

РЕАЛИЗАЦИЯ биоматематического подхода для экспресс-оценки состояния биоценоза активного ила в процессах продленной аэрации **СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО** комплекса

Показана возможность использования биоматематического подхода для прогнозирования эффективности биологической очистки многокомпонентных сточных вод при условии аномального сброса одного из приоритетных загрязняющих веществ.

Введение

В продолжение исследований по реализации биоматематического подхода для решения комплексной задачи экспресс-контроля и управления процессом биологической очистки (БОВ) токсичных и сложных по составу сточных вод в настоящей работе представлены экспериментальные данные и результаты их математической обработки по эффективности очистки промышленных стоков, содержащих биорезистентные синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) неионогенной природы. Последние относятся к приоритетным поллютантам сточных вод.

Негативное влияние СПАВ на водные объекты связано с их токсичностью и повышенным пенообразованием [1-3]. Токсичность поверхностно-активных веществ зависит от их химического состава и структуры, молекулярной массы, скорости диффузии и всасывания в ткани, характера взаимодействия с компонентами живой клетки и свойств образующихся при этом соединений [4]. В настоящее время токсикологические характеристики определены для ограниченного числа СПАВ. Установлено, что большинство природных полимеров нетоксичны, тогда как токсичность синтетических полимеров могут обуславливать как остатки мономеров и других низкомолекулярных примесей, так и сами полимеры [5].

Е.С. Балымова*,
магистрант кафедры
промышленной
биотехнологии,
ФГБОУ ВПО
«Казанский
национальный
исследовательский
технологический
университет»

Ф.Ю. Ахмадуллина,
старший
преподаватель
кафедры
промышленной
биотехнологии,
ФГБОУ ВПО
«Казанский
национальный
исследовательский
технологический
университет»



Помимо того, что СПАВ оказывают негативное влияние на водоемы-приемники, их высокая пенообразующая способность нарушает работу аэрационных сооружений, изменяя кислородный режим в биоокислителях [6].

Кроме того, СПАВ, являясь продуктами синтеза, по своему химическому строению значительно отличаются от природных органических соединений, что сказывается на способности их к биохимическому распаду. Снижение скорости и недостаточная полнота биохимического окисления СПАВ вызывают торможение и даже нарушение биохимических процессов очистки сточных вод и обработки осадков, что вызывает снижение

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

качества биоочищенных стоков, не отвечающих нормативным требованиям [7].

В связи с этим возможность прогнозирования эффективности очистки промышленных стоков непостоянного состава по приоритетному поллютанту является важнейшим и необходимым условием для обеспечения эффективной и стабильной работы биостанции.

Проведение биомониторинга активного ила в динамике в переменных условиях его функционирования с последующей математической обработкой результатов исследования позволяет получить адекватное решение поставленной технологической задачи.

Целью настоящих исследований являлось получение математической модели, описывающей влияние состояния биоагента и концентрации СПАВ на эффективность очистки промышленных стоков по одному приоритетному поллютанту.

Материалы и методы исследования

Биодиагностику активного ила осуществляли аналогично описанной в работе [8] на основании ранее выявленных индикаторных микроорганизмов, характерных для ценоза активного ила сточных вод производств органического синтеза [9, 10]. Содержание неионогенных СПАВ (нСПАВ) в процессе биологической очистки определяли фотоколориметрическим методом, основанном на образовании сложных комплексов йода, активированного хлористым цинком, с нСПАВ с использованием спектрофотометра РС *Spectro Lovibond* (Germany) [11]. Для варьирования концентрации нСПАВ в сточных водах, поступающих в биоокислитель, применяли модельный раствор неионогенного полиэтиленоксида (ПЭО) с концентрацией 2 мг/см³. Выбор последнего был обусловлен его содержанием в исследуемых стоках. Обязательным условием проведения экспериментальных исследований являлось максимально возможное соответствие реальному производственному режиму биологической очистки сточных вод в модельной установке, включающей ряд параллельно работающих реакторов: соотношение сточных вод и активного ила 1:1,6; концентрация растворенного кислорода составляла 4,0-4,7 мг/дм³; доза ила изменялась в пределах 4,1-4,6 мг/г; при этом величины химического потребления кислорода (ХПК) и концентраций гликолей и основного токсиканта сточных вод производств органического синтеза (фенола) соответствовали проектным величинам.

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

Результаты и их обсуждение

Для достижения поставленной цели исследования проводились по следующей схеме (рис. 1).

Для получения реальной информации по степени извлечения нСПАВ в процессе продленной аэрации сточных вод эксперименты проводили при незначительных колебаниях основных показателей поступающих на очистку стоков (табл. 1).

Согласно табличным данным, начальный состав химзагрязненных стоков отвечал проектным требованиям, обеспечивая стабильный режим функционирования очистных сооружений.

Высокая доза ила при достаточно низких значениях ХПК характеризует процесс биоочистки сточных вод как низконагружаемый, с формированием илов большого возраста – 40-45 сут [12], что хорошо согласуется с реальными процессами биологической очистки, протекающими на биостанции ОАО «КазаньОргсинтез».

Экспериментальные исследования предусматривали одновременное проведение биомониторинга активного ила при различных концентрациях нСПАВ и определение изменения их содержания в динамике (в процессе биоочистки). При этом начальное состояние активного ила оценивалось по 5-балльной шкале оценок [13] (табл. 2).

Результаты биоиндикации ценоза смешанной популяции микроорганизмов, осуществляющих очистку, свидетельствуют о существенном различии в его состоянии в разных опытах, что позволило оценить вклад данного фактора в эффективность биологической очистки промстоков по нСПАВ.



Рис. 1. Схема проведения исследований.

Таблица 1

Условия проведения экспериментальных исследований

№ опыта	Доза ила, мг/г	Концентрация загрязняющих веществ, мг/дм ³							
		ХПК		Фенол		нСПАВ		Гликоли	
		Среднее ± ошибка	Проектное значение	Среднее ± ошибка	Проектное значение	Среднее ± ошибка	Проектное значение	Среднее ± ошибка	Проектное значение
1	4,3±0,14	471±14,6	Не более 1500	0,06±0,0019	Не более 15,0	0,27±0,006	Не более 20,0	11,75±0,38	Не более 250,0
2	4,6±0,12	311±13,1		0,04±0,0009		1,93±0,064		12,56±0,46	
3	4,1±0,12	566±11,9		0,01±0,0003		0,09±0,003		11,95±0,35	
4	4,1±0,09	245±12,1		0,11±0,0011		0,37±0,009		13,11±0,46	
5	4,1±0,06	396±15,8		0,03±0,0006		3,07±0,083		12,48±0,59	
6	4,1±0,15	274±9,6		0,02±0,0005		1,66±0,022		11,83±0,25	
7	4,1±0,10	302±7,6		0,08±0,0022		0,09±0,002		12,36±0,43	
8	4,6±0,17	293±10,8		0,18±0,0056		3,55±0,092		13,95±0,39	
9	4,1±0,12	478±20,1		0,13±0,0039		1,93±0,062		13,71±0,31	

При этом степень очистки сточных вод по данному показателю при функционировании как стабильных, так и ослабленных ценозов существенно различалась (табл. 3).

Значительное остаточное содержание ПЭО в очищенной воде при аномальных сбросах подтвердило его высокую биорезистентность; это позволяет отнести данный нСПАВ к биологически «жестким», что согласуется с литературными данными [13].

Влияние концентрации нСПАВ на эффективность очистки наглядно демонстрирует графический материал, представленный на рис. 2.

Независимо от состояния биоагента во всех экспериментах наблюдали рост извлечения нСПАВ в течение процесса биологической очистки сточных вод, содержащих определенную концентрацию ПЭО (10, 30, 50 мг/дм³). Увеличение концентрации ксенобиотика в химзагрязненном стоке существенно снижало степень его изъятия как в первые часы аэрации, так и по окончании процесса водоочистки.

Полученные результаты свидетельствуют о совокупном вкладе сорбции и ассимиляции на эффективность очистки от поверхностно-активных веществ с превалированием перво-



Таблица 2

Результаты биодиагностики активного ила

Объект микроскопирования	Характеристика состояния объекта микроскопирования								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Надильная жидкость	мутноватая	прозрачная	прозрачная	прозрачная	прозрачная	прозрачная	мутноватая	мутноватая	прозрачная
Хлопки ила	мелкие, некомпактные, наливающие свободную клеточную массу	средние, компактные	крупные, компактные	средние, компактные	крупные, компактные	крупные, компактные	мелкие, некомпактные	мелкие, некомпактные, наливающие свободную клеточную массу	средние, компактные
Коловратки	Notommata, Rotaria - мелкие подвижные или неподвижные	Philodina, Callidina, Rotaria - крупные подвижные	Philodina, Callidina, Rotaria - крупные подвижные	Philodina, Callidina - крупные подвижные	Philodina, Callidina, Rotaria - крупные подвижные	Philodina, Callidina, Rotaria - крупные подвижные	Rotaria - крупные, слабо подвижные	Notommata, Rotaria - мелкие, слабо подвижные или неподвижные	Philodina, Callidina - крупные, подвижные
Инфузории	Opercularia, Paramecium, Aspidisca - мелкие, с открытой ресничной зоной, единицы поврежденных	Thuricola, Paramecium, Aspidisca - крупные, средние, без повреждений	Thuricola, Zoothamnium, Paramecium, Aspidisca - крупные, средние, без повреждений	Thuricola, Zoothamnium, Paramecium, Aspidisca - крупные, средние, без повреждений	Vorticella, Thuricola, Zoothamnium, Paramecium, Aspidisca - крупные, активные, без повреждений	Vorticella, Thuricola, Zoothamnium, Paramecium, Aspidisca - крупные, активные, без повреждений	Opercularia - средние, слабоактивные	Opercularia, Aspidisca - мелкие, слабоактивные, с открытой ресничной зоной, единицы поврежденных	Zoothamnium, Paramecium, Aspidisca - крупные, средние, активные, без повреждений
Амебы	Euglypha, Arcella, Centropyxis - слабо подвижные	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много	Euglypha, Arcella, Centropyxis - слабо подвижные	Euglypha, Arcella, Centropyxis - слабо подвижные	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много
Черви	отсутствие	Aeolosoma - слабоподвижный	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	Chaetogaster - подвижный
Цисты	много	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	много	много	отсутствие
Нитчатые бактерии	скопление	небольшое скопление	отсутствие	небольшое скопление	отсутствие	отсутствие	небольшое скопление	скопление	небольшое скопление
Состояние активного ила, балл	3	4	4,5	4	5	5	3,5	3	4

Таблица 3

Влияние концентрации ксенобиотика и состояния активного ила на степень очистки сточных вод, содержащих СПАВ

№ опыта	Начальное состояние активного ила	Начальная концентрация СПАВ в сточной воде, мг/дм ³					
		10		30		50	
		Концентрация после БОВ, мг/дм ³	Степень извлечения, %	Концентрация после БОВ, мг/дм ³	Степень извлечения, %	Концентрация после БОВ, мг/дм ³	Степень извлечения, %
1	3	2,24±0,06	77,6	10,15±0,39	66,2	19,70±0,49	60,6
2	4	2,22±0,07	77,8	9,81±0,39	67,3	18,70±0,50	62,6
3	4,5	2,18±0,06	78,2	9,45±0,11	68,5	18,13±0,57	63,7
4	4	2,23±0,06	77,7	9,77±0,19	67,4	18,51±0,39	63,0
5	5	2,08±0,06	79,2	9,13±0,26	69,6	17,14±0,49	65,7
6	5	2,07±0,06	79,3	8,97±0,19	70,1	16,99±0,48	66,0
7	3,5	2,24±0,07	77,6	9,91±0,21	70,0	19,28±0,62	61,5
8	3	2,28±0,08	77,2	10,20±0,29	66,0	19,62±0,62	60,8
9	4	2,07±0,07	79,3	9,07±0,37	69,8	17,03±0,34	66,0

го механизма. По-видимому, неионогенная природа высокомолекулярного загрязняющего вещества обуславливает его взаимодействие с отрицательно заряженными хлопьями активного ила в результате межмолекулярного водородного связывания эфирных атомов кислорода полиокса с амино- или карбоксильными группами аминокислот белков активной биомассы. Негативное влияние высоких концентраций нСПАВ на его сорбционное изъятие, вероятно, объясняется развитием стабилизационных процессов в иловой суспензии, учитывая флокулирующую способность высокомолекулярного ПЭО [14]. Установлено, при избыточном количестве флокулянта образуется

сетка ассоциированных молекул полимера, что препятствует его эффективной сорбции на клеточной поверхности [15]. Возможно также влияние внеклеточных полимеров, повышенное содержание которых характерно для илов большого возраста. Согласно данным [12], выход внеклеточных полимеров по отношению к сухому весу ила составлял 4,46 % и 6,86 % для илов ~20 и ~50-суточного возраста, соответственно. Установлен сложный состав экзополимеров активного ила сточных вод производств органического синтеза, включающий полисахариды и гликопротеины. Наличие активных центров в макромолекулах экзополимеров способствует образова-

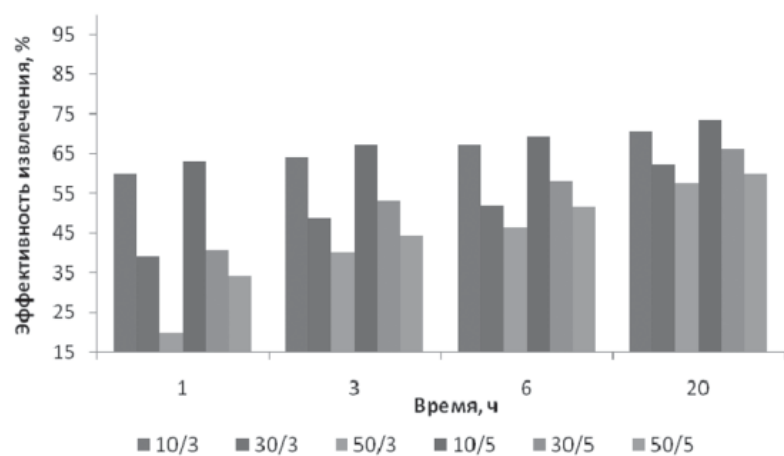


Рис. 2. Степень извлечения СПАВ в процессе биоочистки (в числителе – начальная концентрация нСПАВ, мг/дм³; в знаменателе – начальное состояние активного ила, балл).

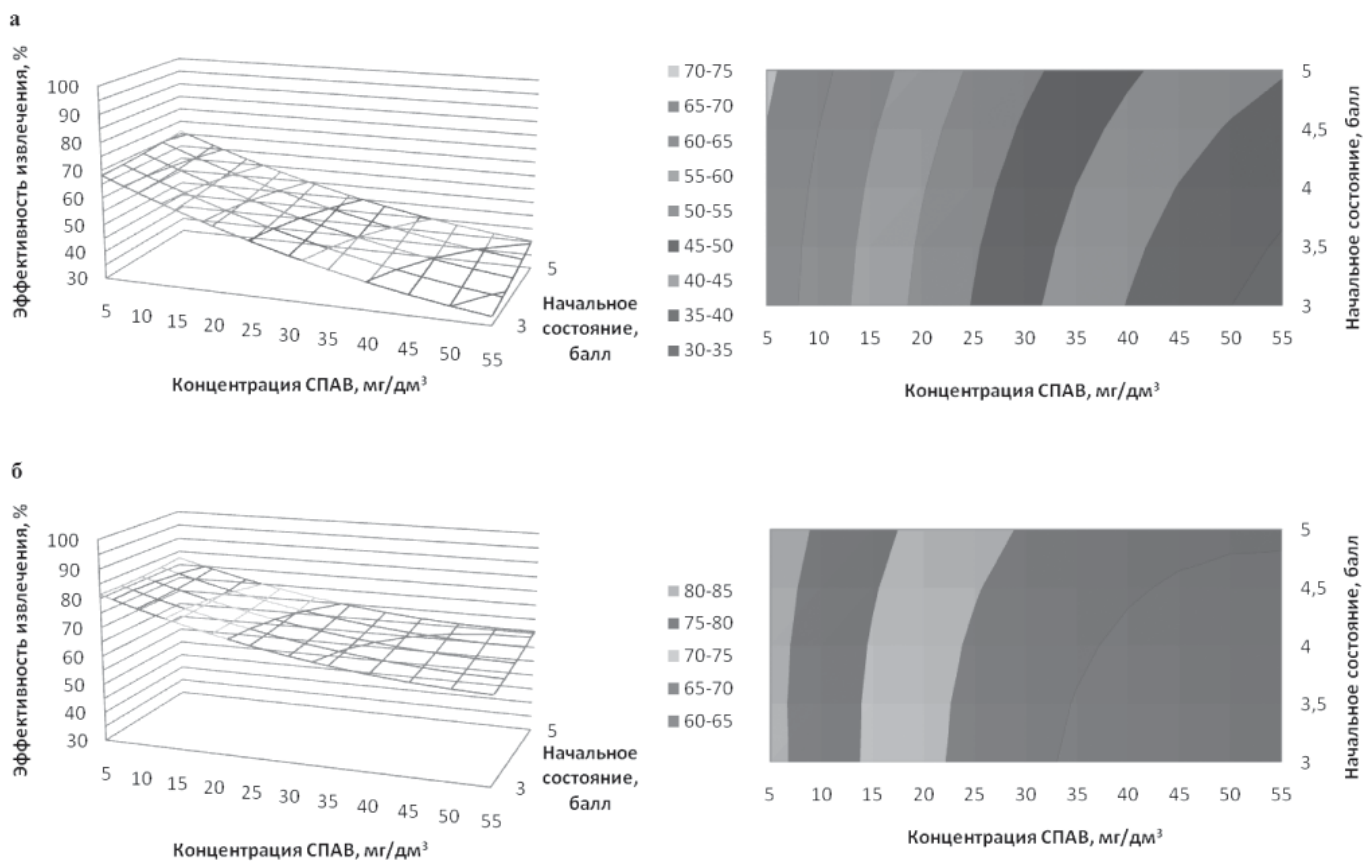


нию межмолекулярных систем Н-связей между экзополисахаридами (ЭПС) и биокolloидами, в результате чего может снижаться вероятность сорбции загрязняющего вещества на клеточной поверхности [15].

Последующая хемо- (в присутствии кислорода), механо- (при интенсивном перемешивании) и внеклеточная ферментативная деструкция ПЭО способствует ассимиляции высокомолекулярного соединения активной биомассой и, как следствие, постепенному восстановлению сорбционных свойств активного ила [6, 16, 17].

На основании обобщения экспериментальных данных по биодиагностике активного ила и фотоколориметрическому анализу сточных вод с последующей математической обработкой совокупных экспериментальных результатов с использованием пакета программ «Statistica 6.0» была получена нелинейная регрессия, адекватно описывающая ($R^2 = 95,72\%$) взаимное влияние состояния активного ила и начальной концентрации нСПАВ на эффективность биологической очистки сточных вод производств органического синтеза по данному загрязняющему веществу (рис. 3).

Рис. 3. Эффективность очистки сточных вод в зависимости от содержания СПАВ в химзагрязненных стоках и начального состояния активного при: а) $\tau = 3$ ч; б) $\tau = 19$ ч.



Выявленные закономерности хорошо согласуются с экспериментальными данными и не противоречат физическому смыслу процесса водоочистки.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность реализации биоматематического подхода для решения актуальной задачи – прогнозирования эффективности биологической очистки аномальных промышленных стоков, для которых характерно изменение содержания в широком интервале одного приоритетного специфического экотоксиканта.

Литература

1. Лукиных Н.А. Очистка сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества. М.: Стройиздат, 1972. 96 с.
2. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учеб. пособие для вузов / А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд. Л.: Химия, 1988. 200 с.
3. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.
4. Строев С.С. ПАВ как фактор изменчивости микроорганизмов. М.: Наука, 1967. 230 с.
5. Коскова Л.А. Токсичность СПАВ и моющих веществ для водных животных // Гидробиол. журн. 1979. Т. 15, № 1. С. 77-84.

6. Жмур Н.С. Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Луч, 1997. 172 с.

7. Паршикова Т.В. Чувствительность различных видов водорослей к действию ПАВ // Гидробиол. журн. 1988. Т. 1, № 7. С. 15-20.

8. Балымова Е.С. Реализация биоматематического подхода для экспресс-оценки состояния биоценоза активного ила в процессах продленной аэрации сточных вод нефтехимического комплекса / Е.С. Балымова, Ф.Ю. Ахмадуллина, Р.К. Закиров // Вода: химия и экология. 2011. № 11. С. 52-57.

9. Балымова Е.С. Биомониторинг активных илов процесса продленной аэрации сточных вод / Е.С. Балымова, Ф.Ю. Ахмадуллина, Р.К. Закиров // Вода: химия и экология. 2010. № 9. С. 29-34.

10. Балымова Е.С. Влияние фенола на биоценоз низконагружаемых активных илов / Е.С. Балымова, Ф.Ю. Ахмадуллина, Р.К. Закиров // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. № 11. С. 339-347.

11. Методика ЦЛ-62 по фотометрическому определению массовой концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ в природных водах, пром-ливневых, очищенных и химзагрязненных сточных водах. Казань: Оргсинтез, 1995. 10 с.

Ключевые слова:
биологическая
очистка,
синтетические
поверхностно-
активные вещества,
биомониторинг,
нелинейная
регрессия

12. Ахмадуллина Ф.Ю. Деструкционные процессы при ультразвуковой обработке активного ила / Ф.Ю. Ахмадуллина, Р.К. Закиров, С.Т. Минзанова, А.С. Сироткин // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16, № 3. С. 92-97.

13. ГОСТ Р 50595-93 Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде. М.: Изд-во стандартов, 1994. 39 с.

14. Закиров Р.К. Интенсификация процесса биологической очистки сточных вод с применением методов реагентной и ультразвуковой обработки. Автореф. дис..... канд. техн. наук. Казань, 2001. 19 с.

15. Запольский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А.К. Запольский, А.А. Баран. Л.: Химия, 1987. 207 с.

16. Вейцер Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц. М.: Стройиздат, 1984. 200 с.

17. Ротмистров М.Н. Микробиология очистки воды / М.Н. Ротмистров, П.И. Гвоздяк, С.С. Ставская. Киев: Наук. думка, 1978. 268 с.



E.S. Balyмова, F.Y. Akhmadullina, R.K. Zakirov

BIOMATHEMATICAL APPROACH TO RAPID ASSESSMENT OF ACTIVATED SLUDGE BIOCECENOSIS IN EXTENDED AERATION PROCESSES OF PETROCHEMICAL COMPLEX WASTEWATER

The possibility of using biomathematical approach for predicting the effectiveness of biological treatment of multi-

component wastewaters, in case of the anomalous discharge of one of the priority pollutants.

Key words: biological treatment, synthetic surface-active substances, biomonitoring, non-linear regression

