

УДК 532.546

АНАЛІЗ І РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ НІТРИФІКАЦІЇ ПРИ ОЧИСТЦІ СТІЧНИХ ВОД

*І.В. Садовська, магістр
(Київський національний університет
будівництва і архітектури)*

На підставі існуючих уявлень і виконаного аналізу запропонована математична модель процесу вилучення азоту із стічних вод шляхом розгляду процесу нітрифікації. Побудовані основні залежності концентрації амонійного азоту від віку мулу, температури та концентрації розчиненого кисню. Враховано і оцінено інгібуючий вплив різних факторів, а також вплив температури на даний процес. Розроблена методика розрахунку нітрифікації для реакторів-змішувачів.

На основе существующих представлений и выполненного анализа предложена математическая модель удаления азота из сточных вод путем рассмотрения процесса нитрификации. Построены основные зависимости концентрации аммонийного азота от возраста ила, температуры и концентрации растворенного кислорода. Учтено и оценено ингибирующее влияние различных факторов, а также влияние температуры на данный процесс. Разработана методика расчета нитрификации для реактора-смесителя.

On the basis of conception and results of available analysis was proposed a mathematical model of nitrogen removal from sewage by considering nitrification processes. There was build main dependencies of concentration of ammonium nitrogen from age of sludge, temperature and concentration of dissolved oxygen. An inhibition effect of various factors and also temperature of this process is evaluated and taken into account. A calculation technique for nitrification is worked out as applied to reactor-mixers.

1. Вступ

Запобігання антропогенного евтрофування водойм, обумовленого, в перше чергу, надходженням в них біогенних елементів азоту і фосфору, у наш час є надзвичайно актуальною проблемою.

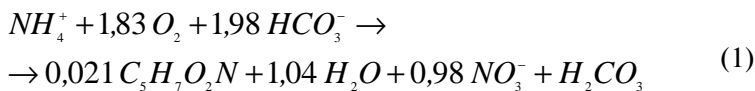
Найбільший практичний інтерес представляє біологічний метод вилучення біогенних елементів в процесі нітри-денітрифікації [1,

2, 3, 4]. Він не потребує дорогих рідкісних реагентів, не призводить до підвищення солемісту стоків, а об'єм осаду при цьому майже не збільшується.

Біологічні методи очистки води засновані, як відомо, на здатності мікроорганізмів в процесі метаболізму трансформувати і утилізувати забруднення органічними речовинами, сполуками азоту і фосфору. При цьому процес біологічної очистки пов'язаний з життєдіяльністю мікробної популяції, їхнім видовим складом, ростом й активністю і в цілому залежить від умов харчування, аерації середовища, температури, рН та ін. Формування і характер зміни складу біоценозу активного мулу в процесі очистки описані на основі стехіометричних балансових рівнянь складних і взаємопов'язаних етапів взаємодії органічного субстрату з мікроорганізмами (окиснення, синтез, лізис і т. ін.) і приведені в спеціальній літературі [3—8]. Метод біологічної очистки за оцінкою вітчизняних та зарубіжних спеціалістів є найбільш ефективним, екологічним і економічним [4, 7, 9]. Біологічна очистка від сполук азоту, як відомо, проходить послідовним проведенням якісно відмінних процесів нітрифікації і денітрифікації.

Нітрифікацію прийнято розглядати як двостадійний процес, здійснюваний групами бактерій-хемоавтотрофів *Nitrosomonas* та *Nitrobacter*. В активному мулі їх кількість коливається в межах до 10% загальної біомаси [3, 4, 5]. Бактерії групи *Nitrosomonas* здійснюють окиснення амонію в нітрит, використовуючи молекулярний кисень. Бактерії групи *Nitrobacter* далі окислюють нітрит в нітрат, використовуючи кисень, отриманий із молекули води.

Процес в цілому можна виразити таким чином [3, 4]:



З цього рівняння впливає інформація, важлива для проектування нітрифікуючи очисних споруд:

1) клітинний приріст нітрифікаторів дуже низький у порівнянні з приростом гетеротрофів. На кожен моль окисненого амонійного азоту виробляється 0,0021 моль нітрифікаторів. Клітинний приріст складає 0,17 мг/мг *N*.

2) існує велика потреба в кисні: 1,83 моль O_2 на кожен моль амонію, який вилучається. Тобто, 1 г амонійного азоту потребує 4,2 г кисню для свого вилучення із забрудненої води.

3) окиснення амонію і вилучення бікарбонату супроводжується зниженням лужності. Кожен моль окисненого амонійного азоту знімає 1,98 моль бікарбонату. Відповідно, 8,6 г лужності використовуються для окиснення кожного граму амонійного азоту. Якщо стічні води не можуть забезпечити необхідну лужність, то тоді відбувається зниження рН середовища.

Наведене в літературі велике різноманіття запропонованих моделей і методів, в основному, описують процеси очистки і недостатньо враховують конструктивні особливості реакторів і параметри їх роботи. Тому нижче на основі аналізу цієї інформації буде наведена запропонована нами модель вилучення азоту і метод розрахунку процесу нітрифікації.

2. Побудова математичної моделі процесу нітрифікації для реактора-змішувача

Виконаний аналіз показав, що в загальному випадку процес нітрифікації залежить, в основному, від наступних факторів: початкової і кінцевої величини БПК, початкової концентрації органічного і амонійного азоту, наявності токсичних речовин для нітрифікаторів, концентрації бікарбонат іона, величини рН і Eh, температури середовища, лужності води, концентрації розчиненого кисню, швидкості росту нітрифікуючи мікроорганізмів, їх співвідношення з іншими мікроорганізмами, віку активного мулу. Зазначені фактори враховані при побудові математичної моделі і методів розрахунку процесів нітрифікації.

Враховуючи зазначене, процес нітрифікації для реакторів, що працюють за схемою змішувачів, може бути описаний математичною моделлю, яка складається із системи рівнянь:

1) нестационарне рівняння матеріального балансу маси речовини в реакторі:

$$V \frac{dN_i}{dt} = Q(N_{oi} - N_i) - R_{N_i} V ; \quad (2)$$

2) нестационарне рівняння матеріального балансу для мікробної біомаси:

$$V \frac{dX_{N_i}}{dt} = Q(X_{oi} - X_{N_i}) + VY_i R_{N_i} - Vb_i X_{N_i} \cdot \quad (3)$$

Для стаціонарних умов $\left(\frac{dN_i}{dt} = \frac{dX_{N_i}}{dt} = 0 \right)$ можна записати:

$$X_i - X_{oi} = Y_i (N_{oi} - N_i) - b_i X_{N_i} T_a, \quad (4)$$

де $T_a = \frac{V}{Q}$.

Концентрації X_i та N_i відповідають концентраціям у стаціонарному стані.

Питома швидкість реакції процесу нітрифікації у загальному випадку має вигляд:

$$R_{N_i} = \frac{\mu_{\max_1}}{Y_i} \cdot X_{N_i} \cdot \frac{N_i}{K_{N_i} + N_i} \cdot \frac{C}{K_{cN} + C} \cdot K_o, \quad (5)$$

де K_o — узагальнений коефіцієнт, який враховує гальмування процесу різними факторами.

Для спрощення рівнянь (4), (5), згідно з існуючими уявленнями, у системах біологічної очистки, які здійснюють процеси нітрифікації і окиснення органічних речовин об'єднаною біомасою, розглядається рівноважний (турбостатичний) режим. У цьому випадку концентрація окремих видів мікроорганізмів у загальній біомасі активного мулу пропорційна приросту цього виду, тобто якщо обмежитися I стадією нітрифікації, можна записати:

$$\frac{X_{N_i}}{X} = \frac{\Delta X_{N_i}}{\Delta X} = \frac{(N_{01} - N_1)Y_1 - b_1 X_{N_1} T_a}{\Delta X},$$

де ΔX_{N_i} і ΔX — відповідно приріст маси бактерій *Nitrosomonas* і загальної біомаси мулу по сухій речовині на одиницю об'єму рідини, що очищується; X — концентрація активного мулу; N_{01} , N_1 — концентрація азоту у вихідній і очищеній воді;

$T_a = V / Q$ — середній час перебування стічної рідини на стадії аеробної очистки.

Приріст активного мулу складе:

$$\Delta X = Y(L_0 - L_c) - bXT_a$$

Розглядаючи стаціонарні умови протікання процесу, після деяких перетворень отримуємо:

$$\frac{1}{\theta} = \mu_m \frac{N_1}{K_{N_1} + N_1} \frac{C}{K_{C_N} + C} K_0 - b_1,$$

де $\theta = \frac{T_a X}{\Delta X}$ — вік активного мулу (час перебування в системі).

3. Розрахунок параметрів нітрифікації

На підставі аналізу наведеної вище моделі нітрифікації для подальшої реалізації окиснення амонійного азоту до нітритів запропонована наступна стаціонарна модель, яка описує зміну концентрацій амонійного азоту і кисню в реакторі:

$$\frac{1}{\theta} - \mu_m \frac{N_1}{K_N + N_1} \cdot \frac{C}{K_{C_N} + C} K_o + b_1 = 0; \quad (9)$$

$$C_o - C + T \left[K_c a (\beta C_* - C) + (N_{o_1} - N_1) F \frac{N}{K_N + N_1} \cdot \frac{C}{K_{C_N} + C} \right] = 0; \quad (10)$$

$$X_{N_1} = \frac{Y_1 (N_{o_1} - N_1)}{T \left(\frac{1}{\theta} + b_1 \right)}; \quad (11)$$

$$F = (a_1 - a_* Y_1) \frac{\mu_m}{\left(\frac{1}{\theta} + b_1 \right) T} \quad (12)$$

Для розв'язання системи рівнянь приведемо їх до безрозмірного розміру:

$$\frac{\bar{N}_1}{1 + \bar{N}_1} \cdot \frac{\bar{C}}{1 + \bar{C}} = \bar{b},$$

$$K_1(\bar{C}_0 - \bar{C}) + K_2(\bar{C}_* - \bar{C}) = -(\bar{N}_{o_1} - \bar{N}_1) \frac{\bar{N}_1}{1 + \bar{N}_1} \cdot \frac{\bar{C}}{1 + \bar{C}},$$

де $\bar{C} = \frac{C}{K_{C_N}}$, $\bar{N}_1 = \frac{N_1}{K_{N_1}}$, $\bar{N}_o = \frac{N_o}{K_{N_1}}$, $\bar{C}_0 = \frac{C_0}{K_{C_N}}$, $\bar{C}_* = \frac{\beta C_*}{K_{C_N}}$,

$$\bar{b} = \frac{1}{\mu_m K_0} \left(b + \frac{1}{\theta} \right), \quad K_1 = \frac{K_{C_N}}{TFK_{N_1}}, \quad K_2 = \frac{K_C a K_{C_N}}{FK_{N_1}}.$$

У результаті розв'язання системи рівнянь отримуємо:

$$\bar{N}_1 = A_1 \pm \sqrt{A_1^2 - A_2},$$

$$\bar{C} = \frac{\bar{b} + \bar{b}\bar{N}_1}{\bar{N}_1 - \bar{b} - \bar{b}\bar{N}_1},$$

$$A_1 = \frac{\bar{b} - K_1 - K_2}{2(1 - \bar{b})} - \frac{K_1\bar{C}_0 + K_2\bar{C}_* - \bar{b}\bar{N}_o}{2\bar{b}},$$

$$A_2 = \frac{K_1 - K_2 + K_1\bar{C}_0 + K_2\bar{C}_* - \bar{b}\bar{N}_o}{1 - \bar{b}}.$$

На основі рекомендованих розрахункових залежностей на рис. 1 для різних значень θ показана динаміка зміни концентрації N_1 в стічних водах, що очищуються в залежності від концентрації кисню C при $\mu_m = 0,5$ доб.⁻¹,

$$K_{N_1} = 0,5 \text{ мг/л}, \quad K_{C_N} = 1 \text{ мг/л}, \quad K_0 = 0,9 \text{ мг/л}.$$

Як видно із рис. 1, при концентрації розчиненого кисню вище 3—4 мг/л процес нітрифікації не лімітується киснем. Таким чином для забезпечення процесу нітрифікації в аеротенку концентрація

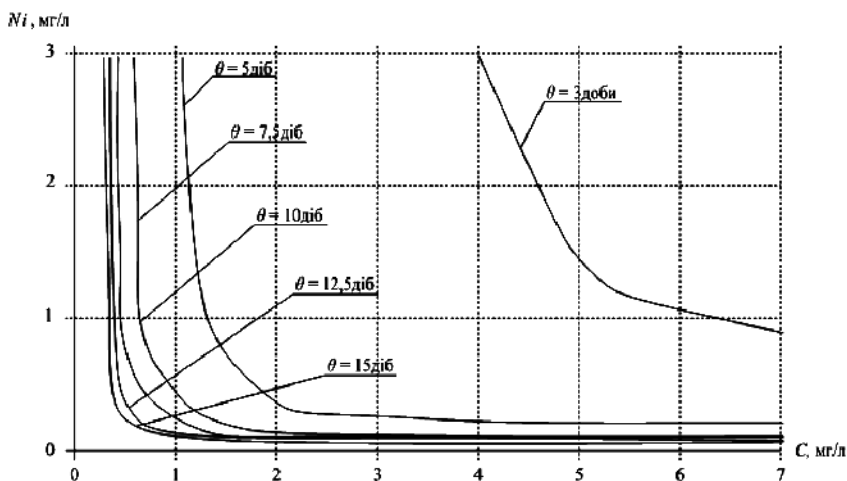


Рис. 1. Динаміка зміни концентрації N в стічних водах, що очищуються, при різних значеннях віку мулу θ в залежності від концентрації кисню C при $m_m = 0,5 \text{ доб.}^{-1}$

розчиненого кисню повинна бути не меншою ніж 3—4 мг/л. За таких умов, виходячи з цього, при концентрації кисню $C > 3$ можна вважати, що процес нітрифікації не лімітується і рівняння (15) можна записати у вигляді:

$$N_1 = \frac{\bar{\theta} K_{N_1}}{1 - \bar{\theta}}$$

$$\bar{\theta} = \frac{1}{\mu_m K_o} \left(\frac{1}{\theta} + b_1 \right) \quad (10)$$

На рис. 2 на основі формули (19) побудований графік залежності $\bar{N}_1 = \frac{N_1}{K_{N_1}} = f(\bar{\theta})$.

Виходячи з цього графіку, концентрація амонійного азоту в очищеній воді в стаціонарних умовах при інших сталих показниках, залежить від віку мулу і не залежить від початкової концентрації азоту в стічних водах. При виході системи із стаціонарного

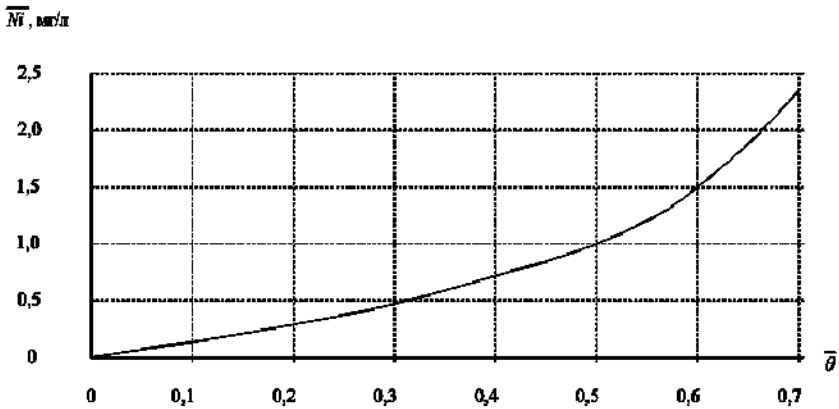


Рис. 2. Динаміка зміни приведеної концентрації \bar{N}_1 в стічних водах, що очищуються від приведеного віку активного мулу.

стану ця ситуація буде змінюватися. В такому випадку розрахунки потрібно провести по нестационарній моделі. В такому випадку запропоновані залежності дають результати, близькі до дослідних, якщо в розрахунках приймати в межах рекомендованих верхні значення вихідних параметрів.

Розрахунок параметрів нітрифікації здійснюється з наведеними вище рекомендаціями і заключається у визначенні концентрації амонійного азоту N_1 на виході з реактора чи часу нітрифікації при відомому віку мулу і інших розрахункових параметрах. Хоч дані залежності наведені для розрахунку окиснення амонійного азоту до нітритів, вони можуть бути використані і для розрахунку цього окиснення до нітратів шляхом заміни вихідних параметрів на параметри, відповідні цій стадії нітрифікації. Наведені залежності дозволяють також кількісно оцінити вплив недостатку кисню на кінцеві результати нітрифікації. Для проведення розрахунків і реалізації запропонованих моделей нітрифікації необхідно мати числові значення коефіцієнтів і окремих параметрів, які входять у розрахункові формули і рівняння. Проведений аналіз літературних джерел показав, що при очистці переважно міських (господарсько-побутових) стічних вод від амонійного азоту потрібно приймати:

$\mu_m = 0,4 \dots 0,75 \text{ год}^{-1}$, $K_{N_1} = 0,5 \dots 1,5 \text{ мг/л}$, $K_{C_N} = 0,7 \dots 1,0 \text{ мг/л}$,
 $Y_1 = 0,15 \dots 0,30 \text{ з/з}$, $b_1 = 0,05 \text{ год}^{-1}$, $a_1 = 3,430 \text{ зO}_2/\text{зNO}_2$ при окисненні амонійного азоту $N - NH_4^+$ до нітритів і $a_1 = 4,57 \text{ зO}_2/\text{зNO}_2$ — при окисненні $N - NH_4^+$ до нітратів, $a_* = 1,42 \text{ зO}_2/\text{зXT}_1$.

4. Вплив різних факторів на процес нітрифікації

Інгібування і лімітування процесу нітрифікації здійснюється рядом факторів, із яких найбільший інтерес представляє наявність у воді вуглекислоти у вигляді бікарбонат-іону HCO_3^- . Відомо, що кожен моль окисленого азоту знімає 1,98 моля вуглекислоти, о призводить до зниження лужності і, відповідно, до зниження рН середовища, причому для окиснення кожного граму амонійного азоту потрібно забезпечити 8,6 г лужності. У випадку недостатньої кількості лужності її лімітування процесу нітрифікації повинно бути враховане поправочним коефіцієнтом:

$$K_* = \frac{S_*}{K_{S_*} + S_*}$$

Інгібуючий вплив на процес нітрифікації може суттєво створювати одночасне протікання процесу біоокиснення органічних речовин гетеротрофними мікроорганізмами. Цей вплив враховується

поправочним коефіцієнтом $\eta_N = \frac{K_{L_N}}{K_{L_N} + L} \leq 1$, який визначається

переважно дослідним шляхом.

Температура суттєво впливає на кінетику нітрифікації, про що свідчить графік залежності $N_1 = f(\theta, T)$, приведений на рис. 3.

Як показує практика, швидкість нітрифікації різко знижується при досягненні 30 °С. В зв'язку з цим необхідно запобігати роботі аеротенків при граничних температурах. Для практичних цілей урахування впливу температури здійснюється шляхом коригування окремих констант і коефіцієнтів на температурний фактор.

Вік активного мулу, не повинен бути меншим за 6 діб, що узгоджується із дослідними даними. Вік мулу повинен перевищувати швидкість росту нітрифікуючих бактерій. Отримані дані також

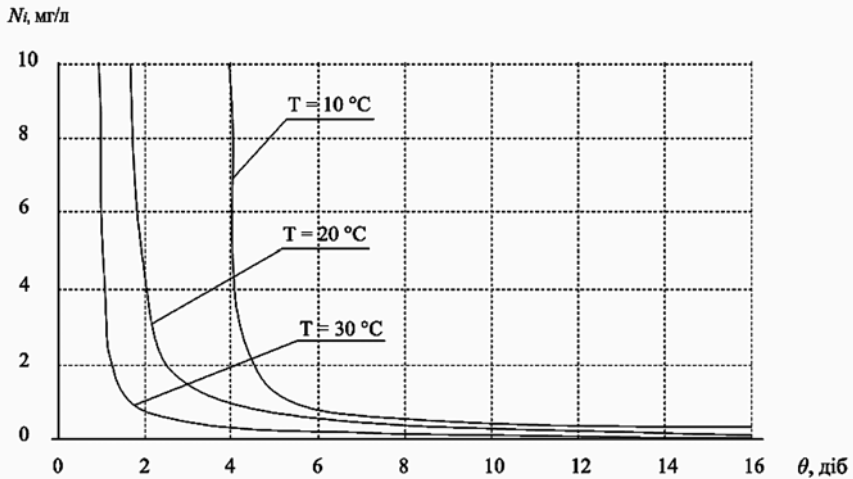


Рис. 3. Залежність концентрації N_1 в стічних водах від віку активного мулу при різних температурних режимах.

узгоджуються із залежностями, що отримані для концентрації азоту в очищених стічних водах в залежності від віку мулу при різних температурах стічної рідини (рис. 3).

На процес нітрифікації в загальному випадку безпосередньо впливає величина. Оптимальне значення рН для процесу нітрифікації знаходиться в межах від 8 до 9. Як показують численні дослідження, процес нітрифікації відбувається при значеннях рН від 7 до 8, що близько до оптимальних значень. Виходячи із цього, вплив рН на швидкість процесу нітрифікації можна не враховувати, або коригувати загальний коефіцієнт інгібування процесу.

5. Висновок

У ході досліджень розроблена математична модель для реактора, що працює за схемою аеротенк-змішувач при протіканні процесу нітрифікації. Для визначення параметрів нітрифікації отримано розв'язання аналітичними методами системи рівнянь, які описують біоокиснення амонійного азоту $N - NH_4^+$ до нітриту $N - NH_2^+$ з урахуванням кисневого режиму, яке дозволяє оцінити динаміку нітрифікації в залежності від віку мулу і концентрації кисню. Побудовані основні залежності для концентрації амоній-

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

ного азоту в залежності від віку мулу, температури та концентрації розчиненого кисню. Оцінено вплив різних інгібуючих факторів на процес нітрифікації, а також вплив температури на даний процес.

* * *

1. Биологическая очистка промышленных сточных вод от соединений азота / А.А. Бондарев // Автореферат дис. ... д-ра техн. наук — 05.23.04. — ВНИИ ВОДГЕО. — М. — 1990 — 49 с.

2. Олейник А.Я. Моделирование процессов удаления азота из сточных вод на малогабартных установках биологической очистки / А.Я. Олейник, А.И. Тетеря // Прикладная гидромеханика. — 2001. — № 3, т. 3(75). — С. 59—65.

3. Henze M. Treatment Springer / M. Henze, P. Harremoes, G. Jansen, E. Arwin. — Berlin, New York, 2002. — 430 p.

4. Horan N. J. Biological Wastewater Treatment System / N.J. Horan. — Leeds. England — 1990 — 309 p.

5. Weijers S.R. Modelling identification and control of activated sludge plants for nitrogen removal / S.R. Weijers // Technische Universiteit Eindhoven: The Netherlands, 2000. — 235 p.

6. Мишуков Б.Г. Схемы биологической очистки сточных вод от азота и фосфора / Б.Г. Мишуков // Методические рекомендации. — СПбГАСУ: Санкт-Петербург, 1995. — 34 с.

7. Яковлев С.В., Карюхина Т.А. Биологические процессы в очистке сточных вод / С.В. Яковлев, Т.А. Карюхина. — М.: Стройиздат, 1980. — 200 с.

8. Вавилин В.А. Нелинейные модели биологической очистки и процессов самоочищения в реках / В.А. Вавилин. — М.: Наука, 1979. — 119 с.

9. Биологическая очистка производственных сточных вод / С.В. Яковлев, И.В. Скирдов, В.Н. Швецов, А.А. Бондарев, Ю.Н. Адрианов. — М.: Стройиздат, 1985. — 208 с.

Отримано: 11.08.2010 р.