

А. С. Сироткин, И. У. Абитаева, Т. В. Лапшина,  
Т. В. Кирилина, Р. З. Агзамов

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА БИОФИЛЬТРАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Ключевые слова:* биологическая очистка, биофильтрация, сточные воды производства нитроцеллюлозы.

*Исследован процесс биофильтрации модельного раствора сточных вод, а также промышленного стока производства нитроцеллюлозы. Отмечено, что в условиях аэрируемого биофильтра с использованием специализированного микробиоценоза может быть достигнуто комплексное удаление органических веществ, а также неорганических веществ, таких как нитриты, нитраты, сульфаты.*

*Key words:* biological treatment, biofiltration, nitrocellulose production waste water.

*The process of model solution of waste water biofiltration and industrial effluent production of nitrocellulose was researched. Was noted that in the aerated biological filter using a specialized microbiota can be achieved complete removal of organic substances and inorganic substances such as nitrite, nitrate, sulfate.*

### Введение

Для процесса производства нитроцеллюлозы характерно образование значительного количества сточных вод. При этом представляется очевидным, что сброс недостаточно очищенных сточных вод обуславливает возрастание антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Для снижения вредного воздействия стоков на природные водоемы на промышленных предприятиях используются станции нейтрализации, где значения показателя рН сточных вод поддерживают в диапазоне нейтральных значений от 6,5 до 8,5 путем внесения в среду щелочных растворов каустической соды или известкового молока. Кроме нейтрализации сточных вод по величине рН, на предприятиях по производству нитроцеллюлозы (НЦ) предусмотрено удаление из воды взвешенных частиц путем их седиментации в отстойниках-шламонакопителях.

Однако сточные воды, прошедшие обработку вышеописанными методами, характеризуются превышением содержания растворенных соединений, а именно сульфат-, нитрит-, и нитрат-ионов, а также некоторых органических веществ сверх предельно допустимых значений для сбросов в водоемы рыбохозяйственного назначения. Большинство из указанных растворенных веществ эффективно утилизируется микроорганизмами в качестве источников питания (субстрата) для собственного роста и развития [1]. В связи с этим физико-механические методы обработки сточных вод могут быть эффективно дополнены методами их биологической очистки.

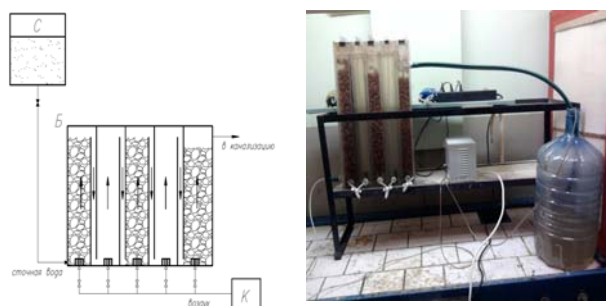
Одним из методов биологической обработки сточных вод является их биофильтрация. Известно, что биофильтрация сточных вод обладает рядом преимуществ по сравнению с их очисткой суспензионной биомассой в аэротенках [2]. В этой связи актуальным является изучение биофильтрации сточных вод рассматриваемых производств.

На первом этапе настоящей экспериментальной работы исследовался процесс

биофильтрации модельных растворов сточных вод. Для этой цели использовалась лабораторная биофильтрационная установка с аэрируемыми секциями. В дальнейших исследованиях на биофильтрацию подавалась реальная сточная вода - химически загрязненный сток производства НЦ.

### Биофильтрация модельного раствора сточных вод

Аэрируемый биофильтр представлял собой прямоугольный резервуар, выполненный из органического стекла и разделенный на 5 последовательных вертикальных секций высотой 500 мм и поперечным сечением 50×55 мм, оснащенных индивидуальными системами аэрации. С целью снижения гидравлического сопротивления потоку, уменьшения заиливания, а также для простоты отбора проб воды, 2-я и 4-я секции биофильтра оставались свободными от загрузки. В качестве загрузки биофильтра использовался керамзит. Время пребывания в биофильтре модельного раствора сточных вод не превышало 6 часов. На рисунке 1 представлена схема лабораторного биофильтра.



**Рис. 1 – Схема и внешний вид экспериментального аэрируемого биофильтра: Б – биофильтр; С – емкость-сборник поступающих на очистку сточных вод; К – компрессор для аэрации**

В качестве культуральной среды выступал раствор биогенных веществ, содержащий инокулят

– сообщество микроорганизмов КТ с титром  $2 \times 10^8$  КОЕ/мл. Раствор биогенных веществ содержал, г/дм<sup>3</sup>:

- Сахароза – 20;
- NH<sub>4</sub>Cl – 0,1;
- KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 0,015.

В состав инокулята входят, в частности, *Bifidobacterium animalis* и др. виды, *Lactobacillus casei* и др. виды, *Streptococcus lactis*, *Rhodospseudomonas palustris*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida utilis*, *Streptomyces albus*, *Streptomyces griseus*, *Aspergillus oryzae*, *Mucor hiemalis*.

С целью накопления биомассы на керамзите предварительно проводилась циркуляция активированной микробной суспензии в биофильтрационной системе в течение 7 суток.

Процесс непрерывной биофильтрации сточных вод по окончании пускового периода, связанного с накоплением биомассы на поверхности загрузки биофильтра и обеспечения эффективного удаления компонентов сточных вод, занимал не менее 14 суток.

Эффективность очистки модельного раствора сточных вод в лабораторной биофильтрационной установке в период ее испытания оценивали по изменению основных физико-химических показателей (табл. 1).

**Таблица 1 - Изменение показателей модельного раствора сточной воды в процессе биофильтрации**

Показатель	Поступающая сточная вода	Очищенная сточная вода
ХПК, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	100-240	менее 20
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	6,4-11,5	4,4-6,7
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	0,03-0,2	менее 0,01
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	2,2-2,5	менее 0,2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	311-459	256-297
pH	5,8-6,5	7,0-8,1

Количественное определение ионов аммония, нитрит- и нитрат-ионов производилось по стандартным методикам [3-5]. Содержание сульфатов определяли с помощью гликолевого реагента в кислой среде [6], химическое потребление кислорода (ХПК) - методом бихроматной окисляемости [7]. Значения pH измеряли с помощью анализатора «Эксперт-001».

Значения основных физико-химических показателей модельного раствора сточной воды в процессе биофильтрации позволяют сделать вывод о том, что наблюдалось глубокое удаление азота нитритов и нитратов, а также органических веществ, оцениваемых по значениям ХПК. Эффективность очистки сточных вод от аммонийного азота составляла не менее 36%, от сульфат-ионов – не менее 18 %.

#### Исследование процесса биофильтрации сточных вод производства НЦ

Для подтверждения полученных результатов, свидетельствующих о возможности

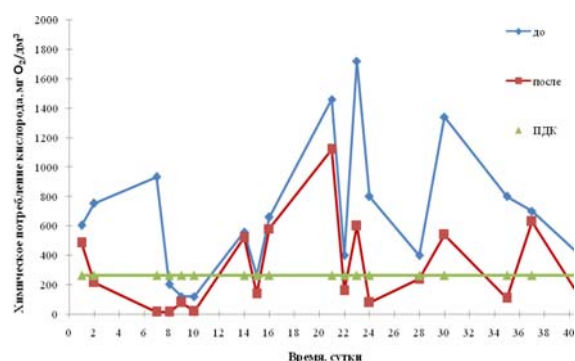
применения биофильтрационной очистки сточных вод с обеспечением ее достаточно высокой эффективности, на следующем этапе исследований был проанализирован процесс очистки промышленных сточных вод. Для этого использовали аэрируемую биофильтрационную установку. Ранее было показано, что в процессе ее эксплуатации в загрузке биофильтра чередуются аэробные, анаэробные и аноксические зоны, обуславливающие развитие различных микробных групп для глубокого удаления комплекса веществ, являющихся примесями сточных вод [8].

Так же как и в биофильтре на первом этапе исследований, для накопления биомассы первоначально в течение 7 дней проводили рецикл культуральной среды объемом 10 дм<sup>3</sup> через биофильтр. В качестве инокулята в биофильтрационную установку вводили описанный выше консорциум микроорганизмов.

Воду в биофильтр непрерывно подавали перистальтическим насосом. Время пребывания воды в биофильтре составляло от 5 до 6 часов.

По окончании пускового периода на биофильтрацию непрерывно подавали химически загрязненный смешанный производственный сток. Эффективность биофильтрации сточных вод оценивали по изменению их основных физико-химических характеристик.

Результаты изменения показателя ХПК представлены на рисунке 2.



**Рис. 2 – Изменение ХПК в сточной воде в процессе биофильтрации**

Как видно из рисунка 2, концентрация органических веществ в поступающем стоке варьировала в широких пределах от 120 мг/дм<sup>3</sup> до 1720 мг/дм<sup>3</sup>. При этом величина удаления органических веществ по ХПК составляла от 40 мг/дм<sup>3</sup> до 1120 мг/дм<sup>3</sup>.

В процессе исследований отмечено, что постепенное увеличение нагрузки по органическим веществам приводит к увеличению эффективности их удаления (1, 2 и 7 сутки). Однако, согласно полученным данным, наиболее эффективное снижение органических веществ наблюдается при ХПК не более 1000 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Поддержание постоянной нагрузки по органическим веществам также приводит к увеличению эффективности их удаления (9 и 10 сутки).

Резкое уменьшение нагрузки по органическим веществам приводит к увеличению количества взвешенных веществ на выходе из биофильтра (22 и 28 сутки) и уменьшению количества удаленных органических веществ.

Количество аммонийного азота в поступающем стоке незначительно и, очевидно, является недостаточным для конструктивного обмена микроорганизмов в составе биопленки. Отмечено увеличение концентрации ионов аммония в очищенной воде в среднем в 2,8 раза, вероятно, связанное с отмиранием части биомассы.

В процессе биофильтрации наблюдается стабильное уменьшение концентрации нитратов, вероятно в результате протекания процессов денитрификации и других анаэробных процессов.

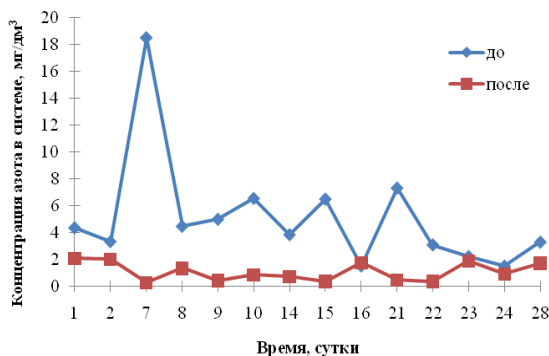
Изменение концентрации нитрит-ионов имеет не столь однозначный характер. Наряду с уменьшением концентрации нитритов, связанным, вероятно, с их биологическим окислением до нитратов согласно 2-ой фазе нитрификации, наблюдается и увеличение их концентраций в сточной воде (8, 16 и 28 сутки), что может быть вызвано протеканием разнообразных процессов, например, окислением аммонийного азота (1-ая фаза нитрификации).

Эффективность удаления нитритов и нитратов в процессе биофильтрации составляет, в среднем, 75 - 76%.

На протяжении первых 30-ти суток непрерывного процесса биофильтрации концентрация ионов аммония в поступающем стоке меняется в пределах от 0,04 мг/дм<sup>3</sup> до 0,52 мг/дм<sup>3</sup>, нитрит-ионов от 0,1 мг/дм<sup>3</sup> до 2,28 мг/дм<sup>3</sup>, нитрат-ионов от 4 мг/дм<sup>3</sup> до 80,7 мг/дм<sup>3</sup>.

Увеличение нагрузки по аммонийному азоту сопровождается снижением его концентрации с 170,6 мг/дм<sup>3</sup> до 134,7 мг/дм<sup>3</sup> в очищенной воде, однако концентрация окисленных форм азота при этом не увеличивается, что говорит о потреблении аммонийного азота микроорганизмами биопленки для конструктивного обмена.

На рисунке 3 представлено изменение концентрации общего азота в системе.

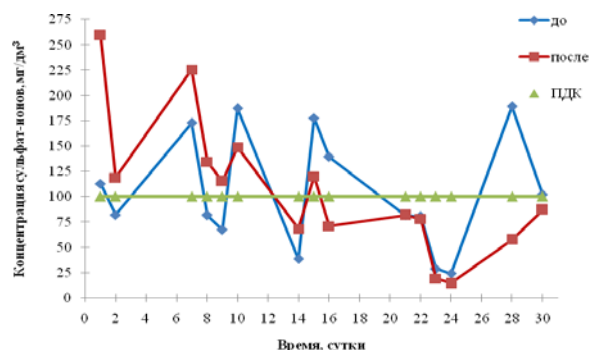


**Рис. 3 – Изменение концентрации общего азота в системе в процессе биофильтрации**

Согласно данным, представленным на рисунке 3, в процессе экспериментальной работы наблюдается глубокое удаление неорганических форм азота из системы, предположительно в виде

атмосферного азота – безопасного для окружающей среды компонента.

На рисунке 4 представлены результаты изменения соединений серы в процессе биофильтрации сточных вод.



**Рис. 4 - Изменение концентрации сульфат-ионов в процессе биофильтрации**

Поступающий сток характеризовался непостоянством качественного и количественного состава, причем зачастую концентрации сульфат-ионов в сточной воде превышают нормы для сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения. Тем не менее, по мере развития биопленки и увеличения её биомассы, следует ожидать развития процессов сульфат-редукции соответствующими микроорганизмами биоценоза в анаэробных и аноксических зонах загрузки биофильтра. Тенденция к этому отчетливо наблюдается на рис. 4, начиная с 9-10-х суток.

В процессе исследований было отмечено выпадение осадка волокнистой структуры в секциях 2 и 4, свободных от керамзита. Массовая доля нитроцеллюлозы в осадке из секции 2 составляет 9,5 %, из 4 секции – 5,6 %. Эти данные свидетельствуют о «проскоке» взвешенных веществ (нитроцеллюлозы) в составе сточных вод, поступающих на биофильтрацию из первичных отстойников. Следует отметить, что в результате механической фильтрации около половины взвешенных веществ (нитроцеллюлозы) задерживается в секции, заполненной керамзитом.

Представленные на рисунке 4 данные подтверждают вероятность того, что в первые 14 суток эксперимента происходит накопление взвешенных веществ в секциях биофильтра и забивание ими пор между частицами керамзита, что приводит к увеличению анаэробных зон в системе. Вероятно, вследствие описанного выше процесса именно в таких зонах наиболее активно происходит диссимиляционное восстановление сульфатов под действием анаэробных сульфатредуцирующих бактерий, накопленных в составе биопленки.

Общее число гетеротрофных микроорганизмов, распределенных в объеме биофильтра по секциям, составляло:

- 1 секция –  $22 \times 10^7$  КОЕ/см<sup>3</sup>,
- 3 секция –  $12 \times 10^7$  КОЕ/см<sup>3</sup>,
- 5 секция –  $9 \times 10^7$  КОЕ/см<sup>3</sup>.

Представленные значения свидетельствуют об несколько более интенсивном потреблении

доступного субстрата в первой секции. Кроме того, последняя секция выступает более всего в качестве механического фильтра.

Таким образом, результаты проведенной экспериментальной работы позволяют сделать вывод о том, что для эффективной биологической очистки сточную воду следует предварительно кондиционировать по следующим показателям и их значениям:

- рН 6,8 – 7,5;
- N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> от 10 до 60 мг/дм<sup>3</sup>;
- ХПК не более 800 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Вместе с тем отмечено, что содержание нитратов в исследуемых пробах обеспечивало нормы на сброс очищенной воды в водоемы рыбохозяйственного назначения.

По истечении 14 суток эксперимента в системе отмечалось усиление роли анаэробных микроорганизмов в составе биопленки, что приводило к снижению концентрации сульфат-ионов в результате их восстановления.

Кроме того, известно, что восстановленные соединения способствуют химическому разложению НЦ [9], вступая в реакцию с нитрогруппами в ее составе. При этом НЦ способна переходить в целлюлозу, тем самым, повышать биохимический показатель сточных вод.

### Заключение

Исследован процесс биофильтрации модельного раствора сточных вод производства нитроцеллюлозы в аэробных и анаэробных условиях.

Отмечено, что в условиях аэрируемой биофильтрации устойчиво обеспечивается снижение концентраций органических веществ, также нитрит- и нитрат-ионов.

Показано, что эффективность микробной утилизации сульфат-ионов исследованным микробиоценозом растет по мере развития

биопленки и формирования анаэробных и аноксических зон в биофильтре.

### Литература

1. Семенова Е.Н. Процессы биотрансформации азота в технологиях очистки сточных вод / Е.Н. Семенова, А.С. Сироткин // Вестник Казанского технологического университета. - 2008. - №1. — с. 42-52.
2. Агзамов Р.З. Биологические методы утилизации отходов производства нитроцеллюлозы / Р.З. Агзамов и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – т. 15. - № 20. с. 172-175.
3. ПНД Ф 14.1:2.1-95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. – Утв.: Минприроды России, 20.03.1995. – 22 с.
4. ПНД Ф 14.1:2.4-95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. – Утв.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ, 20.03.1995. – 16 с.
5. 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. Утв.: ФБУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 23.03.2011. – 18 с.
6. Вайнштейн М.Б. Учебное пособие по водной микробиологии и биогеохимии / М.Б. Вайнштейн, В.А. Алфёров, А.В. Вацурина // Тула: Изд-во ТулГУ. – 2007. – 145 с.
7. Лурье Ю. Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. - 4-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1974. – 336 с.
8. Пространственное распределение азоттрансформирующих микроорганизмов в процессе биофильтрации сточных вод / Т.В. Кирилина, А.С. Сироткин, М. Денеке // Вода: химия и экология, 2012. - №5. – С. 60-65.
9. Петрова, О.Е. Трансформация нитроэфира целлюлозы сульфатредуцирующей бактерией *Desulfovibrio desulfuricans* 1388: дис. канд. техн. наук / О. Е. Петрова ; Каз. гос.ун-т. – СПб. 2004. -114 л.

© А. С. Сироткин – д-р техн. наук, проф., зав. каф. промышленной биотехнологии КНИТУ, asirotkin@mail333.com; И. У. Абитова – магистрант КНИТУ, Inurashka@mail.ru; Т. В. Лапшина – магистрант КНИТУ, Tayalap@yandex.ru; Т. В. Кирилина – канд. техн. наук, асс. каф. промышленной биотехнологии КНИТУ, tvkirilina@mail.ru; Р. З. Агзамов – канд. техн. наук, нач. лаб. 1074 центра по синтезу и разработке компонентов для порохов, сгорающих материалов и топлив ФКП «ГосНИИХП», raushan86@yandex.ru.