УДК 66.002.3:541.12

Н. Ю. Голець, О. В. Малик[1], Ю. О. Малик,
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра екології та збалансованого природокористування,
[1]кафедра метрології, стандартизації та сертифікації

ПРОБЛЕМИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТА ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ

© Голець Н. Ю., Малик О. В., Малик Ю. О., 2016

Сполуки азоту належать до основних біогенних речовин, що містяться в стічних водах. Перевищення концентрації цих елементів у водоймах спричиняє зменшення вмісту розчиненого кисню, токсичний вплив на риб, збільшення біообростань, що спричиняють корозію систем водопостачання, пришвидшений ріст водної біоти та фітопланктону, що безпосередньо впливає на погіршення якості води. Вивчено основні методи запобігання забрудненню водного басейну біогенними елементами стічних вод У місцях збору ТПВ, а також усебічного досліджено шляхи досягнення цієї мети.

Ключові слова: полігон, ТПВ, дренажні води, біогенні елементи, методи очищення.

N. Yu. Holets, O. V. Malyk, Yu. O. Malyk

PROBLEMS WASTEWATER TREATMENT FROM NUTRIENTS AND SOLUTIONS

© Holets N. Yu., Malyk O. V., Malyk Yu. O., 2016

Nitrogen compounds are the main nutrients contained in wastewater. Excess concentrations of these elements in water causes a decrease in dissolved oxygen, toxic effects on fish, increase bio enmoss, that cause corrosion of water supplysystems, accelerated growth of phytoplankton and aquatic biota, which directly affects the deterioration of water quality. to prevent environmental hazards caused by water pollution. The basic metods of preventing contamination of the water basin nutrient wastewater in areas of solid waste collection was learned and in detail explored ways to achieve this goal.

Key words: landfill, landfill leachate, drainage water, nutrients, cleaning methods.

Вступ. Сьогодні суспільство утворює велику кількість стоків, які потребують глибокого очищення для запобігання погіршенню стану довкілля та гарантування екологічної безпеки. Головними забрудниками міських стоків є завислі речовини, органічні сполуки та біогенні елементи (азот та фосфор).

Дренажні води сміттєзвалищ та полігонів твердих побутових відходів (ТПВ) – це переважно інфільтрати поверхневих вод (атмосферних опадів) через товщу сміття, а також речовини, які утворюються в результаті процесів, що проходять в його товщі (процесів гниття та окиснення), які особливо інтенсивні, оскільки сміття не сортоване, і на сміттєзвалище потрапляють як комунальне сміття, так і харчові відходи та різні габаритні предмети. Ці води містять велику кількість забруднювальних речовин, переважно йонів важких металів та сполук азоту [1–3].

Постановка проблеми. Більшість експлуатованих полігонів ТПВ практично протягом усього періоду функціонування тільки з частковою поверхневою герметизацією шарів сміття. Внаслідок цього звалищний масив формувався як відкрита високопориста система, що легко пропускає води від атмосферних опадів і води поверхневого змиву. В результаті накопичене сміття інтенсивно насичувалося інфільтраційними водами (інфільтратами), які в процесі міграції забруднювалися різними шкідливими речовинами. Хімічний аналіз фільтратів показує, що вони містять важкі метали, феноли, нафтопродукти, сірководень, сполуки азоту та інші сполуки в концентраціях понад допустимі норми [1–3], що становить значну екологічну небезпеку для довкілля.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Азот належить до елементів, які найбільшою мірою необхідні для росту організмів, і тому він відноситься до біогенних елементів. Понаднормове підвищення їх концентрації (в основному сполук азоту та фосфору) у водних об'єктах називають евтрофікацією. Вона може бути спричинена природними процесами, коли поверхневі води несуть з собою значну кількість органічного матеріалу та біогенних елементів в озера та океани, проте переважно цей процес спричинений людською діяльністю [2].

Перевищення концентрації біогенних елементів у водоймах спричиняє зменшення вмісту розчиненого кисню, токсичний вплив на риб, збільшення біообростань, що викликають корозію систем водопостачання, пришвидшений ріст водної біоти та фітопланктону, що безпосередньо впливає на погіршення якості води. Вона стає мутною, її колір змінюється на зелений, жовтий, коричневий або червоний. Це унеможливлює її використання для рекреації, риболовлі та для відпочинку і побутових потреб. Також небезпеку становить виробництво фітопланктоном токсинів. Ці токсини можуть спричиняти проблеми із здоров'ям, якщо потрапляють у людський організм після контакту зі шкірою або вживання забрудненої води для пиття.

Процес колообігу азоту в природі описано у багатьох працях починаючи ще з середини двадцятого століття.

Ціль статті. В цій статті увагу звернено на результати проведеного моніторингу ефективності основних методів очищення стічних вод для попередження екологічної небезпеки, спричиненої забрудненням водних об'єктів біогенними елементами в місцях збору ТПВ, а також всебічному дослідженню шляхів досягнення цієї мети:

Основний матеріал. Сполуки азоту належать до основних біогенних речовин, що містяться в стічних водах. Азот у стічних водах знаходиться в складі органічних та неорганічних сполук (амонійний, нітритний та нітратний азот).

Джерела надходження біогенних елементів, поява яких спричинена людською діяльністю, можна поділити на точкові та неточкові. До неточкових джерел надходження належать стоки з сільськогосподарських угідь та пасовищ, з територій, де відсутня каналізаційна система, втрати з системи каналізації та осадження азоту з атмосферними опадами. Серед точкових забруднень основні скиди створюють станції очищення стічних вод, на яких очищаються промислові та побутові стоки, а також дренажні стоки та інфільтрат з місць збирання та складування відходів (сміттєзвалищ та полігонів).

Стічні води полігонів ТПВ поділяються на такі групи:

- дренажні води або фільтрат, які просочуються в ґрунт, забруднюючи його, та підземні води;
- стічні води, які утворюються в результаті опадів і стікають поверхнею сміття, забруднюючи тим самим як поверхневі, так і ґрунтові води.

Основними шляхами запобігання погіршенню стану навколишнього середовища та забезпечення екологічної безпеки довкілля є глибоке очищення інфільтратів та стічних вод полігонів ТПВ (областю дослідження є як існуючі звалища ТПВ, де збирали інфільтрати, так і нові полігони ТПВ, які проектуються та вводяться в дію).

Для очищення вловлених інфільтратів досліджували тільки біологічний метод, який необхідний для очищення зібраних стоків всіх існуючих звалищ ТПВ, що характеризуються подібним складом органічних забруднень та забруднень амонійним азотом внаслідок однотипності біологічних процесів, що проходять у тілі звалища.

Стадію очищення від важких металів проектують індивідуально для кожного конкретного звалища ТПВ, яке характеризується притаманним лише йому морфологічним складом відходів, особливістю формування, різною кількістю та складом відходів, які складувались на ньому в попередні періоди.

Фіксація газоподібного азоту з атмосфери є процесом, без якого не могло б існувати життя на Землі (усі організми потребують азот для побудови своєї маси). Вона може здійснюватись біологічно: частиною прокаріотів (діазотрофи, або азотфіксуючі мікроорганізми), симбіотичними

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

бактеріями вищих рослин та навіть тварин (термітів). Реакція процесу фіксації азоту описується рівнянням:

$$N_2 + 8\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow 2\ NH_3 + H_2. \quad (1.1)$$

Асиміляція азоту – це процес засвоєння азоту організмами для забезпечення потреби у біогенних елементах. При проходженні аеробного очищення стоків оптимальним є співвідношення БСК : N : P = 100 : 5 : 1 [4]. Якщо стоки містять надлишок органічних речовин, то процес очищення буде неефективним через нестачу біогенних елементів. Оскільки міські стоки містять азот та фосфор у надлишку, ефективно вилучити їх, використовуючи лише процес асиміляції, неможливо.

Нітрифікація – це процес біологічного окиснення амонію до нітриту з подальшим окисненням до нітрату. Перший крок виконують бактерії-окисники амонію (АОБ) та археї-окисники амонію (АОА) – це так званий процес нітритації. Найпоширенішими родами АОБ є Nitrosomonas та Nitrosococcus. Єдиним відомим видом АОА є Nitrosopumilus maritimus. Другий крок нітрифікації – нітратація – виконують бактерії-окисники нітриту (НОБ), найпоширеніші з яких належать до роду Nitrobacter та Nitrospira.

Рівняння, що описують процес нітрифікації, мають вигляд:

$$NH_4 + 1{,}5\ O_2 + 2HCO^-_3 = NO^-_2 + 3\ H_2O + 2\ CO_2; \quad (1.2)$$

$$NO^-_2 + 0{,}5\ O_2 = NO^-_3. \quad (1.3)$$

Денітрифікація – це процес відновлення нітриту та нітрату через ряд проміжних сполук до газоподібного азоту в аноксидних умовах. Переважно цей процес відбувається внаслідок активності гетеротрофних бактерій, проте автотрофні бактерії та археї здатні також здійснювати денітрифікацію. Для активності гетеротрофних бактерій потрібний органічний субстрат (джерело вуглецю), що є джерелом енергії для процесу. Якщо джерелом вуглецю є ацетатна кислота, то рівняння денітрифікації можна записати так:

$$5\ CH_3COOH + 8\ NO^-_3 = 10\ CO_2 + 4N_2 + 6\ H_2O + 8\ OH^-. \quad (1.4)$$

Вилучення азоту зі стічних вод є передумовою запобігання розвитку евтрофних процесів у водоймах, до яких ці води скидають. Його можна видалити за допомогою фізико-хімічних та біологічних методів. До фізико-хімічних методів належать: віддування повітрям, окиснення, мембранні процеси (ультрафільтрація, зворотний осмос, нанофільтрування), електродіаліз, каталітичне відновлення, йонний обмін та адсорбція на різних матеріалах [5].

Найпоширенішим є метод *віддування аміаку повітрям*, при цьому значення pH очищуваної води не повинно перевищувати 10,8 – 11,5. Це високоефективний метод за достатньо низької вартості, проте його ефективність різко знижується у випадку зменшення температури довкілля. Цей процес себе виправдовує, якщо концентрація аміаку у воді становить понад 100 мг/л.

Також стічні води можна очищати з *використанням таких окисників*, як озон та хлор. Метод хлорування найпопулярніший, проте він вимагає точного дотримання умов проходження реакції, що ускладнює його використання. Він є достатньо дорогий в експлуатації та використовується за концентрації амонійного азоту до 10 мг/л.

Процеси очищення за допомогою *зворотного осмосу, ультрафільтрації та нанофільтрування* не отримали широкого застосування і мають низку недоліків, оскільки потребують попереднього очищення стічних вод, наявності концентрованих відпрацьованих розчинів, а також суттєво змінюють якість початкової води. Метод *електродіалізу* також має такі недоліки, як недостатньо висока селективність мембран, наявність концентрованих відпрацьованих розчинів і, знову ж таки, необхідність попереднього очищення води. Отже, широкому використанню цих методів заважає їх вартість.

Процес каталітичного відновлення відбувається за атмосферного тиску і дає можливість відновити нітрати до вільного азоту, проте має суттєві недоліки: складність виготовлення каталізаторів, залежність від температури (часом потребує високих температур), низька селективність процесу.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Отже, можна зробити висновок, що очищення стічних вод від сполук азоту хлоруванням, озонуванням, електродіалізом, каталітичним відновленням, віддуванням аміаку повітрям потребує дорогих реагентів і обладнання, складне в експлуатації та малоефективне.

Перспективнішими методами є очищення з використанням мінеральних глин та біологічне очищення.

Адсорбцію часто використовують для очищення стічних вод від йонів амонію. Як адсорбенти використовують активоване вугілля та матеріали, які переважно складаються з діоксиду кремнію та оксиду алюмінію, а також природні мінеральні глини, які також можуть використовуватися і в йонообмінних процесах.

Стічні води очищують від біогенних речовин звичайними біологічними методами в аеротенках, але сполуки азоту з них практично не вилучаються. Вміст різних форм азоту залежить від технологічних параметрів роботи очисних споруд. У випадку використання традиційних режимів, які забезпечують повне окиснення і часткову нітрифікацію, отримуємо зниження кількості амонійного азоту не більше ніж на 40 %, утворюється невелика кількість нітратів. На низько-навантажених спорудах, які працюють у режимі подовженої аерації, вище значення нітратів та відповідно низькі концентрації амонійного азоту.

Найперспективніший метод глибокого очищення ґрунтується на традиційному *біологічному очищенні* з поєднанням аеробних та анаеробних процесів. Основним методом вилучення азоту у сучасних системах очищення стоків є комбінація процесів нітрифікації та денітрифікації.

Можливі такі комбінації. В першому випадку стадія денітрифікації реалізується після аеробної зони – тоді всі органічні сполуки, що здатні легко засвоюватись, видаляються в аеробній зоні і для повного відновлення нітриту та нітрату у наступній аноксидній зоні необхідно додавати значну кількість зовнішнього вуглецю. Другий метод передбачає стадії денітрифікації перед аеробною зоною – тоді внутрішнє джерело вуглецю може використовуватись, але значне перекачування (до 400 % від вхідного потоку) стічної води, що залишає аеробну зону, є необхідним для перенесення достатньої кількості нітриту та нітрату до аноксидної зони.

Існує ще одна технологія, в якій поєднано ці процеси – так звана SHARON®. Це однореакторна система, де аеробні та безкисневі умови створюються періодично, амоній окиснюється до нітриту, а потім відновлюється до молекулярного азоту, наслідком чого є менша потреба в аерації та в джерелі зовнішнього вуглецю [6].

Значно впливають на процес очищення (селективне пригнічення нітрифікуючих бактерій) чотири основні параметри: температура, pH, концентрація розчиненого кисню та час утримування мулу [4, 6, 7].

Температура значно впливає на біологічні процеси очищення стічних вод: на швидкість росту мікроорганізмів, масообмінні процеси та хімічну рівновагу.

За експериментальними даними, оптимальна температура для вирощування чистих культур бактерій Nitrosomonas та Nitrobacter – 35°C та 38°C відповідно.

На рівновагу NH^+_4/NH_3 та HNO_2/NO_2^- впливає рівень pH. Доведено, що саме концентрації розчиненого аміаку та азотистої кислоти, а не їх йонізовані форми є прямими субстратами процесів нітритації та нітратації. За стабільних температур та концентрацій амонію та нітриту підвищення pH призводить до росту концентрації розчиненого аміаку та до зменшення концентрації азотистої кислоти, що, своєю чергою, підвищує активність АОБ та зменшує активність НОБ. Процес окиснення амонію проводять за pH в межах 7,5–8,5 [6]. Також значно впливає на нітрифікувальні бактерії розчинений кисень. Відомо, що приріст біомаси АОБ є вдвічі більшим за низьких значень розчиненого кисню, проте на приріст НОБ зменшення концентрації розчиненого кисню впливає не значно. Пояснити це можна різними константами напівнасичення для кисню цих двох груп мікроорганізмів та різною кількістю енергії, яка виділяється в процесі поглинання однієї і тієї самої кількості кисню. Краще засвоюється розчинений кисень аеробними окисниками амонію у процесі часткової нітрифікації. Проте стабільний процес часткової нітрифікації може проводитись також за вищих концентрацій розчиненого кисню. За таких умов використовуються інші чинники для швидшого росту АОБ, ніж НОБ.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Висновок. За результатами проведених досліджень можна зробити висновок, що найперспективнішим методом очищення інфільтратів є біологічний, який можна реалізувати у реакторах різних типів, таких як реактори періодичної дії, мембранні біореактори та реактори з рухомими біоносіями, діяльність яких ґрунтується на використанні активованого мулу, гранульованого мулу та біоплівки. Будь-який із цих реакторів має переваги та недоліки, але основною рисою, що їх об'єднує, є те, що вони дають змогу досягати значного затримання біомаси у реакторі. Найтриваліше затримування біомаси можна реалізувати в мембранних біореакторах.

1. Варнавская И. В. Анализ условий образования и состава сточных вод полигонов твердых бытовых отходов / И. В. Варнавская // Экология и промышленность. – 2008. – № 1. – С. 39–43. 2. Голець Н. Ю. Проблеми твердих побутових відходів міста Львова та шляхи їх вирішення / Н. Ю. Голець, М. С. Мальований // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: тези допов. І міжнар. конгресу, 28–29 травня 2009 р., Львів, Україна. – Львів, 2009. – С. 29–30. 3. Гутін О. Вміст важких металів у поверхневих і стічних водах та грунтах Львівського сміттєзвалища / О. Гутін, О. Гвоздевич та інші // Ресурси природних вод Картатського регіону (проблема охорони та раціонального використання): зб. матер. четвертої міжнародної науково-практичноїа конференції. Львів, Україна. – Львів, 2005. – С. 22–28. 4. Malyk N. Y. Ecological safety of water resources of Ukraine / Nataliya Yulianivna Malyk // Nauka i Technika w Ochronie srodowiska: miedzynarodowa konferencja studentow i mlodych pracownikow nauki; 22–23 stycznia 2004 r., Jelenia Gora, Polska. – Jelenia Gora, 2004. – P. 112–118. 5. Дуданова, П. А.Анализ методов очистки воды от соединений азота / П. А. Дуданова; науч. рук. О. Б. Назаренко // Проблемы геологии и освоения недр: сборник трудов XI международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 80-летию академика, Президента международного горного конгресса, Лауреата государственной премии СССР М. И. Щадова / Томский политехнический университет (ТПУ), Институт геологии и нефтегазового дела. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – С. 641–643. 6. Mulder J.-W. Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering / J.-W. Mulder, M. C. M. van Loosdrecht, C. Hellinga, R. van Kempen // Water Science & Technology. – 2001. – No. 43 (11). – P. 127–134. 7. Grunditz C. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of nitrosomonas and nitrobacter / C. Grunditz, G. Dalhammar // Water Research. – 2001. – No. 35 (2). – P. 433–440.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua