержденный норматив или имеют особое значение из-за токсических свойств (например, тяжелые металлы – Cu, Zn, Fe, Pb).

Сравнение полученных результатов, указанных в таблице 5, с показателями ПДК для водных объектов будет не корректным, так как данное сравнение допустимо при условии получения результатов анализа проб, отобранных непосредственно в месте сброса в водный объект.

### 3.1.1 Определение в пробах сточных вод массовой концентрации ионов аммония

Определение в пробах сточных вод массовой концентрации ионов аммония основано на взаимодействии вещества с реагентом Несслера, образование соединения коричневого цвета с последующим фотометрическим определением [8].

Фотометрический метод определения содержания аммиака и ионов аммиак (общий) с реагентом Несслера в массовой концентрации 0,1 до 3,0 мг/дм без разведения образца. При необходимости, больше высокая концентрация, образец разбавляется, но не более чем в 100 раз (метод А по ГОСТ 33045-2014) [8].

Используются следующие средства измерений: фотометр, спектрофотометр, фотоэлектроколориметр, фотометрический анализатор (далее - прибор), позволяющий измерять оптическую плотность раствор в диапазоне длин волн от 400 до 600 нм, допустимая абсолютная погрешность измерения спектрального коэффициента (коэффициент пропускания) не более  $\pm 2\%$  в оптических кюветах с поглощающей толщиной легкий слой от 1 до 5 см.

Обработка результатов измерений производится следующим образом.

Содержание ионов аммония ( $\text{NH}_4^+$ ), мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (8):

$$X = \frac{C \cdot 1000 \cdot n}{V}, \quad (8)$$

где  $C$  – содержание ионов аммония, найденное по калибровочному графику, г/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объем воды, взятой для определения, см<sup>3</sup>;

$n = 1$  при прямом определении ионов аммония,  $n = 10$  при определении с предварительной отгонкой аммиака [8].

За результат анализа  $X_{cp}$ , принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (9)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r(X_1 + X_2) / 2, \quad (10)$$

где  $r$  – предел повторяемости [8].

### **3.1.2 Определение в пробах сточных вод массовой концентрации нитритов**

Определение в пробах сточных вод массовой концентрации нитритов осуществляется также по ГОСТ 33045-2014 [8].

Суть метода заключается во взаимодействии нитритов в тестируемом образце воды с сульфаниловой кислотой в присутствии 1-нафтиламина с образованием соединения красно-фиолетового цвета с последующим фотометрическим определением и расчетом массового содержания нитритов в пробе.

Фотометрический метод определения содержания нитритов с использованием сульфаниловой кислоты в массовой концентрации 0,003 до 0,3 мг/дм без разведения образца. При необходимости, больше высокая концентрация, образец разбавляется, но не более чем в 100 раз (метод Б по ГОСТ 33045-2014) [8].

### **3.1.3 Определение в пробах сточных вод массовой концентрации нитратов**

Проведение анализа осуществляется следующим образом. Мешающее влияние взвешенных веществ, мутности и окраски воды устраняют добавлением к 150 см<sup>3</sup> пробы + 3,0 см<sup>3</sup> суспензии гидроокиси алюминия, и

взбалтывают. После взбалтывания дают осадку осесть до полного осветления пробы. Фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтрата [16].

Помещают 10 см<sup>3</sup> фильтрата испытуемой воды в фарфоровую чашку, добавляют 2,0 см<sup>3</sup> раствора салициловокислого натрия (или салициловой кислоты) и выпаривают на водяной бане досуха. Затем добавляют 2,0 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, растирают и оставляют на 10 мин.

Добавляют 10 – 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> (смывая стенки чашки дистиллированной водой). Затем добавляют 15,0 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли.

Охлаждают колбу под холодной водой до комнатной температуры. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Сразу измеряют оптическую плотность раствора при  $\lambda = 410$  нм в кюветах с толщиной рабочего слоя 20 мм. В качестве раствора сравнения используют холостую пробу. По калибровочному графику находят содержание нитратов.

Подсчет результатов производится следующим образом. Массовую концентрацию нитрат-ионов, мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$X = CK, \quad (11)$$

где  $C$  – содержание нитрат-ионов, найденное по графику, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $K$  – коэффициент разбавления [16].

За результат анализа  $X_{cp}$ , принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (12)$$

Для которых выполняется следующее условие:



$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X, \quad (13)$$

где  $r$  – предел повторяемости [16].

### **3.1.4 Определение в пробах сточных вод массовой концентрации железа**

Мешающее влияние окраски воды, наличия органических веществ устраняют озолением пробы: в стакан помещают 50-100 см<sup>3</sup> пробы добавляют 2,0 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, затем 5,0 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и кипятят смесь до появления густого белого дыма, после чего нагревание прекращают. Охлаждают. Разбавляют дистиллированной водой и нагревают до кипения (для растворения труднорастворимых солей). Фильтруют, при необходимости. Переносят в мерную колбу на 100<sup>3</sup> и проводят измерение.

Проведение измерений: к 100 см<sup>3</sup> анализируемой пробы сточной воды добавляют 0,50 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, упаривают кипячением до 1/3 объема. Раствор фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>. Ополаскивают 2 – 3 раза по 1 см<sup>3</sup> дистиллированной водой сливая эти порцию в ту же мерную колбу. Добавляют: 2,0 см<sup>3</sup> хлористого аммония, 2,0 см<sup>3</sup> сульфосалициловой кислоты, 2,0 см<sup>3</sup> раствора аммиака (1:1). Определяют значение рН по индикаторной бумаге, которое должно быть 7 – 8. Объем доводят до метки дистиллированной водой и 5 мин. Отстаивают.

Измеряют оптическую плотность при длине волны – 425 нм в кюветах 50 или 10 мм, по отношению к холостой пробе. Содержание общего железа находят по градуировочному графику.

Подсчет результатов производится следующим образом [17].

Массовую концентрацию железа, мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 100}{V}, \quad (14)$$

где  $C$  – содержание железа, найденное по графику, мг/дм<sup>3</sup>;

$100$  – объем, до которого разбавлена проба,  $\text{см}^3$ ;

$V$  – объем, взятый для измерения,  $\text{см}^3$  [17].

За результат анализа  $X_{\text{ср}}$ , принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$ :

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (15)$$

Для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{\text{ср}}, \quad (16)$$

где  $r$  – предел повторяемости [17].

### **3.1.5 Определение в пробах сточных вод массовой концентрации хлоридов**

Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим методом.

Проведение анализа [17, 19].

В пробирку на  $10 \text{ см}^3$  помещают  $5 \text{ см}^3$  анализируемой пробы, приливают 1 – 2 капли смешанного раствора азотной кислоты, затем 3 – 5 капли раствора  $\text{HNO}_3$  и взбалтывают.

По количеству осадка устанавливают аликвотную часть пробы, необходимую для анализа.

Далее необходимый объем пробы помещают в колбу для титрования. Если надо, доводят объем до  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной водой, приливают  $0,3 \text{ см}^3$  смешанного индикатора. Если раствор окрасился в желтый цвет, то приливают по каплям раствор  $\text{NaOH}$ , до перехода желтой окраски в синюю. Далее добавляют по каплям раствор  $\text{HNO}_3$  до появления желтой окраски и  $1 \text{ см}^3$  раствора  $\text{HNO}_3$  (до  $\text{pH} = 2,5 \pm 0,2$ ). Титруют раствором азотнокислой

ртути до фиолетового. Делают две параллельные пробы. Холостное определение проводят со 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Далее проводится обработка результатов измерений. Массовую концентрацию хлорид-иона (X), мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_n - V_0) \cdot C \cdot 35,45 \cdot 1000}{V}, \quad (17)$$

где  $V_n$  – объем раствора азотнокислой ртути, израсходованное на титрование анализируемой пробы, см<sup>3</sup>;

$V_0$  – объем раствора азотнокислой ртути, израсходованное на титрование холостой пробы, см<sup>3</sup>;

$C$  – нормальная концентрация раствора азотнокислой ртути 35,45 – молярная масса эквивалента хлорида иона;

$V$  – объем воды, взятой для определения, см<sup>3</sup> [17, 19].

За результат измерений  $X_{cp}$ , принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$ :

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (18)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp}, \quad (19)$$

где  $r$  – предел повторяемости [19, 17].

### **3.1.6 Определение содержания взвешенных веществ и общего содержания примесей**

Проведение анализа: взвешенный бумажный фильтр в воронку, немного смачивают дистиллированной водой. Фильтруют отмеренный объем

перемешанной анализируемой пробы. Фильтр с осадком промывают несколько раз дистиллированной водой по 10 см<sup>3</sup> [12, 17].

Вынимают фильтр в тот же бюкс, в котором его взвешивали до фильтрования, высушивают 2 часа при температуре 105 °С, взвешивают.

Сушат фильтр дальше до постоянной массы (пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг при массе осадка 50 мг, и менее 1,0 мг, при массе осадка более 50 мг).

Обработка результатов измерения производится следующим образом. Содержание взвешенных веществ в анализируемой пробе воды  $C_x$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{(m_{\phi_0} - m_{\phi}) \cdot 1000}{V}, \quad (20)$$

где  $m_{\phi_0}$  – масса бюкса с фильтром с осадком взвешенных веществ, г;

$m_{\phi}$  – масса бюкса с фильтром без осадка, г;

$V$  – объем профильтрованной воды, дм<sup>3</sup> [12, 17].

Результат представляют в виде:

$$C_x \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (21)$$

где  $\Delta$  – характеристика погрешности измерения (2 – 10 мг/дм<sup>3</sup> взвешенных веществ –  $\Delta = 1$  мг/дм<sup>3</sup>;

10 – 50 мг/дм<sup>3</sup> взвешенных веществ –  $\Delta = 2$  мг/дм<sup>3</sup>;

выше 50 мг/дм<sup>3</sup> взвешенных веществ –  $\Delta = 5$  мг/дм<sup>3</sup>),

$P = 0,95$  [12, 17].

### 3.1.7 Определение содержания сульфатов

Проведение анализа: перемешанную анализируемую пробу фильтруют через фильтр «синяя лента»; первые порции фильтрата отбрасывают.

Анализируют две аликвотные порции воды (содержание сульфатов в аликвотной порции должно составлять 0,2 – 1,5 мг) [12, 15, 17].

В три мерные колбы на 50 см<sup>3</sup> помещают по 20 см<sup>3</sup> осадительной смеси, затем в две колбы по каплям вносят 1 – 20 см<sup>3</sup> анализируемой пробы. Содержимое всех колб доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают 30 сек. Через 5 – 10 мин измеряют оптическую плотность, относительно холостой пробы.

Обработка результатов измерений.

Массовую концентрацию сульфата в анализируемой пробе воды  $X$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле:

$$X = 1000 \cdot Q/V , \quad (22)$$

где  $Q$  – содержание сульфата в аликвотной порции пробы, найденное по градуировочному графику, мг;

$V$  – объем аликвотной порции пробы воды, см<sup>3</sup> [12, 15, 17].

Оформление результатов измерений. За результат анализа  $X_{cp}$ , принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2} , \quad (23)$$

Расхождение между которыми не превосходят значений норматива оперативного контроля сходимости  $d$ . Значение  $d$  выбирают для найденного среднего значения  $X_{cp}$  [12, 15, 17].

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot d X_{cp} , \quad (24)$$

Результат представляют в виде:

$$X_{cp} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, P = 0,95, \quad (25)$$

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X_{cp}}{100}, \quad (26)$$

где  $\delta$  – характеристика погрешности измерения [12, 15, 17].

### 3.1.8 Определение содержания алюминия

Проведение анализа. 25 см<sup>3</sup> испытуемой воды в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup>, приливают 1 см<sup>3</sup> раствора сульфата аммония, затем 2,5 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора и 1,0 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты (свежеприготовленного – 0,300 г. аскорбиновой кислоты в 10 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды) и 2,0 см<sup>3</sup> раствора алюминона. Через 25-30 мин доводят объем до 50 см<sup>3</sup>. Так же готовят холостую пробу [15, 12, 17, 25].

Замеряют оптическую плотность при длине волны – 540 нм в кювете на 30 мм, относительно бидистиллированной воды.

Проводят два параллельных определения. Из оптической плотности пробы вычитают оптическую плотность холостой пробы.

Подсчет результатов производят следующим образом. Массовую концентрацию алюминия в воде в мг/дм<sup>3</sup> находят по градуировочному графику. За окончательный результат принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2) / 200, \quad (27)$$

Показатель точности методики  $\Delta$  рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{cp}, \quad (28)$$

где  $\delta$  при концентрации алюминия 0,04 – 0,56 мг/дм<sup>3</sup> – 24 %, при доверительной вероятности  $P = 0,95$  [12, 15, 17, 25].

### **Выводы по 3 главе**

В рамках постановки научного эксперимента проведен анализ поступающих на биологическую очистку смешанных стоков ПАО «Тольяттиазот». Проанализировано порядка 24 определяемых показателей загрязняющих веществ входящих в состав стоков.

Исследования производились в лабораторных условиях Филиала ФБУЗ «Центра гигиены и эпидемиологии в Самарской области в г. Тольятти», по общепринятым методикам.

Анализ проб сточных вод показал, что концентрации большинства загрязняющих веществ, содержащихся в сточных водах (поступающих на очистные сооружения), меняются в сторону уменьшения после прохождения системы биологических очистных сооружений, что говорит о том, что система биологических очистных сооружений работает эффективно в отношении большинства загрязняющих веществ. Однако наряду с уменьшением концентраций, выявлено и недостаточное снижение концентрации по меди, которое не удовлетворяет условиям нормативных показателей для сброса в водный объект.

Исходя из перечня ингредиентов, количественный состав которых был определен экспериментальным путем, для дальнейшей работы в плане построения математической модели предлагается сделать выборку по веществам (приоритетным загрязнителям), показатели которых граничат с предельно-допустимыми к сбросу, превышают утвержденный норматив или имеют особое значение из-за токсических свойств (например, тяжелые металлы – Cu, Zn, Fe, Pb).

## **Глава 4 Предложение возможности использования методов математического моделирования для прогнозирования качества очистки сточных вод на биологических очистных сооружениях**

Известны близкие по сущности к исследовательским модели, в которых для описания взаимосвязи субстрата и микроорганизмов активного ила используются уравнения ферментативных реакций, но они неполно характеризуют взаимодействие между основными факторами, отдельные моменты требуют серьезных коррективов: необходимо обобщение экспериментального материала о влиянии на кинетику процесса дозы ила и концентрации растворенного кислорода, а также данных, отражающих существо процесса разделения иловых смесей.

Результаты исследований ряда авторов, изучавших отдельные стадии процесса биологической очистки, позволяют составить исследовательскую модель этого процесса с учетом взаимодействия основных стадий биохимического окисления.

Например, моделью Иерусалимского демонстрируется максимальный рост биомассы при отсутствии продукта. Модель Холдейна демонстрирует ингибирующие действия субстрата. Модель Герберта – с учетом гибели микроорганизмов. Модель Кеннела – взаимозависимость микроорганизмов как хищник-жертва.

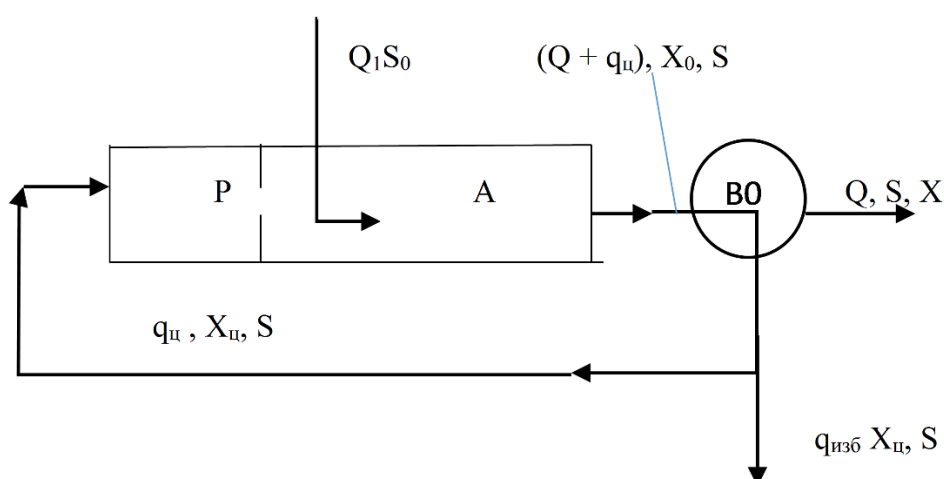
Из многочисленных моделей, наиболее простая показывающая кинетику роста популяции (изменения показателей биомассы в единицу времени) – модель Моно.

С помощью этой модели может быть выполнена оптимизация известных технологических схем, а также процессов с высокими концентрациями активного ила и растворенного кислорода, осуществляемых в окситенках.

Смысловая сторона математической модели процесса биологической очистки сточных вод в общем виде представлена на рисунке 7. В



соответствии с этой схемой сточная вода поступает в аэротенк «А», затем - в илоотделитель, где происходит изъятие основной массы активного ила, направляемой далее в регенератор «Р». После илоотделителя вода осветляется во вторичном отстойнике «ВО», либо в другом сооружении или аппарате и удаляется из системы.



А – аэротенк; ВО – вторичный отстойник; Р – регенератор

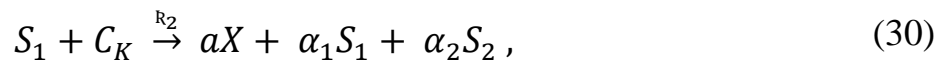
Рисунок 7 – Технологическая схема процесса биологической очистки сточных вод

Биологическая очистка в аэротенке в системе аэротенк – илоотделитель может повторяться в двух или более ступенях в зависимости от свойств компонентов сточных вод (доступности биохимическому окислению) и их концентрации. В определенных условиях регенераторы и илоотделители могут отсутствовать. В соответствии с общепринятым принципом описания процессов математическая модель должна состоять из трех групп уравнений: уравнения баланса веществ; уравнения элементарных реакций для отдельных стадий процесса; теоретические и полуэмпирические соотношения между различными факторами. Вследствие многофакторности и большого числа связей между отдельными стадиями биологической очистки сточных вод расчеты по определению констант и коэффициентов системы уравнений его

математической модели целесообразно выполнять с помощью специальных программных продуктов. Процесс биологической очистки компонентов сточных вод состоит из ряда последовательных стадий: сорбции растворенных и коллоидных веществ частицами активного ила, окисления их микроорганизмами ила, автолиза части микроорганизмов и т. д. Исходя из схемы процесса, представленной на рисунке 7, стехиометрические уравнения основных его стадий можно представить в следующем виде: сорбция веществ активной частью биомассы ила и образование внутриклеточного субстрата



окисление внутриклеточного субстрата с образованием активной биомассы и продуктов окисления



распад активной биомассы с образованием автолизата и инертной части биомассы



где  $S$  – концентрация субстрата в воде;

$X$  – концентрация активной биомассы микроорганизмов активного ила;

$X_1$  – концентрация отмерших микроорганизмов;

$X_2$  – концентрация инертной биомассы;

$C_K$  – концентрация растворенного кислорода;

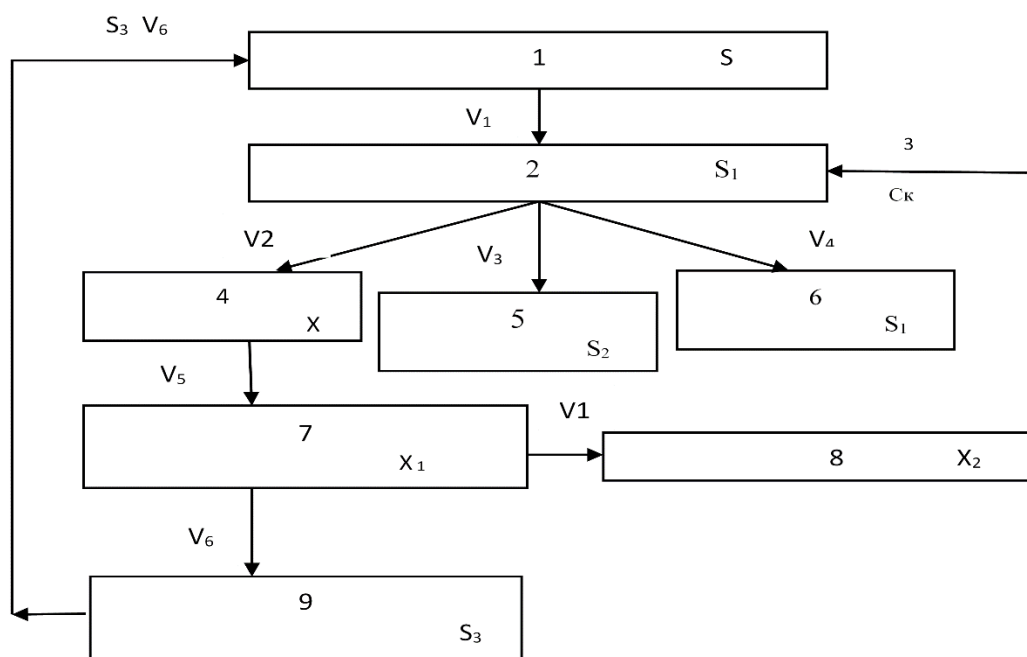
$S_1, S_2, S_3, S_4$  – концентрация субстрата внутри клетки, продуктов биологического окисления, продуктов автолиза клеток и метаболитов;

$R_1, R_2, R_3$  – стехиометрические коэффициенты;

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  – коэффициенты пропорциональности [35].

Для каждой фазы процесса кинетические уравнения определены исходя из результатов исследований и данных других авторов.

Схема взаимодействия основных компонентов реакции при биологической очистке сточных вод представлена на рисунке 8 [35].



1 – растворенный субстрат; 2 – внутриклеточный субстрат; 3 – растворенный кислород; 4 – активная биомасса; 5 – инертные продукты окисления; 6 – продукты эндогенного дыхания; 7 – автолизированная биомасса; 8 – инертная биомасса; 9 – автолизат.

Рисунок 8 – Схема взаимодействия основных компонентов реакции при биологической очистке сточных вод

Скорость сорбции субстрата активным илом удовлетворительно описывается уравнением Лангмюра:

$$V_1 \frac{dS}{dt} = K_1 \frac{S}{1/A_1 + S}, \quad (32)$$

где  $K_1$  и  $A_1$  – эмпирические константы, зависящие от вида субстрата.

Скорость роста биомассы с учетом влияния концентрации кислорода и микроорганизмов активного ила по данным исследований может быть описана модифицированным уравнением ферментативных реакций:

$$V_2 = \frac{dX}{dt} = y \frac{V_{max} S_1 C_K X}{S_1 C_K + K_S C_K + K_K S_1} \left( \frac{1}{1 + \varphi X} \right), \quad (33)$$

где  $y$  – экономический коэффициент;

$V_{max}$  – максимальная скорость окисления субстрата;

$K_S, K_K$  – константы диссоциации субстрата и кислорода;

$\varphi$  – коэффициент ингибирования продуктами метаболизма.

Скорость образования продуктов окисления в первом приближении можно представить в виде уравнений I порядка:

$$V_3 = \frac{dS_2}{dt} = R_2 \alpha_1 S_1 = A_3 S_1. \quad (34)$$

Скорость потребления субстрата на поддержание жизнедеятельности

$$V_4 = \frac{dS_1}{dt} = R_2 \alpha_2 X = A_4 X. \quad (35)$$

Скорость отмирания ила (автолиза)

$$V_5 = \frac{dX_1}{dt} = R_3 \alpha_3 X = A_5 X. \quad (36)$$

Скорость образования автолиза

$$V_6 = \frac{dS_3}{dt} = A_6 X. \quad (37)$$

Скорость образования инертной части биомассы ила

$$V_7 = \frac{dX_2}{dt} = R_3 \alpha_4 X = A_7 X. \quad (38)$$

На основе схемы, представленной на рисунке 2 и уравнений (29) – (38) система дифференциальных уравнений для периодического процесса биохимического окисления может быть представлена следующим образом [35].

Скорость изменения концентрации растворенного субстрата

$$\frac{dS}{dt} = V_6 - V_1 = A_6 X - K_1 \frac{S}{1/A_1 + S}, \quad (39)$$

Скорость изменения концентрации внутриклеточного субстрата

$$\begin{aligned} \frac{dS_1}{dt} = V_1 - V_2 - V_3 - V_4 = K_1 \frac{S}{1/A_1 + S} - \\ - \frac{V_{max} S_1 C_K X}{S_1 C_K + K_S C_K + K_K S_1} \left( \frac{1}{1 + \varphi X} \right) - A_3 S_1 - A_4 X. \end{aligned} \quad (40)$$

Скорость изменения концентрации активной биомассы ила

$$\frac{dX}{dt} - V_2 - V_5 = y \frac{V_{max} S_1 C_K X}{S_1 C_K + K_S C_K + K_K S_1} \left( \frac{1}{1 + \varphi X} \right) - A_3 S_1 - A_4 X. \quad (41)$$

Скорость изменения концентрации инертной биомассы

$$\frac{dX_2}{dt} = V_5 - V_6 - V_7 = A_5 X - A_6 X - A_7 X. \quad (42)$$

Из уравнений (34) – (38) получим:

$$\frac{dS_2}{dt} = A_3 X, \quad (43)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = A_4 X, \quad (44)$$

$$\frac{dX_1}{dt} = A_5 X, \quad (45)$$

$$\frac{dS_3}{dt} = A_6 X, \quad (46)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = A_7 X. \quad (47)$$

Из условия баланса веществ рассматриваемой замкнутой системе

$$V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6 + V_7 = 0, \text{ т.е.}$$

$$\frac{dS}{dt} + \frac{dX}{dt} + \frac{dS_2}{dt} + \frac{dS_1}{dt} + \frac{dX_1}{dt} + \frac{dS_3}{dt} + \frac{dX_2}{dt} = 0. \quad (48)$$

Коэффициенты уравнений (39) – (48) определялись по данным экспериментальных исследований, выполненных в непроточных условиях. Методика определения констант  $K_K$  и  $K_S$  рассмотрена в трудах ВНИИ ВОДГЕО (сб. трудов, 1978, вып. 76, с. 20 – 34), другие коэффициенты определяются эмпирически при отсутствии лимитирования процесса кислородом. С учетом сказанного, а также имея в виду, что в условиях контактного опыта доза ила меняется незначительно, для определения искомых коэффициентов уравнения (39) – (48) могут быть несколько упрощены. Учитывая относительно малые скорости процесса, в первом приближении дифференциалы могут быть заменены приращениями. В этом случае основные уравнения примут вид [35]:

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} \approx A_6 X - K_1 \frac{S}{1/A_1 + S} X, \quad (49)$$

$$\frac{\Delta S_1}{\Delta t} = K_1 \frac{S}{1/A_1 + S} X - V_{max} \frac{S_1 X}{K_s + S_1} - A_4 X, \quad (50)$$

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = y \frac{V_{max} S_1 X}{K_s + S_1} - A_5 X, \quad (51)$$

$$\frac{\Delta X_1}{\Delta t} = A_5 X - A_6 X - A_7 X. \quad (52)$$

Коэффициент  $A_4$ , характеризующий потребление субстрата на поддержание жизнедеятельности ила, определяется из уравнения (50) при условии, что  $\Delta X / \Delta t = 0$ , т.е. для момента времени, когда исчерпан внутриклеточный субстрат и скорость сорбции равна скорости окисления:  $\Delta S_1 / \Delta t = -A_4 X$ , откуда:

$$A_4 = \frac{-\Delta S_1}{\Delta t X}. \quad (53)$$

Коэффициент  $A_5$ , характеризующий скорость отмирания ила в первом приближении, может быть определен из уравнения (51) за относительно небольшой интервал времени после прекращения роста биомассы ила:

$$A_5 = \frac{-\Delta X}{\Delta t X}, \quad (54)$$

Затем  $A_5$  уточняется с учетом роста ила за счет автотизата [35].

Экономический коэффициент  $y$  определяется из уравнения (51) за период роста биомассы:

$$y = \frac{\Delta X + A_5 X \Delta t}{\Delta S}. \quad (55)$$

Коэффициент  $A_6$ , характеризующий скорость образования автолизата, можно определить предположив, что удельное содержание субстрата в автолизате обратно пропорционально экономическому коэффициенту:  $V_6 = A_5 X/y = A_6 X$ , откуда:

$$A_6 = A_5 / y . \quad (56)$$

Для определения констант уравнений ферментативных реакций (50) первоначально должны быть рассчитаны удельные скорости сорбции  $V'_1$  и окисления внутриклеточного субстрата  $V'_2$ : из уравнений (32) и (49)

$$V'_1 = \frac{\Delta S}{\Delta t X} - A_6 , \quad (57)$$

из уравнения (50)

$$V'_2 = \frac{\Delta S_1}{\Delta t X} - A_4 . \quad (58)$$

Значения  $\Delta S$  определяются экспериментально (например, по снижению ХПК фильтрата). Величину  $\Delta S_1$ , можно оценить исходя из количества органических веществ, накопленных в активном иле, о которых свидетельствует изменение ХПК ила [35].

Адекватность рассмотренной выше математической модели биологической очистки сточных вод экспериментальным данным подтверждена опытами с различной сточной водой, проводившимися на модели аэротенка-вытеснителя.

Такая математическая модель используется при технологических расчетах и оптимизации сооружений биологической очистки сточных вод. Отдельные ее фрагменты уточняются в экспериментах при обработке опытных данных на компьютере [35].



#### 4.1 Предложение применения математической модели

Для построения математической модели необходимо осуществить описание исследуемого процесса. Происходящие элементарные процессы являются составной частью описания системы в целом. Проанализировав отдельные процессы, можно приступить к математическому описанию моделируемого объекта. Другими словами, математическая модель формируется из комплекса подсистем, что может продемонстрировать рисунок 9 [39]. Однако в каждом конкретном случае определяется индивидуальный набор составляющих системы.

Перед описанием выбранного процесса математическим методом необходимо сделать описание самого процесса, с учетом аппаратного оснащения и особенностями конструкции биореактора [38].

Например, модель идеального смешения описывает процессы, протекающие в единичных аппаратах с мешалками, которые имеют небольшое отношение высоты к диаметру, модель идеального вытеснения, или диффузионная модель – описывает процессы в аппаратах, где диаметр много меньше длины аппарата и т.д.

При использовании математических моделей можно проследить как протекает процесс изъятия из стоков органических соединений и загрязняющих веществ, специфичных для городских сточных вод.

Также можно определить концентрации примесей и зависимость значений на выходе из системы, от этих значений на входе, и значения других факторов.

Математическое описание объекта представлено на рисунке 9.

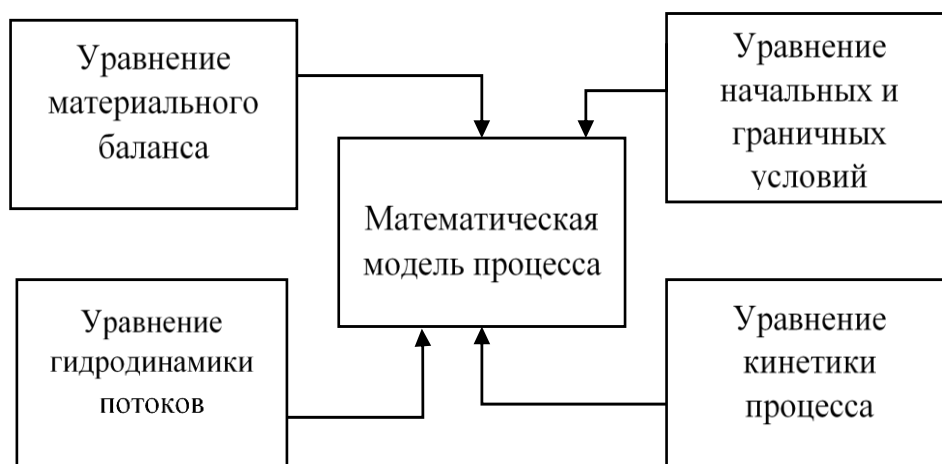


Рисунок 9 – Описание математической модели

В связи с усовершенствованием различных механизмов контроля за работой действующих очистных сооружений и необходимостью оптимизации функционирования очистных сооружений, математическое моделирование все чаще находит применение в описании различных процессов.

Последовательность процессов биохимической очистки моделируется нелинейной, открытой и управляемой системой с устойчивыми стационарными состояниями. В этом случае очистные рассматриваются как система с определенными параметрами [31].

В математическом моделировании существуют базовые модели, которые позволяют определить важные характеристики процессов. Для исследований динамики процессов очистки стоков применимо использование математического пакета, представляющего собой функции цифровой алгебры, в форме программного ресурса Mathcad [42].

Исходными сведениями для математического моделирования послужат технологические параметры материальных потоков сточных вод, поступающих на очистные, результаты лабораторных исследований качественного состава стоков и другие сведения.

В последние годы в нашей стране наблюдается тенденция увеличения использования методов математического описания процессов. Это связано в

первую очередь с необходимостью оптимизации работы действующих сооружений и их реконструкции в силу ужесточения требований к качеству очищенных сточных вод.

Наиболее известными моделями в настоящее время считаются модели активного ила ASM1, ASM2 и ASM3, разработанные специалистами Международной ассоциации по исследованию и контролю очистки воды (IAWPRC). Модели характеризуют процессы изъятия из загрязненных стоков органики и биогенных веществ [43].

В 1987 г. группой исследователей во главе с Могенсом Хенце было предложено математическое описание систем очистки сточных вод, которое теперь носит название ASM1 (модель активного ила № 1) [41]. На принципе этой модели в настоящее время базируется разработка моделей, создаваемых под конкретные узконаправленные производства. ASM1 также объединила систему обозначений, используемых в ходе математического описания разнообразных процессов.

В основу модели положены базовые модели Герберта и Моно. Модель наглядно показывает процессы роста и распада нитрифицирующих и денитрифицирующих бактерий.

Применительно к этой работе рассматривается математическое описание модели аэротенка-вытеснителя, с числом ячеек N. Схематично это представлено на рисунке 10.



### Рисунок 10 – Схема ячеечного аэротенка-вытеснителя

Математическое описание исследуемого объекта содержит как параметры, указанные в технологическом регламенте предприятия, так и параметры, определение которых потребовало проведение экспериментов (исследование сточных вод на содержание в них загрязняющих веществ).

$$\begin{cases} L(t) \leq L_{max}, \\ X(t) \leq X_{max}. \end{cases} \quad (59)$$

где  $L_{max}$  – предельное содержание загрязняющих веществ;

$X_{max}$  – предельное содержание биомассы активного ила.

Для достижения стабилизации процесса необходимо, чтобы эти значения концентраций находились в допустимом диапазоне, не достигая критических значений.

Математическая модель биологической очистки стоков, описывается системой дифференциальных уравнений материального баланса, отражающих кинетику удаления загрязняющих веществ микроорганизмами, показателями содержания биомассы в иле и показатели по растворенному кислороду.

Отношение изменения концентрации загрязняющих веществ ко времени протекания процесса определяем исходя из уравнения:

$$\frac{dL_{\text{ВЫХ}}^j}{dt} = \frac{Q \cdot (1 + R_i)}{V} \cdot (L_{\text{ВЫХ}}^j(i-1) - L_{\text{ВЫХ}}^j(i)) + R_{Li}^j, \quad (60)$$

где  $L_{\text{вых}}^j$  и  $L_{\text{вых}}^j(i-1)$  – концентрация  $j$ -го компонента в рассматриваемой  $i$ -й ячейке и в предыдущей, мг/л;

$Q$  – расход поступающей сточной воды, м<sup>3</sup>/ч;

$V$  – объем ячейки, м<sup>3</sup>;

$R_i$  – коэффициент рециркуляции активного ила;

$R_{Li}^j$  – скорость потребления  $j$ -го субстрата в  $i$ -й ячейке, мг/л·ч.

Исходя из данных технологического регламента производственных процессов о количестве ячеек и фактических показателям поступающих стоков можно вычислить объем поступающих стоков в 1 ячейку за 1 час (для биологической очистки используется 8 аэротенков-смесителей по 8000 м<sup>3</sup> каждый, за 1 ячейку принимаем 1 аэротенк):

$$V = \frac{Q}{N} = \frac{2250}{8} = 281,25 \quad (61)$$

где  $Q$  – объем расхода сточных вод (количество стоков, поступающих на очистку м<sup>3</sup>/ч);

$N$  – количество ячеек.

Для дальнейших расчетов необходимо пояснить значения такого показателя как иловый индекс. Иловый индекс определяется отношением объема активного ила после 30 минут отстаивания 100 мл иловой смеси к 1 г сухого вещества ила.

Ил с характеристиками глубокой минерализации имеет индекс 60 – 90 г/л, значение илового индекса в диапазоне 70 – 120 г/л считается нормальным для работы, а при показателях илового индекса в диапазоне 150 – 200 г/л – ил «плохо работает» (зачастую это происходит из-за увеличения численности анаэробных бактерий, развивающихся в условиях отсутствия кислорода) или попадания сильно токсичных веществ в стоки, что может привести к «вспуханию ила».

Рассчитаем степень рециркуляции активного ила в ячейке:

$$R_i = \frac{a_i}{\frac{1000}{J_i} - a_i} \quad (62)$$

где  $a_i = 3$  – доза ила в аэротенке (фактически в диапазоне от 1,8 до 3 г/л), г/л;  
 $J_i = 110$  – иловый индекс, см<sup>3</sup>/г.

Подставив значения в формулу и производим расчет:

$$R_i = \frac{3}{\frac{1000}{110} - 3} = 0,5 \quad (63)$$

Удельная скорость окисления вычисляется по формуле:

$$R_{Li}^J = \frac{p_{\max} \cdot L_{ex} \cdot C_0}{L_{ex} \cdot C_0 + K_1 \cdot C_0 + K_0 \cdot L_{ex}} \cdot \frac{1}{1 + \varphi \cdot a_i}, \quad (64)$$

где значения приняты по требованиям СНиП для городских стоков, а именно:

$p_{\max}$  – максимальная скорость окисления = 85 мгБПК<sub>полн</sub>/(г·ч);

$L_{ex} = 15$  – БПК<sub>полн</sub> очищенной воды, при полной биологической очистке, мг/л;

$K_1 = 33$  – константа по свойствам органических загрязнителей, мгБПК<sub>полн</sub>/л;

$K_0 = 0,625$  – константа влияния кислорода, мгО<sub>2</sub>/л;

$C_0 = 2$  – содержание растворенного кислорода, мг/л (для нормальных условий работы иловой смеси этот показатель находится в пределах от 1 до 2);

$\varphi = 0,07$  – коэффициент ингибирования активного ила продуктами распада, л/г;

$a_i = 3$  – доза ила, г/л.

Применяя значения, производится расчет  $R_{Li}^J$  мгБПК<sub>полн</sub>/(г·ч):

$$R_{Li}^J = \frac{85 \cdot 15 \cdot 2}{15 \cdot 2 + 33 \cdot 2 + 0,625 \cdot 15} \cdot \frac{1}{1 + 0,07 \cdot 5} = 18 \quad (65)$$

Изменение концентрации биомассы определяется из следующего уравнения:

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{Q \cdot (1 + R_i)}{V} \cdot (X_{i-1} - X_i) + V_{X_i}, \quad (66)$$

где  $X_i$  и  $X_{i-1}$  – концентрация биомассы в рассматриваемой  $i$ -й ячейке и в предыдущей, г/л;

$V_{xi}$  – скорость накопления биомассы, г/л в час.

Динамика изменения концентрации растворенного кислорода описывается третьим уравнением:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{Q \cdot (1 + R_i)}{V} \cdot (C_{i-1} - C_i) + KLa \cdot (C_a - C_i) + R_{ci}, \quad (67)$$

где  $C_i$  и  $C_{i-1}$  концентрация растворенного кислорода в рассматриваемой  $i$ -й ячейке и в предыдущей;

$KLa$  – коэффициент массопередачи кислорода, ч<sup>-1</sup>;

$C_a$  – концентрация насыщения воды кислородом при определенных параметрах температуры и давления, мг/л;

$R_{ci}$  – скорость потребления кислорода, мгО<sub>2</sub>/л в час.

Таким образом математическая модель состоит из трех групп уравнений: уравнения баланса веществ, характеризующее кинетику поглощения веществ; уравнения изменения концентрации биомассы на стадиях процесса; уравнения, характеризующего динамику изменения концентрации растворенного кислорода, участвующего в биохимических превращениях.

$$\begin{cases} \frac{dL_{\text{ВЫХ}}^j}{dt} = \frac{Q \cdot (1 + R_i)}{V} \cdot (L_{\text{ВЫХ}}^j(i-1) - L_{\text{ВЫХ}}^j(i)) + R_{Li}^j, \\ \frac{dX_i}{dt} = \frac{Q \cdot (1 + R_i)}{V} \cdot (X_{i-1} - X_i) + V_{Xi}, \\ \frac{dC_i}{dt} = \frac{Q \cdot (1 + R_i)}{V} \cdot (C_{i-1} - C_i) + KLa \cdot (C_a - C_i) + R_{ci}, \\ L(t) \leq L_{\text{max}}, \quad X(t) \leq X_{\text{max}}. \end{cases} \quad (68)$$

где  $L_{\text{вых}}^j$  и  $L_{\text{вых}}^j(i-1)$  – концентрация  $j$ -го компонента в рассматриваемой  $i$ -й ячейке и в предыдущей, мг/л;

$Q$  – расход поступающей сточной воды, м<sup>3</sup>/ч;

$V$  – объем ячейки, м<sup>3</sup>;

$R_i$  – коэффициент рециркуляции активного ила;

$R_{Li}^j$  – скорость потребления  $j$ -го субстрата в  $i$ -й ячейке, мг/л·ч;

$X_i$  и  $X_{i-1}$  – концентрация активного ила в рассматриваемой  $i$ -той ячейке и в предыдущей, г/л;

$V_{xi}$  – скорость накопления активного ила, г/л · ч.

$L_{max}$  – предельное содержание загрязняющих веществ;

$X_{max}$  – предельное содержание биомассы активного ила.

Далее рассмотрим алгоритм расчетов работы биологических очистных с применением программного продукта Mathcad.

На ниже следующих рисунках 11, 12, 13 представлен ход работы в программном ресурсе Mathcad. Первоначально вводятся исходные данные и производится автоматический пересчет заданных уравнений, вывод таблицы значений и построение графиков.

Исходные данные:

$$\begin{array}{ll} \text{ORIGIN} := 1 \\ \underline{R} := 0.5 & B0 := 0 \\ \underline{V} := 8000 & H10 := 0 \\ Q := 2250 & S0 := 0 \\ R_c := 3 & I_a0 := 0 \\ R_i := 18 & E0 := 0 \end{array} \quad X := \begin{pmatrix} 169 \\ 109.68 \\ 324.26 \\ 75.11 \\ 3 \end{pmatrix} \quad j := 1..100$$

Рисунок 11 – Внесены исходные данные в программу Mathcad



$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} B1 &:= \left[ \frac{Q \cdot (1 + R)}{V} \right] \cdot (B1 - B0) + Rc \\
\frac{d}{dt} Vv1 &:= \left[ \frac{Q \cdot (1 + R)}{V} \right] \cdot (H11 - Vv0) + Rc \\
\frac{d}{dt} S1 &:= \left[ \frac{Q \cdot (1 + R)}{V} \right] \cdot (S1 - S0) + Rc \\
\frac{d}{dt} Ia1 &:= \left[ \frac{Q \cdot (1 + R)}{V} \right] \cdot (Ia1 - Ia0) + Rc \\
\frac{d}{dt} E1 &:= \left[ \frac{Q \cdot (1 + R)}{V} \right] \cdot (E1 - E0) + Ri
\end{aligned}
\quad
D(x, X) := \begin{bmatrix} \left[ \frac{Q \cdot (1 + R)}{V} \right] \cdot (B0 - X_1 + Rc) \\ \left[ \frac{Q \cdot (1 + R)}{V} \right] \cdot (H10 - X_2 + Rc) \\ \left[ \frac{Q \cdot (1 + R)}{V} \right] \cdot (S0 - X_3 + Rc) \\ \left[ \frac{Q \cdot (1 + R)}{V} \right] \cdot (Ia0 - X_4 + Rc) \\ \left[ \frac{Q \cdot (1 + R)}{V} \right] \cdot (E0 - X_5 + Ri) \end{bmatrix}$$

Рисунок 12 – Алгоритм вычислений в программе Mathcad

$z := \text{rkfixed}(X, 0, 10, 100, D) =$

	1	2	3	4	5	6
1	0	169	109.68	324.26	75.11	3
2	0.1	162.143	105.273	310.989	72.131	3.62
3	0.2	155.568	101.048	298.266	69.275	4.214
4	0.3	149.266	96.998	286.068	66.537	4.783
5	0.4	143.224	93.115	274.375	63.913	5.329
6	0.5	137.431	89.392	263.164	61.396	5.853
7	0.6	131.878	85.823	252.417	58.984	6.354
8	0.7	126.554	82.402	242.113	56.671	6.836
9	0.8	121.45	79.122	232.236	54.454	7.297
10	0.9	116.556	75.977	222.766	52.329	7.739
11	1	111.865	72.962	213.687	50.291	8.163
12	1.1	107.368	70.072	204.984	48.337	8.569
13	1.2	103.057	67.302	196.64	46.464	8.959
14	1.3	98.923	64.645	188.641	44.669	9.332
15	1.4	94.961	62.099	180.972	42.948	9.69
16	1.5	91.162	59.657	173.62	41.297	...

Рисунок 13 – Таблица результатов вычислений с данными для построения графика в программе Mathcad

Для демонстрации изменения концентраций загрязняющих веществ данные таблицы представлены в виде графика. Так как мы имеем перечень загрязняющих веществ с численными показателями концентраций в диапазоне от менее 0,015 до 1300 мг/дм<sup>3</sup>, ограничимся выборкой таких загрязнителей, значения концентраций которых будет удобно продемонстрировать для наглядности на графике (рисунок – 14).

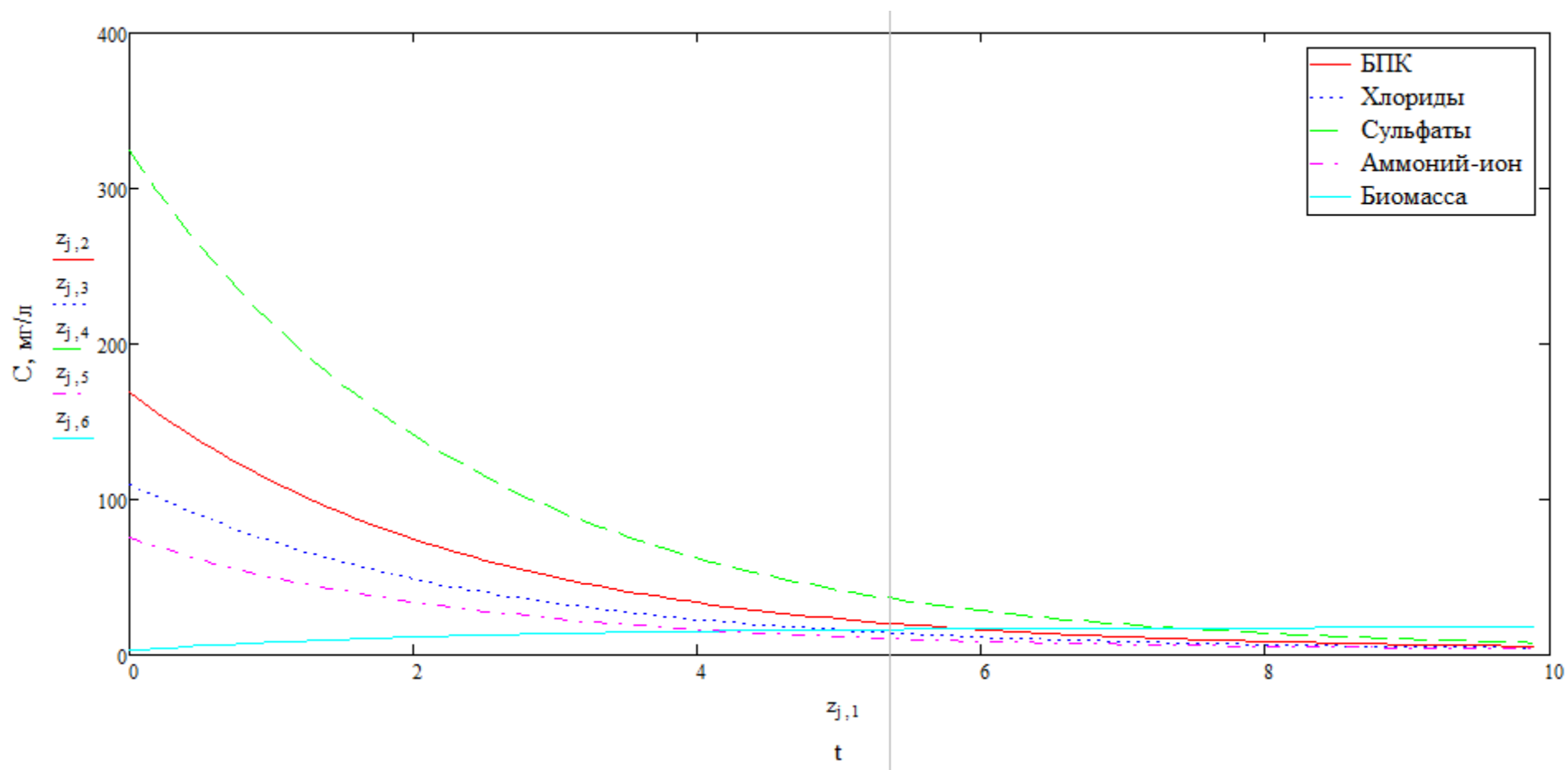


Рисунок 14 – Изменение концентраций компонентов сточных вод в единицу времени

#### **Выводы по 4 главе**

Произведя ряд расчетов и применив программный продукт Mathcad, подтвердились теоретические выводы о том, что жизненный цикл биоценоза (биохимические процессы «удаления» загрязнителей), с соответствующими стадиями роста, стабилизации и спада численности живых микроорганизмов, неразрывно связаны с уменьшением показателей концентраций загрязняющих веществ, находящихся в стоках.

Методы математического моделирования применимы при проведении технологических расчетов и оптимизации работы сооружений биологической очистки стоков. Частные фрагменты моделирования уточняются или проверяются экспериментальным путем, при обработке опытных данных с применением вычислительной техники.

Математическое моделирование применимо для осуществления работ по регулированию качества стоков, поступающих на очистку, а также для проектирования, реконструкции очистных (или при работе на действующих очистных сооружениях), путем разработки алгоритма прогнозирования и анализа результативности работы системы в целом.

Для прогнозирования работы системы взаимодействия загрязняющих веществ, попадающих на очистные сооружения и микрофлоры очистных сооружений, необходимо применение методов математического моделирования.

## Заключение

Работа системы биологических очистных сооружений основана на методах, главная задача которых заключается в удалении из загрязненного стока растворенных минеральных, органических примесей и других составляющих, находящихся во взвешенном или коллоидном состояниях.

Сточные воды промышленных предприятий специфичны и имеют различный состав, в зависимости от специфики производства и используемого сырья в производственных процессах.

Процесс биологической очистки сточных вод основывается на ферментативных процессах, осуществляемых микроорганизмами, входящих в состав биоценоза активного ила. Комфортная жизнедеятельность биоценоза активного ила зависит от многих факторов, в том числе от концентрации поступающих на очистку стоков. Поэтому необходимо производить подготовку стоков перед направлением потока на биологическую очистку.

Проанализировав технологическую схему устройства очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» важно отметить нижеследующее: смешение потоков городской канализации со стоками, поступающими с производственной площадки промышленного объекта в приемной камере цеха биологической очистки является необходимым, так как поступающие на очистку сточные воды городской канализации требуют дополнительного разбавления перед попаданием в биореактор на очистку. Приемная камера служит своего рода «усреднителем потоков». Это связано с тем, что для нормальной работы биологических очистных сооружений важно соблюдать определенные условия, которые как раз и обеспечиваются на стадии перед биологической очисткой в виде контроля условий реакции среды, регулирования температурных условий, регулирования концентрации загрязняющих, токсичных веществ, содержащихся в городских стоках путем разбавления потоком промышленных стоков и др. В ином случае (при очистке исключительно только городских стоков, в отсутствие такого

«разбавления»), учитывая масштабность объекта, система работы очистных потребовала бы дополнительных затрат как ресурсно-сырьевых, так и значительных финансовых, на обеспечение подачи «дополнительной воды для разбавления» из альтернативных источников, возможно даже их поверхностных природных водоемов, что не характеризовало бы этот процесс как целесообразный.

В рамках постановки научного эксперимента проведен анализ поступающих на биологическую очистку смешанных стоков ПАО «Тольяттиазот». Проанализировано порядка 24 определяемых показателей загрязняющих веществ входящих в состав стоков. Исследования производились в лабораторных условиях Филиала ФБУЗ «Центра гигиены и эпидемиологии в Самарской области в г. Тольятти», по общепринятым методикам. Анализ проб сточных вод показал, что концентрации большинства загрязняющих веществ, содержащихся в сточных водах (поступающих на очистные сооружения), меняются в сторону уменьшения после прохождения системы биологических очистных сооружений, что говорит о том, что система биологических очистных сооружений работает эффективно в отношении большинства загрязняющих веществ. Однако наряду с уменьшением концентраций, выявлено и недостаточное снижение концентрации по меди, которое не удовлетворяет условия нормативных показателей для сброса в водный объект.

Проанализировав существующие методы математического моделирования, была выбрана оптимальная применительно к системе работы очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот». Подтвердились теоретические выводы о том, что жизненный цикл биоценоза (биохимические процессы «удаления» загрязнителей), с соответствующими стадиями роста, стабилизации и спада численности живых микроорганизмов, неразрывно связаны с уменьшением показателей концентраций загрязняющих веществ, находящихся в стоках.

Методы математического моделирования применимы при проведении технологических расчетов и оптимизации работы сооружений биологической очистки стоков. Частные фрагменты моделирования уточняются или проверяются экспериментальным путем, при обработке опытных данных с применением вычислительной техники.

Математическое моделирование применимо для осуществления работ по регулированию качества стоков поступающих на очистку, а также для проектирования, реконструкции очистных (или при работе на действующих очистных сооружениях), путем разработки алгоритма прогнозирования и анализа результативности работы системы в целом.

Для прогнозирования работы системы взаимодействия загрязняющих веществ, попадающих на очистные сооружения и микрофлоры очистных сооружений, необходимо применение методов математического моделирования.

## Список используемых источников

1. Ботук Б. О. Очистка бытовых сточных вод. М. : Издательство Министерства коммунального хозяйств, 1949.
2. Вавилин В. А. Время оборота биомассы и деструкция органических веществ в системах биологической очистки. М., Наука, 1986.
3. Варваров В. В., Брындина Л. В., Ильина Н. М. Биологическая очистка сточных вод. Экология и безопасность жизнедеятельности, 1996, №1.
4. Водный кодекс Российской Федерации от 03.06.2006 № 74-ФЗ. ст. 37 Общее положение о водопользовании // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 05.02.2020 г.).
5. Воронов Ю. В. Исследования по очистке сточных вод. – М.: изд. МИСИ им. В. В. Куйбышева, 1975.
6. Гельфанд Е. Д. Основы биологической очистки сточных вод: лекция для студентов, обучающихся по специальностям 210400.62, 240100.62, 280200.62, 240406.01, 200402.01. А. : 2012.
7. ГОСТ 31869-2012. Вода. Методы определения содержания катионов (аммония, бария, калия, кальция, лития, магния, натрия, стронция) с использованием капиллярного электрофореза. Дата принятия: 01.01.2014. М.: Стандартиформ, 2019 // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).
8. ГОСТ 33045-2014 Вода. Методы определения азотсодержащих веществ (с Поправками). Дата принятия: 11.11.2014. М. : Стандартиформ, 2019 // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).
9. Загорская Е. П. Биоценоз активного ила в процессах нитриденитрификации как индикатор качества очистки сточных вод. / Инновации и «зеленые» технологии: Вторая Всероссийская научно-практическая

конференция: сборник материалов и докладов / под ред. С. В. Афанасьева, Т. С. Кобзарь, С. В. Сердюковой. Тольятти, 2019.

10. Козлов М. Н. Микробиологический контроль активного ила биореакторов очистки сточных вод от биогенных элементов / М. Н. Козлов, А. Г. Дорофеев, В. Г. Асеева. – М.: Наука, 2012. – 80 с. – ISBN 978-5-02-038455-2 (в пер.).

11. Лысков В. В. Микробиология: учеб. пособие – Минск: БГУ, 2007.

12. ПНД Ф 14.1:2:3.110-97 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации взвешенных веществ в пробах природных и сточных вод гравиметрическим методом. 2016 г. // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

13. ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97 Количественный химический анализ вод. Методика измерений рН проб вод потенциометрическим методом. Издание 2018 г. // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

14. ПНД Ф 14.1:2:3:4.179-2002 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий) ализаринкомплексом // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

15. ПНД Ф 14.1:2:3:4.240-2007 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации сульфат-ионов в питьевых, поверхностных, подземных и сточных водах гравиметрическим методом // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

16. ПНД Ф 14.1:2:4.4-95 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой



кислотой (с изменением и дополнением № 1) // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

17. ПНДФ 14.1:2:4.50-96 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой (с изменениями и дополнениями № 1) // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

18. ПНД Ф 14.1:2:4.84-96 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации формальдегида в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом с ацетилацетоновым реактивом. Издание 2018 г. // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

19. ПНД Ф 14.1:2:4.111-97 Методика измерений массовых концентраций хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим методом // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

20. ПНД Ф 14.1:2:4.112-97 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации фосфат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с молибдатом аммония (с изменениями и дополнениями № 1) // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

21. ПНД Ф 14.1:2:4.114-97 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом // ИСС

«ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

22. ПНДФ 14.1:2:4.123-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимического потребления кислорода после n-дней инкубации в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах (с изменениями и дополнениями) // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

23. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 Количественный химический анализ. Методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

24. ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000 Методика измерений массовых концентраций анионных поверхностно-активных веществ в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Издание 2014 г. // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

25. ПНД Ф 14.1:2:4.166-2000 Методика выполнения измерений концентрации алюминия в пробах природных, очищенных сточных и питьевых вод фотометрическим методом с алюминоном // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

26. ПНД Ф 14.1:2:4.170-2000 Методика количественного химического анализа питьевых, хозяйственно-бытовых и поверхностных вод на содержание фенола методом жидкостной хроматографии. Издание 2006 г. // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

27. ПНДФ 14.1:2:4.190-03 Количественный химический анализ вод. Методика определения бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых, и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости «Флюорат-02» / Министерство природных ресурсов РФ. – М. , 2007 // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 19.02.2020 г.).

28. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (с изменениями – Приказ от 12.10.2018 г. № 454) / Официальный интернет-портал правовой информации [www.pravo.gov.ru](http://www.pravo.gov.ru), 16.01.2017, № 0001201701160006.

29. Разрешение № 21 на сброс загрязняющих веществ в окружающую среду (водный объект)» от 24.12.2018 г. № 1660.

30. Роговская Ц. И. Биохимический метод очистки производственных сточных вод. М. : Издательства литературы по строительству, 1967.

31. Саати Т. Принятие решений. Методы анализа иерархий. – М.: Радио и связь, 1993.

32. Санитарные правила и нормы 2.1.5.980-00 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод». М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000 год. // ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации (дата обращения 05.02.2020 г.).

33. Технологический регламент работы цеха № 15 Очистные сооружения ПАО «Тольяттиазот».

34. Харькина О. В. Эффективная эксплуатация и расчет сооружений биологической очистки сточных вод / О. В. Харькина. Волгоград: Панорама, 2015. – 433, [7] с. – (Очистка сточных вод. Концепция 10 шагов).
35. Яковлев С. В., Скирдов И. В., Швецов В. Н. и др. Биологическая очистка производственных сточных вод: Процессы, аппараты и сооружения / Под ред. С. В. Яковлева. – М. : Стройиздат 1985. – 208 с., ил. – (Охрана окружающей природной среды).
36. Яковлев С. В., Карелин Я. А., Ласков Ю. М., Воронов Ю. В. Очистка производственных сточных вод. – М. : Стройиздат, 1979. – 627 с.
37. Bjornsson L., Hugenholtz P., Tyson G. W., Blackall L. L. Filamentous Chloroflexi (green non-sulfur bacteria) are abundant in wastewater treatment processes with biological nutrient removal // *Microbiology*. 2002. № 148. P. 2309-2318.
38. Borowski D., Huddleston W., Thorp B. Schussen Aktivplus: reduction of micropollutants and of potentially pathogenic bacteria for further water quality improvement of the river Schussen, a tributary of Lake Constance, Germany / Borowski D., Huddleston W., Thorp B. // *International Journal of Energy and Environmental Engineering*. December 2014, Volume 5, Issue 4, pp 387–397.
39. Hoinkis J. Optimal design of an activated sludge plant: theoretical analysis / Hoinkis J. // *Applied Water Scienc*, June 2013, Volume 3, Issue 2, pp 375–386.
40. Madoni P. Protozoa as indicators of wastewater treatment efficiency. In: *The Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. Edited by D. Mara and N. Horan. Elsevier. 2003. P. 361-371.
41. Nagao N. On some test Criteria for Covariate Matrix. // *Aun. Stat.* - 1973, v.1, No 4, p. 700-900.
42. Mathcad User's Guide. Mathcad 8 Professional Academic. MathSoft, Inc., Cambridge, MA, 1998.
43. Mei Liu, Elizabeth Summer, Sarah Duggleby. Control of filamentous bacteria induced foaming in wastewater systems: <https://www.google.ru/patents>.

44. Microbial Ecology of Activated Sludge. Ed. By R. Seviour, P. H. Nielsen. London: IWA Publishing. 2010.

45. Nielsen J. L., Nielsen P. H. Quantification of functional groups in activated sludge by microautoradiography // Water Science and Technology. 2002. V. 46 (1-2) P. 389-395.

46. Stevenson B. S., Eichorst S. A., Wertz J. T. et al. New strategies for the cultivation and detection of previously uncultured microbes // Applied and Environmental Microbiology. 2004. V. 70. № 8. P. 4747-4755.

## Приложение А

### Лабораторное оборудование и приборы для проведения исследований проб сточных вод



Рисунок А.1 – Количественный химический анализ (КХА) сточных вод на содержание нитратов

Продолжение приложения А



Рисунок А.2 – Количественный химический анализ (КХА) сточных вод на содержание фосфатов



Рисунок А.3 – КХА сточных вод на содержание фосфатов

Продолжение приложения А



Рисунок А.4 – Определение содержания сухих веществ в пробе сточных вод



Рисунок А.5 – Сушильный шкаф (сухой остаток, взвешенные вещества)



Продолжение приложения А

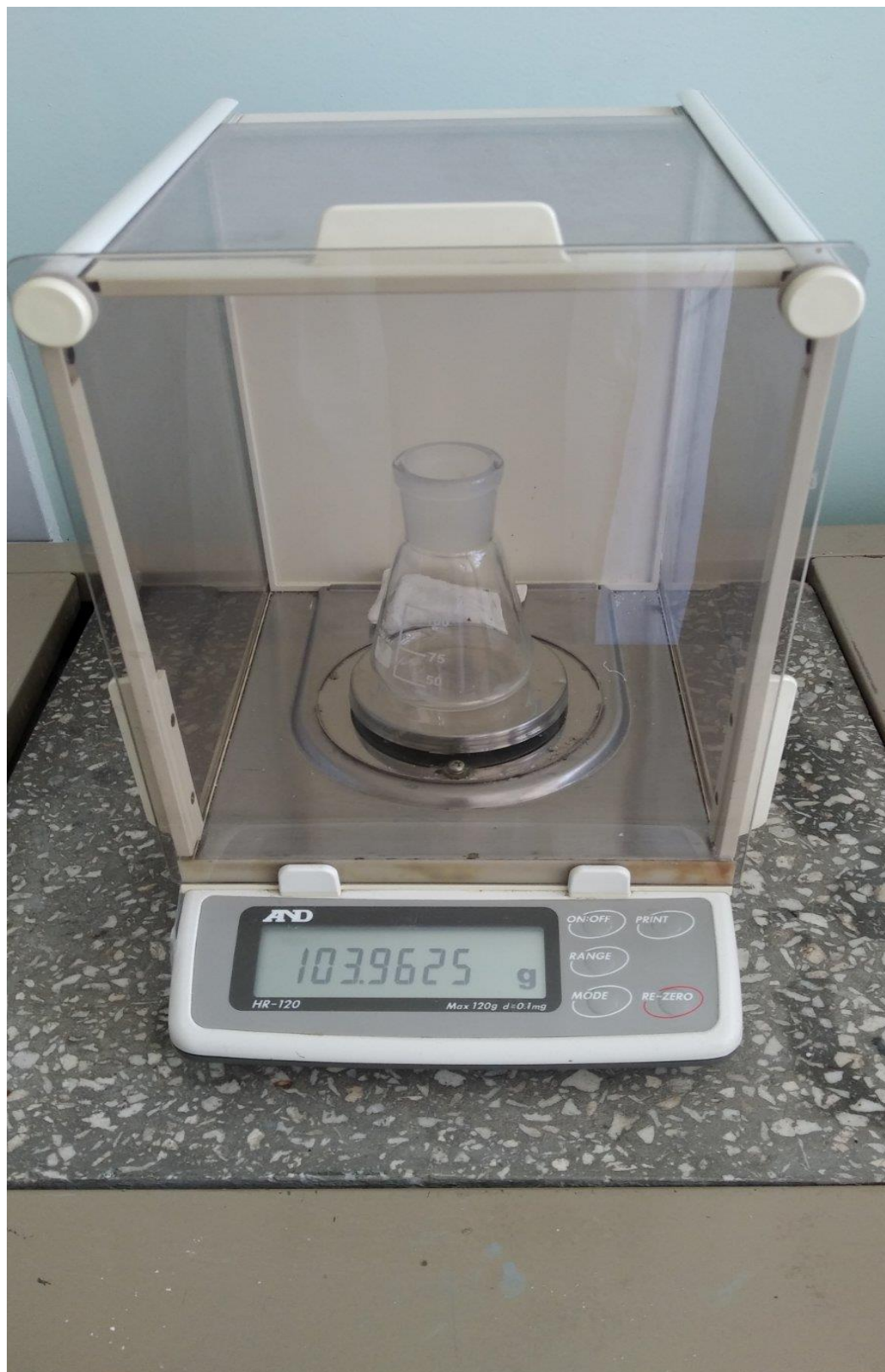


Рисунок А.6 – Весы лабораторные (для определения сухого остатка сульфатов, взвешенных веществ)

Продолжение приложения А



Рисунок А.7 – Спектрофотометр (применяется при определении железа, аммиака, нитратов, фосфатов, хлоридов)



Рисунок А.8 – КФК 3-01 зомз (применяется при определении алюминия)

Продолжение приложения А



Рисунок А.9 – муфельная печь (для определения сульфатов)



Рисунок А.10 – «Флюорат 02 – 2М» (прибор для определения АПАВ, ХПК)

## Продолжение приложения А



Рисунок А.11 – Атомный спектрофотометр «Шумадзу АА 700» (для определения цинка, свинца, кадмия, мышьяка, никеля, меди)



Рисунок А.12 – прибор «Хромос» (для определения фенола)