

РЕАЛИЗАЦИЯ биоматематического подхода для ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ БИОЦЕНОЗА активного ила в процессах продленной аэрации СТОЧНЫХ ВОД нефтехимического **КОМПЛЕКСА**

В статье приводятся данные по влиянию синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) различной природы на биоценоз активного ила процесса продленной аэрации сточных вод нефтехимического комплекса с последующей их математической обработкой. Полученные уравнения регрессии позволяют адекватно описывать влияние воздействия различных концентраций СПАВ на смешанную популяцию микроорганизмов с учетом её исходного состояния в динамике и оценивать восстановительный потенциал биоагента.

Введение

В настоящее время уровень антропогенного воздействия на биоценозы искусственных экосистем определяют по химическим показателям очищаемых вод, недостатком которых является техническая усложненность, достаточно высокие продолжительность проведения аналитических работ и затраты, а главное, ограниченная информативность в условиях многокомпонентных проточных систем.

Наиболее надежно характеризуют состояние микроценоза гидробиологические показатели, что связано с высокой чувствительностью биологических методов, их способностью выявления интегрального воздействия разнородных поллютантов с учетом возможного синергизма [1].

В связи с этим разработку экспресс-методов для адекватной оценки и прогнозирования состояния активного ила в процессе биоочистки многокомпонентных сточных вод, а также

его восстановительного потенциала в изменяющихся условиях формирования смешанной популяции микроорганизмов относится к наиболее актуальным проблемам, требующим незамедлительного решения.

В развитии работ, посвященных реализации биоматематического подхода для оценки состояния активного ила процессов продленной аэрации сточных вод производств органического синтеза [2], проведены экспериментальные исследования по влиянию синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) различной природы на биоценоз смешанной популяции микроорганизмов.

Е.С. Балымова*,

магистр кафедры
промышленной
биотехнологии,
Казанский
национальный
исследовательский
технологический
университет

Ф.Ю. Ахмадуллина,

старший
преподаватель
кафедры
промышленной
биотехнологии,
Казанский
национальный
исследовательский
технологический
университет

Материалы и методы исследования

Микроскопирование проводили на бинокулярном микроскопе МИКМЕД-5 при малом увеличении (окуляр 10 или 15, объектив 8), затем при большом (окуляр 10 или 15, объектив 40). При микроскопировании учету подлежали животные, свободные бактерии, нитчатые бактерии и своеобразные скопления бактерий – Zoogloea ramifera, а также учитывали состояние надфильной жидкости (характер воды над осевшим илом – прозрачная, мутная, окрашенная, опалесцирующая) и флокул активного ила в соответствии с рекомендациями [3]. Индикаторные микроорганизмы изучаемого активного ила приведены в работе [2, 4].

* Адрес для корреспонденции: elena-balymova@rambler.ru

Содержание СПАВ и химическое потребление кислорода (ХПК), а также определение дозы ила осуществляли по унифицированным методикам анализа [5].

Для получения достоверной информации экспериментальные исследования проводили на модельной установке биологической очистки сточных вод стационарного типа (рис. 1) в условиях, максимально приближенных к производственным, учитывая соотношение объемов очищаемых промышленных стоков и суспензии активного ила, кислородный режим, pH среды и пр.

Объект исследования – активный ил процесса продленной аэрации сточных вод производства органического синтеза возраста 40-45

Р.К. Закиров,
кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной биотехнологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет

сут. Выбор объекта исследования был обусловлен реализацией процесса продленной аэрации на очистных сооружениях предприятий химической и нефтехимической отрасли, связанной с тем, что зрелые илы отличаются способностью нивелировать залповые сбросы токсичных и биорезистентных загрязняющих веществ, а самое главное, обеспечивают низкий прирост ила, что очень актуально для мегаполисов, которые не обладают лишними площадями [6].

Характеристика изучаемых СПАВ приведена в табл. 1.

Превалирующий вклад в загрязнение природных объектов неионогенными и катионоактивными поверхностно-активными веществами осуществляют промышленные предприятия и их вспомогательные структуры. Последние применяют их в качестве высокомолекулярных флокулянтов при предварительной очистке сточных вод и осветлении осадков. Принимая во внимание высокую вероятность попадания части высокомолекулярных реагентов в узел биологической очистки, возникает необходимость исследования их влияния на биоценоз активного ила с целью изучения возможных последствий на процесс биологической очистки сточных вод.

Учитывая возможность влияния условий формирования биоценоза активного ила на его состояние и необходимость выявления

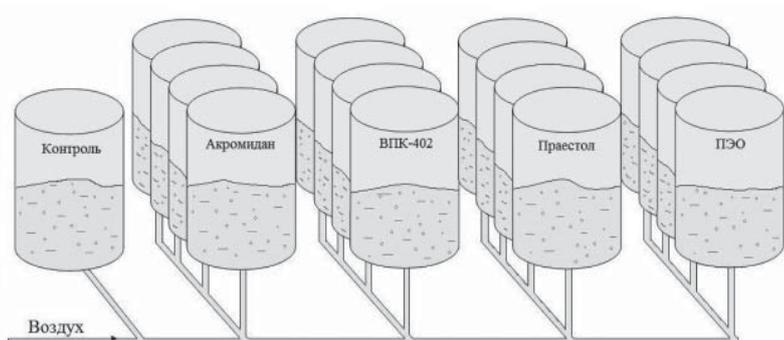
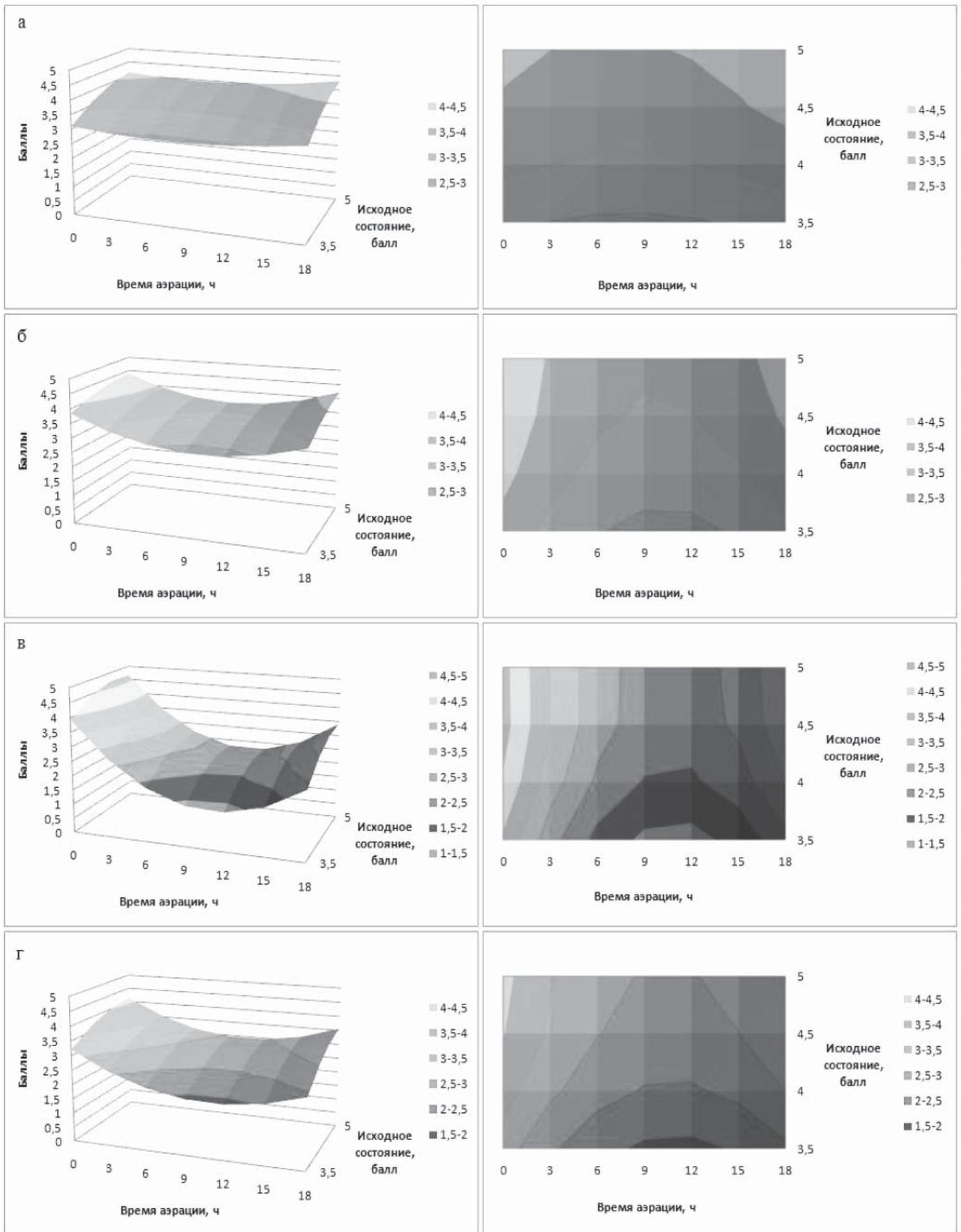


Рис. 1. Схема экспериментальной установки биологической очистки сточных вод.

Таблица 1

Изучаемые синтетические поверхностно-активные вещества

| Наименование | Характер | Формула звена | Молекулярная масса | Класс токсичности |
|--|--------------|---|--------------------|-------------------|
| Полиэтиленоксид (ПЭО) | Неионогенный | $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ | $1,2 \cdot 10^6$ | IV |
| Полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ВПК-402) | Катионный | $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{Cl}^-$ | $3 \cdot 10^5$ | III |
| Полиметиламмоний-этилметакрилат-метилсульфат (Акромидан) | Катионный | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{CH}_3\text{SO}_4^-$ | $4 \cdot 10^6$ | IV |
| Полиаминоалкиловый эфир метакриловой кислоты (Праестол) | Катионный | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{Cl}^-$ | $6 \cdot 10^6$ | IV |



а – ВПК; б – Акромидан; в – Праестол; г - ПЭО

Рис. 2. Зависимость состояния активного ила от начального состояния биоагента и времени аэрации при $C_{СПАВ} = 10 \text{ мг/дм}^3$.

влияния на него СПАВ различной природы, работа проводилась с исходными илами, характерными для стабильных условий функционирования очистных сооружений. Количественная оценка состояния биоценоза активного ила осуществлялась по 5-балльной системе [7, 8].

Результаты и их обсуждение

Биодиагностику исследуемого активного ила проводили при следующих основных показателях сточных вод: ХПК 400-450 мг/дм³; Сфенол 2,2-4,8 мг/дм³; С_{глик} 10-20 мг/дм³; С_{СПАВ} 10-50 мг/дм³ с обязательной оценкой исходного состояния биоагента.

Для получения корректной и достоверной информации микробиологические исследования проводили в 2-3 повторностях.

Результаты микроскопирования обобщены в виде таблиц согласно [2, 4].

Математическая обработка результатов микроскопирования позволила получить зависимости влияния концентраций СПАВ различной природы, а также начального состояния биоагента на его восстановительный потенциал в процессах продленной аэрации сточных вод производств органического синтеза в виде полиномиальной зависимости второго порядка функции множества переменных (рис. 2, табл. 2).

Таблица 2

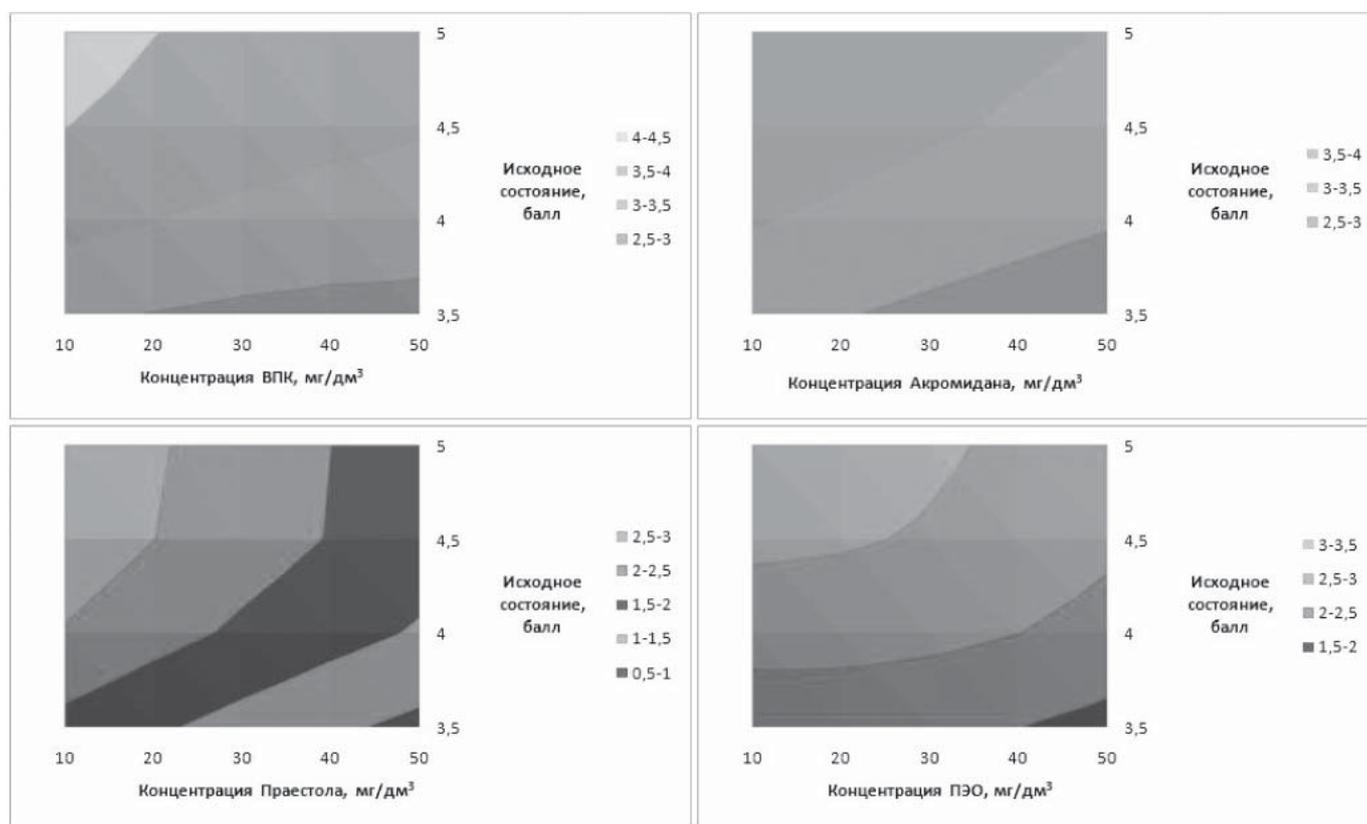
Коэффициенты регрессионного уравнения

| Коэффициенты регрессии | ВПК | Акромидан | Праестол | ПЭО |
|------------------------|----------|-----------|----------|----------|
| b ₀ | -5,51061 | -1,21027 | -7,47276 | -6,08862 |
| b ₁ | 3,73868 | 2,25712 | 5,23863 | 4,02136 |
| b ₂ | -0,06236 | -0,22927 | -0,50550 | -0,27186 |
| b ₃ | 0,00470 | -0,01279 | -0,00662 | 0,02593 |
| b ₁₁ | -0,35556 | -0,22227 | -0,55556 | -0,39444 |
| b ₁₂ | 0,00299 | 0,00921 | 0,02167 | 0,01099 |
| b ₁₃ | 0,00015 | 0,00000 | 0,00010 | -0,00026 |
| b ₂₂ | 0,00438 | 0,01095 | 0,01119 | 0,00843 |
| b ₂₃ | -0,00509 | 0,00000 | -0,00223 | -0,00518 |
| b ₃₃ | -0,00014 | 0,00004 | -0,00100 | 0,00003 |

Высокие значения коэффициента детерминации ($R^2 = 88,07\%$, $R^2 = 86,03\%$, $R^2 = 87,43\%$, $R^2 = 87,69\%$, соответственно, для ВПК, Акромидана, Праестола и ПЭО) свидетельствуют о хорошей сходимости экспериментальных и расчетных данных, подтверждающей адекватность полученного уравнения регрессии.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости состояния активного ила от начального

Рис. 3. Зависимость состояния активного ила от начального состояния биоагента и ССПАВ после окончания процесса биологической очистки ($\tau = 16$ ч).



состояния биоагента и времени аэрации при постоянной величине третьей переменной и их проекции (в качестве примера).

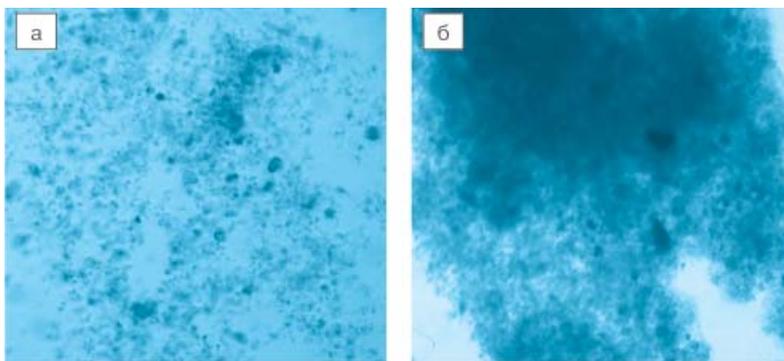
Неионогенный ПЭО. Следует отметить высокую продолжительность ингибирования активной биомассы в присутствии неионогенного СПАВ. Практически при всех исследованных концентрациях, даже при минимальной 10 мг/дм^3 , активный ил полностью не восстанавливался, что выражалось в снижении его количества по окончании процесса биоокисления (16 ч) по сравнению с исходным содержанием.

Увеличение концентрации ПЭО в сточной воде существенно ухудшало состояние смешанной популяции микроорганизмов (рис. 4). На восстановительный потенциал активного ила по окончании процесса биологической очистки сточных вод значительное влияние оказывало его первоначальное состояние (рис. 2 г), что свидетельствует о необходимости проведения длительной регенерации ослабленного активного ила, количественная оценка которого в исходном состоянии лежала в пределах 3–3,5 баллов.

Катионоактивный ВПК. Влияние ВПК на биоценоз активного ила менее разрушительно, по сравнению с неионогенным ПЭО. При допустимых концентрациях СПАВ (до 20 мг/дм^3) и хорошем исходном состоянии биоценоза активного ила (4,5–5 баллов) наблюдалось его полное восстановление по окончании процесса очистки промстоков.

Повышение концентрации ксенобиотика и ухудшение исходного состояния биоагента снижали восстановительный потенциал активного ила, величина которого в большей степени зависела от второго фактора.

Особенностью действия ВПК является невысокая продолжительность ингибирования биоагента в его присутствии. Восстановление биоагента начинается на 7-9 час экспозиции, что характеризуется повышени-



а - Спраестол = 10 мг/дм^3 ; б - Спраестол = 50 мг/дм^3 .

Рис. 5. Состояние активного ила в присутствии полимерного реагента Праестола.

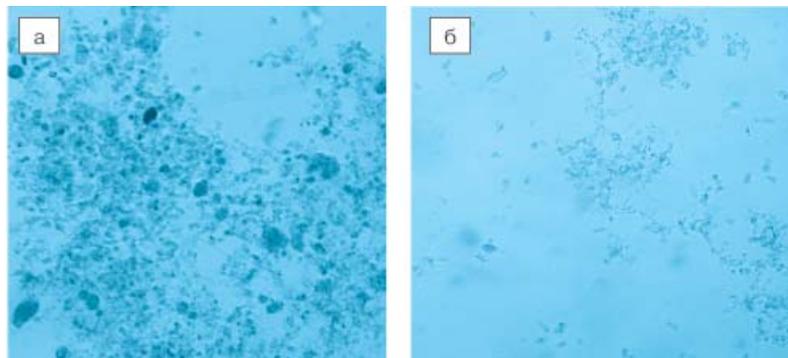
ем количественной оценки его состояния при всех изученных концентрациях.

Катионоактивный Акромидан. По действию на биоценоз активного ила два исследованных образца катионоактивных СПАВ – ВПК и Акромидан – достаточно близки. Однако для последнего характерны менее выраженное ухудшение состояния активного ила в первые 1–2,5 ч аэрации и более высокая продолжительность восстановления свойств активной биомассы (рис. 2 б).

Вероятно, это связано с более высокой молекулярной массой Акромидана, что требует увеличения продолжительности аэрации для биоразложения СПАВ экзополимерами и его биоокисления в целом. Токсичность ВПК (III класс токсичности) и молекулярная масса, на порядок меньшая в сравнении с Акромиданом, обуславливают резкое ухудшение состояния биоагента сразу после смешения иловой суспензии со сточной водой, содержащей данный СПАВ (рис. 2 а).

Катионоактивный Праестол. Действие Праестола более глубокое и разрушительное в сравнении с другими катионоактивными СПАВ. Даже при низких концентрациях Праестола (10 мг/дм^3) не происходит полного восстановления структуры и свойств активной биомассы (рис. 2 в). Очевидно, это связано с сильной агрегацией хлопьев активного ила и последующим нарушением кислородного и метаболического режимов в флокуле (рис. 5). Практически при всех исследованных концентрациях Праестола требуется проведение рекультивационных мероприятий перед подачей рециркулирующего активного ила в узел аэрации.

Наблюдаемое в различной степени негативное воздействие изученных СПАВ связано с их способностью взаимодействовать с липопротеидными комплексами, включая реакции с гидрофобными участками белков и ориентированных липидов вследствие



а – контроль; б – ССПАВ = 50 мг/дм^3

Рис. 4. Дефлокуляция хлопьев активного ила при добавлении в иловую смесь неионогенного СПАВ.

адсорбции и проникновения внутрь пористой клеточной стенки, в результате чего мембраны перестают быть барьером проницаемости. Это приводит к выходу из клеток в среду низкомолекулярных метаболитов и разрушению внутриклеточных биополимеров [9].

Заключение

Обобщение вышеизложенного подтверждает перспективность биоматематического подхода при диагностике состояния активного ила в процессе биологической очистки сточных вод нефтехимического комплекса. Его реализация дает возможность получить управляющую программу, которая может служить практическим руководством действий персонала при изменении условий функционирования очистных сооружений, т. к. позволяет оценить состояние активного ила в процессе водоочистки и его восстановительный потенциал, и тем самым прогнозировать эффективность биоочистки сточных вод.

Литература

1. Жмур Н.С. Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Луч, 1997. 172 с.
2. Балымова Е.С. Биомониторинг активных илов процесса продленной аэрации сточных вод / Е.С. Балымова, Ф.Ю. Ахмадуллина,

Ключевые слова:

биодиагностика, активный ил, синтетические поверхностно-активные вещества, уравнение регрессии

Р.К. Закиров // Вода: химия и экология. 2010. № 9. С. 29-34.

3. Методическое руководство по гидробиологическому контролю за работой сооружений биологической очистки сточных вод. М.: Минводхоз СССР, 1987. 110 с.

4. Балымова Е.С. Влияние фенола на биоценоз низконагружаемых активных илов / Е.С. Балымова, Ф.Ю. Ахмадуллина, Р.К. Закиров // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 11. С. 339-347.

5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

6. Закиров Р.К. Обогащение среды рост стимулирующими веществами при ультразвуковой обработке промышленных илов / Р.К. Закиров, Е.В. Пронина, Ф.Ю. Ахмадуллина, Д.Г. Победимский // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 5. С. 319-326.

7. Методика технологического контроля работы очистных сооружений городской канализации. Изд.3-е, перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1977. 299 с.

8. Беляева М.А. К характеристике биоценозов активного ила в высоконагружаемых аэротенках и аэротенках с длительным периодом аэрации / М.А. Беляева, Л.И. Гюнтер // Научные труды высшей школы. 1969. № 7. С. 98-103.

9. Ставская С.С. Взаимодействие ПАВ с организмами в водной среде / С.С. Ставская // Химия и технология воды. 1990. Т. 12, № 3. С. 265-269.



E.S. Balymova, F.Yu. Akhmadullina, R.K. Zakirov

IMPLEMENTATION OF BIO-MATHEMATICAL APPROACH TO ACTIVATED SLUDGE BIOCOENOSIS RAPID ANALYSIS IN EXTENDED WASTEWATER AERATION PROCESSES APPLIED AT PETROCHEMICAL COMPLEX

Data on synthetic surfactant influence on activated sludge biocoenosis in extended wastewater aeration processes of petrochemical complex with the following mathematical calculation have

been presented. The resulting regression equation can adequately describe the influence of different surfactant concentrations on a mixed population of microorganisms according to its original state and

assess the recovery potential of biological agents.

Key words: biodiagnostics, activated sludge, synthetic surface-active substances, regression equation