При сорбции ионов цинка на катионите в H^+-форме в статических условиях pH уменьшается на 0,3–1,5 единиц в зависимости от состава исходного раствора; степень извлечения цинка, как видно из табл. 2, в большинстве случаев приближается к 1. Степень извлечения из раствора ионов натрия достигает 80–90%.

* * *

1. Проведенные исследования позволяют сделать заключение о том, что при контакте с очищаемым раствором ионит независимо от его исходной формы переходит в смешанную водородно-натриевую форму, что является причиной близких значений степени извлечения цинка из растворов в статическом режиме ионитами, которые первоначально находятся как в Na^+-, так и в H^+-форме.

2. В реальных промышленных условиях при неконтролируемом изменении концентраций компонентов в стоке более предпочтительной является H^+-форма ионита или смешанная водородно-натриевая форма. При очистке растворов с низкой концентрацией ионов цинка и высокой концентрацией сульфата натрия смешанная форма является особо предпочтительной.

3. Отработанный ионит находится в смешанной Zn^{2+}, Na^+-форме. Раствор, образующийся при регенерации ионита в H^+-форму серной кислотой и содержащий $ZnSO_4$, H_2SO_4 и Na_2SO_4, может быть снова использован для коррекции состава осадительных ванн вискозного производства.

1. Анализ минерального сырья / Под общ. ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. 2 изд. Л., 1956.
2. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. 2 изд. М., 1986. Т.1. С.29.
3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М., 1984.
4. Вулих А.И. Ионообменный синтез. М., 1973.

УДК 628.356:628.336.511.512

Н.С. РУЧАЙ, Р.М. МАРКЕВИЧ, И.А. ГРЕБЕНЧИКОВА, В.Н. ГРИНЬКО, Н.В. ГРИЦ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ИММОБИЛИЗОВАННОЙ МИКРОФЛОРОЙ

The process of biotechnological production waste water purification using immobilized on fibre carriers microorganisms was investigated. The highest level of chemical oxygen demand (COD) removal of 89,8% was obtained under anaerobic conditions.

Энергетические и экологические недостатки традиционных аэробных процессов очистки сточных вод [1] обусловливают необходимость исследований по разработке альтернативных бескислородных биологических процессов, имеющих ряд преимуществ: незначительные энергетические затраты; возможность одновременного получения биогаза; небольшой прирост биомассы активного ила и легкость его обезвоживания; возможность очистки концентрированных стоков.

Широкому распространению технологий анаэробной очистки сточных вод препятствует недостаточная изученность биологического процесса и его низкая скорость. Последний недостаток может быть в значительной степени нивелирован при использовании иммобилизованной микрофлоры.

В настоящей статье представлены результаты выполненного исследования процесса очистки сточных вод биотехнологического производства в анаэробных условиях иммобилизованной микрофлорой.

Материал и методика

В качестве носителей для иммобилизации микроорганизмов-деструкторов использованы полиакрилонитрильное (нитрон) и полиамидное (капрон) волокна. Выбор носителей, удовлетворяющих требованиям по механической прочности и химической стойкости, обусловлен результатами проведенных нами исследований, а также имеющимися в литературе данными. Сорбционная емкость волокнистых носителей по дрожжевым клеткам (Saccharomyces) достигает 500 мг/г, по бактериальным (Pseudomonas) — 200 мг/г по сухой массе.

Объектом исследования являлись сточные воды Бобруйского гидролизного завода, нейтрализованные известковым молоком до pH 6,0–6,5. Уровень загрязненности исходных сточных вод и биологически очищенных вод (БОВ) оценивали по широкому спектру параметров. Химическое (ХПК) и биологическое (БПК) потребление кислорода, содержание взвешенных и растворенных органических и неорганических, а также редуцирующих веществ определяли согласно методикам [2]. Лигногуминовые вещества устанавливали путем адсорбции их на активированном угле при пониженной температуре с последующей экстракцией этанолом и гравиметрическим определением сухого остатка после удаления экстрагента [3]. Методики определения сульфатов и различных форм азота приведены в [4]. Содержание ионов хлора устанавливали методом ионометрии с помощью хлорселективного электрода. Для определения фосфора в минеральных и органических соединениях использовали метод, основанный на реакциях получения молибденовой сини. Фосфор в минеральных соединениях определяли после озоления сухого остатка пробы [2]. Содержание ионов меди, железа, свинца, кадмия, никеля устанавливали методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе С-115М-1 в пламени смеси ацетилен-воздух.

Процесс очистки сточных вод моделировали на лабораторной установке, включающей 4 колонных биореактора объемом от 1 до 2,5 л. Технологическая обвязка биореакторов была выполнена таким образом, что каждый из аппаратов мог функционировать автономно, либо в составе 2-, 3- или 4-ступенчатой батареи. Три первых аппарата были оборудованы для ведения анаэробного процесса, в четвертый подавался воздух через барботер с расходом 0,15–0,20 объемов на объем аппарата в минуту. Требуемый температурный режим (29–33°С) поддерживался термостатированием. Подачу и дозировку жидкости осуществляли перистальтическими насосами. Скорость протока среды варьировалась в пределах 0,02–0,12 $ч^{-1}$. Для каждого биореактора была предусмотрена возможность циркуляции жидкости по замкнутому контуру через аппарат, что необходимо для осуществления иммобилизации микрофлоры на носителе. Носитель располагался в биореакторе линейно вертикальными слоями (волокно нитрон) или загружался в аппарат в виде бахромы (полиамидное волокно). Плотность загрузки носителя 15–18 г/л. Для накопления микроорганизмов-деструкторов в естественных условиях и закрепления их на носителе сточные воды рециркулировали через реактор, заполненный носителем, в течение 24–72 ч. При проведении многоступенчатой очистки биореакторы включали в работу последовательно, начиная с первого аппарата. Путем подачи свежей сточной воды вытесняли жидкость из первого аппарата во второй с циркуляцией жидкости в каждом аппарате и выдержкой в течение суток. Аналогично заполнялись последующие биореакторы. После заполнения всех аппаратов батарею переводили на непрерывный проток жидкости.

Такая установка позволяла испытывать различные методы периодической или непрерывной очистки сточных вод. Нами исследованы следующие варианты процесса очистки: 1) аэробная очистка свободной и иммобилизованной микрофлорой активного ила; 2) 1–3-ступенчатая анаэробная биологическая очистка стоков прикрепленными микроорганизмами; 3) доочистка анаэробно обработанных сточных вод свободноплавающей и иммобилизованной микрофлорой.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что накопление и иммобилизация спонтанно развивающейся в сточной воде микрофлоры в анаэробных условиях протекает в 5–6 раз медленнее, чем в аэробных. Процесс очистки сточных вод начинает стабилизироваться в аэрируемых биореакторах через 5–6 сут, в неаэрируемых через 15–16 сут. Полная стабилизация процесса биологической очистки стоков в анаэробных условиях наблюдается через 35–40 сут. (рис. 1).

Для определения времени пребывания жидкости в неаэрируемом биореакторе, позволяющего максимально полно минерализовать загрязнители сточных вод, исследовали изменение ХПК очищаемой воды в условиях однократного заполнения выведенного на стабильный режим работы биореактора (рис. 2). При анаэробной очистке сточных вод Бобруйского гидролизного завода макси-

мальный уровень съема ХПК (93,5 %) достигнут при пребывании сточных вод в биореакторе 4–5 сут.

Таблица 1

Эффективность биологической очистки сточных вод гидролизного производства

Условия очистки сточных вод	Тип носителя	ХПК, мг/л		Скорость протока жидкости, $ч^{-1}$	Съем загрязнений по ХПК, %
		исходные сточные воды	очищенные воды		
Аэробные условия, свободные клетки	—	6900	2400	0,05	65,2
Аэробные условия, иммобилизованные клетки	нитрон	6900	1200	0,05	82,6
	капрон	6900	1000	0,05	85,5
Анаэробные условия, иммобилизованные клетки	нитрон	7400	800	0,02	89,2
	капрон	7400	600	0,02	91,9
Иммобилизованные клетки, многоступенчатая очистка:	капрон				
1) анаэробная		10800	2200	0,05	–
2) –"–		2200	1400	0,06	–
3) –"–		1400	1100	0,12	89,8
4) аэробная		1100	300	–	97,2
Доочистка анаэробно очищенной воды свободной микрофлорой		1100	800	–	92,6

Таблица 2

Состав сточных вод Бобруйского гидролизного завода до и после анаэробной очистки

Показатели	Содержание анализируемых веществ	
	исходные сточные воды	БОВ после третьей ступени анаэробной очистки
ХПК, мг O_2/л	10800	1100
БПК, мг O_2/л	4220	335
Редуцирующие вещества, %	0,08	отсутствие
Лигногуминовые вещества, мг/л	600	450
pH	6,5	8,0
Взвешенные вещества, г/л,	2,13	0,08
в том числе		
органические	1,88	0,02
неорганические	0,25	0,06
Сухие вещества, г/л,	6,90	2,40
в том числе		
органические	4,34	0,91
неорганические	2,56	1,49
Фурфурол, мг/л	20,0	отсутствие
Сульфаты, мг/л	1750	140
Хлориды, мг/л	390	195
Фосфор (в пересчете на P_2O_5), мг/л	100	10
Азот общий, мг/л	500,0	10,0
Азот аминокислот, мг/л	30,0	0,6
Аммиак, мг/л	2,7	отсутствие
Нитриты, мг/л	1,0	следы
Нитраты, мг/л	5,0	отсутствие

При использовании полиамидного волокна в качестве носителя обеспечивалась большая окислительная способность анаэробного биореактора по ХПК (7,6 кг/$м^3$·сут), чем при использовании полиакрилонитрильного носителя

(6,5 кг/м^3·сут). Это обусловлено главным образом различием в сорбционной емкости данных носителей.

Как и предполагалось, иммобилизованная микрофлора существенно повышает эффективность процесса очистки стоков как в аэробных, так и в анаэробных условиях по сравнению со свободными клетками микроорганизмов (табл. 1). При очистке стоков в аэробных биореакторах иммобилизованными микроорганизмами-деструкторами при прочих равных условиях наблюдалось повышение эффективности очистки по ХПК с 65,2% до 85,5%. Съем загрязнений в анаэробном биореакторе составил 91,9% при скорости протока жидкости через неаэрируемый биотенк в 2,5–3,0 раза меньшей.

Разделение процесса анаэробной биологической очистки по ступеням позволяет осуществить "специализацию" микроорганизмов-деструкторов и разгра-

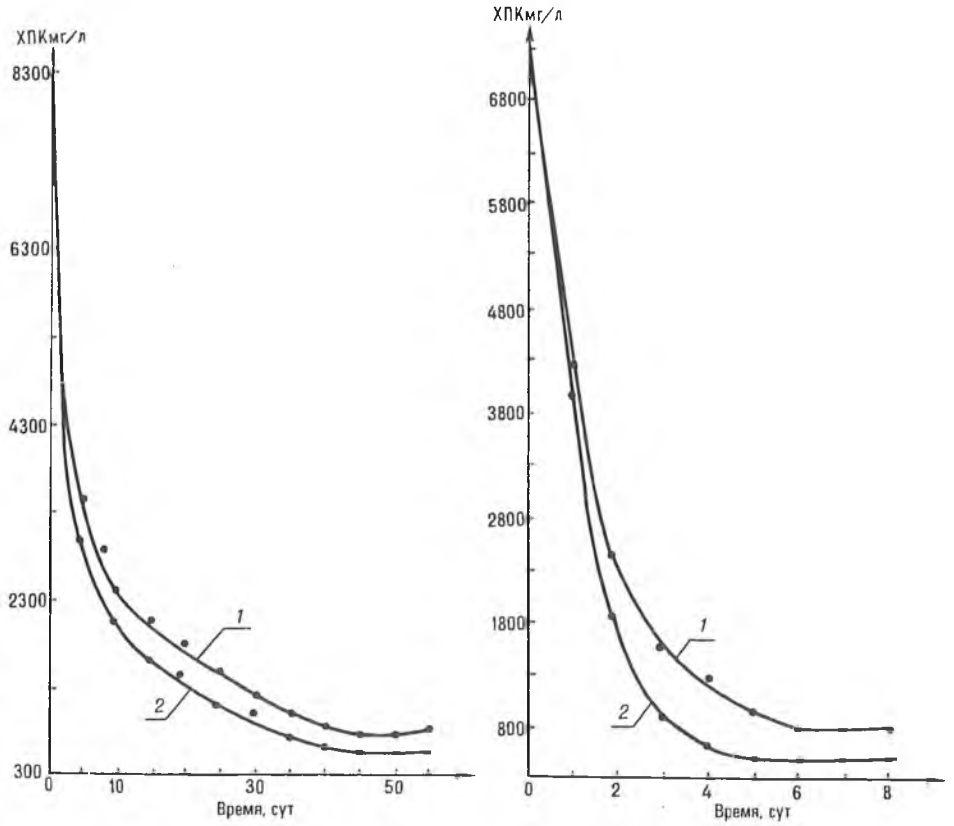

Рис.1. Стабилизация анаэробного процесса очистки сточных вод в проточном биореакторе с иммобилизованной микрофлорой:
1 – полиакрилонитрильный носитель; *2* – полиамидный носитель (скорость протока 0,2 ч)

Рис.2. Динамика съема ХПК в анаэробных условиях:
1 – полиакрилонитрильный носитель; *2* – полиамидный носитель

ничить сложный процесс биодеградации органических соединений в пространстве. В этом случае на каждой стадии биологической очистки в биореакторах создаются благоприятные условия для иммобилизации на носителе специфической микрофлоры, потребляющей продукты деструкции предыдущей стадии. Это повышает эффективность биодеградации загрязнений и, как следует из табл. 1, позволяет достичь требуемой степени очистки при большей скорости протока жидкости.

Следует отметить выявленные в ходе длительного эксперимента (85 сут) преимущества анаэробных биореакторов с иммобилизованной микрофлорой, в частности отмечена более низкая чувствительность к колебаниям температуры (18–35°С) и к изменению нагрузки по очищаемым стокам. Биореакторы способны быстро (в течение 1–3 сут) восстанавливать первоначальную работоспо-

собность после шоковой нагрузки или кратковременного (до суток) прекращения подачи свежей сточной воды.

Недостатком анаэробной биологической очистки сточных вод является то, что она не может обеспечить такое качество очищенных стоков, которое требуется по действующим нормам для их сброса в водоемы. Окончательное удаление остаточных загрязнений и продуктов анаэробного разложения возможно доочисткой БОВ аэробным окислением.

Известно, что в анаэробных условиях из сточных вод удаляются не только биогенные элементы, но и практически не деградируемые при аэробной обработке хлориды и сульфаты. Имеется возможность удаления и тяжелых металлов. В связи с этим исследовали состав сточных вод, подлежащих очистке, и состав БОВ (табл. 2).

Как видно из табл. 2, сухие и взвешенные вещества БОВ имеют высокую зольность, что свидетельствует о практически полном разложении органических веществ до минеральных. Степень удаления из сточных вод сульфатов и хлоридов при анаэробной обработке составила 92 и 50% соответственно.

В анаэробных условиях плохо поддаются деградации лишь лигногуминовые вещества. Содержание их уменьшилось на 24,5 %. Это объясняется тем, что основу лигногуминовых веществ составляют полигетероциклические соединения и соединения фенольной природы, плохо ассимилируемые микроорганизмами в анаэробных условиях.

Практически полная утилизация основных биогенных элементов вынуждает при аэробной доочистке БОВ использовать минеральную подпитку.

Особое внимание было обращено на эффективность удаления из сточных вод тяжелых металлов. В аэробных условиях ионы тяжелых металлов удаляются в малой степени за счет сорбции активным илом. При анаэробной очистке стоков снижение содержания тяжелых металлов достигается за счет двух факторов: 1) накопления их анаэробными бактериями внутри клеток и 2) образования в водной среде сульфидов металлов, не растворимых в воде и выпадающих в осадок.

Результаты анализа (табл. 3) свидетельствуют о высоком уровне удаления из сточных вод тяжелых металлов. Анаэробная обработка стоков позволила уменьшить содержание меди, железа, свинца, кадмия, никеля, кальция до величины, которая значительно ниже ПДК для вод водоемов санитарно-бытового использования.

Таблица 3

Эффективность очистки сточных вод от тяжелых металлов иммобилизованной микрофлорой

Металлы	Содержание металлов, мг/л		
	исходные сточные воды	БОВ после анаэробной очистки	БОВ после анаэробно-аэробной очистки
Cu	0,171	0,037	0,011
Fe	7,429	0,810	0,038
Pb	0,007	отсутствие	отсутствие
Cd	0,028	0,005	0,004
Ni	0,009	отсутствие	отсутствие

Результаты выполненных исследований позволяют сделать вывод о том, что анаэробно-аэробная технология биологической очистки сточных вод биотехнологических производств с применением иммобилизованной микрофлоры дает возможность достичь высокой эффективности очистки при значительном снижении эксплуатационных затрат и одновременном повышении надежности работы очистных сооружений.

1. Экологическая биотехнология / Под ред. К.Ф. Форстера и Д.А.Дж. Вейза. Л., 1990.
2. Емельянова И.З. Химико-технологический контроль гидролизных производств. М., 1976.
3. Корольков И.И., Лихонос Е.Ф. и др. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1967. №1.
4. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М., 1974.