

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ СООРУЖЕНИЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭФИРОВ

© 2012 В. И. Евдокимов¹, В. А. Телегин²

¹зав. кафедрой медико-профилактических дисциплин;
докт. мед. наук, профессор,

²ст. преподаватель кафедры медико-профилактических дисциплин;
канд. мед. наук
e-mail: orgotd@31rospotrebnadzor.ru

Белгородский государственный национальный исследовательский университет

Изучено влияние некоторых полиэфиров на состояние активного ила в целях оценки эффективности работы биологических очистных сооружений. Установлены оптимальные концентрации содержания полиэфиров в сточных водах, не нарушающие процессов биологической очистки. Высокие концентрации полиэфиров в сточных водах не способны обезвреживаться и требуют применения активаторов процессов биотрансформации органических субстратов.

Ключевые слова: полиэфиры, биологическая очистка, активный ил, активаторы биотрансформации.

Охрана водоемов от загрязнения промышленными сточными водами является одной из важнейших задач народного хозяйства. Известно, что неудовлетворительное выполнение необходимых мероприятий по очистке производственных стоков приводит к загрязнению водоемов, наносит большой вред рыбному хозяйству и ухудшает санитарные условия водоснабжения и водопользования. Основное количество сточных вод от производства полиэфиров образуется на стадии приготовления катализатора, сорбционной сушки и очистки препаратов, мойки полотен фильтров-прессов, возвратной тары и оборудования, а также их ополаскивания. В состав сточных вод производства входят: углеводороды, эфиры, альдегиды, кетоны, спирты и другие низкомолекулярные органические примеси гидролитического разложения и термоокисления [Жуков и др. 2000].

Многие из этих химических веществ хорошо изучены в гигиеническом отношении. В некоторых концентрациях они изменяют органолептические свойства воды, нарушают процессы естественного самоочищения водоемов, оказывают токсическое влияние на организм теплокровных животных. Большинство из них нарушают функцию ЦНС, сердечно-сосудистой и дыхательной систем, а при длительном поступлении в организм оказывают политропное действие [Жуков и др. 1998, Жуков и др. 1999]. Вместе с тем практика эксплуатации производства полиэфиров показывает, что на разных стадиях образования сточных вод последние по физико- и санитарно-химическим свойствам существенно различаются в зависимости от содержания взвешенных веществ, химической (ХПК) и биохимической потребности кислорода, рН и других показателей. Среди технологических схем обезвреживания сточных вод от производства полиэфиров известен способ их очистки коагулянтном — сульфатом окиси железа и щелочью — с последующим сжиганием осадка и доочисткой сточных вод адсорбцией [Славинский и др. 1983]. Данный метод не нашел применения в народном хозяйстве, так как нуждается в большом количестве щелочи и сульфата

железа и в процессе очистки стоков образуется много осадка, при сжигании которого в воздух поступают токсичные химические соединения.

Отсутствие метода регенерации сорбента делает невозможным эксплуатацию очистных сооружений в оптимальном режиме. В литературе имеется описание способа очистки сточных вод от производства полиэфиров адсорбцией на активированных углях [Жуков и др. 2000; Славинский и др. 1983]. Показано, что для успешной очистки требуется предварительная обработка воды в целях разрушения эмульсий, образованных сложными смесями полиэфиров. Эпоксидсодержащие полиэфиры, которые эмульгируют водные растворы, засоряют поры активированного угля и выводят данную систему из строя. Учитывая то, что получение полиэфиров зависит от широкого колебания ассортимента выпускаемой продукции, данный метод непригоден для очистки сточных вод.

Наиболее широко применяется комбинированный метод обезвреживания сточных вод. Сущность его заключается в том, что кубовые остатки сжигаются, а часть сточных вод проходит очистку на биологических сооружениях. С эколого-гигиенических позиций данный метод имеет недостаток — термическое обезвреживание загрязняет воздушный бассейн продуктами термического разложения, что представляет собой опасность для здоровья населения. На некоторых производствах используется метод парофазного термокаталитического окисления, который повышает степень очистки сточных вод до 98 % и по гигиеническим и технологическим показателям является наиболее эффективным. Но, несмотря на высокую эффективность данного способа и безреагентность, он не нашел должного применения на производствах полиэфиров по причине экономической нерентабельности. Таким образом, ведущим методом остается термическое сжигание кубовых остатков и обезвреживание сточных вод на сооружениях биологической очистки.

При оценке влияния токсического загрязнения на водные объекты широко применяются методы биоиндикации. При этом видовое разнообразие биосообщества водоема рассматривается как мера его структуры и устойчивости [Филиппенко 1988]. Известно, что изменение видового и численного состава микрофауны активного ила может служить объективным критерием оценки его в процессе очистки сточных вод [Мамаева 1983]. Однако для оценки токсического влияния на процессы биологической очистки необходимо получить структурный количественный критерий, который может служить показателем надежности функционирования биосистемы [Веселовский 1987]. Процесс биологической очистки характеризуется высокой интенсивностью взаимопревращения веществ и энергии и осуществляется биоценозом активного ила, представляющим собой сложную многоуровневую иерархическую биосистему, все элементы которой соединены между собой многочисленными причинно-следственными связями. Целевой функцией такой биосистемы можно считать поддержание максимально возможного уровня деструкции и утилизации органических веществ.

Состояние активного ила определяется, в основном, характером поступающей на аэротенк нагрузки, то есть качественным и количественным составом сточных вод. При стационарной нагрузке на очистные сооружения формируется стационарное состояние, определяемое как норма, характеризующееся максимальным уровнем обмена веществ и энергии. Изменение нагрузки, выходящее за пределы функциональной нормы, приводит к нарушению структурно-функциональной организации биоценоза активного ила и к качественному изменению состояния биосистемы.

В связи с этим целью данного исследования было определение допустимой

нагрузки сточных вод на сооружениях биологической очистки и обоснование оптимальных условий их функционирования.

Материал и методы. Изучено влияние полиэфиров марок Лапрол 4003 (Л-4003) и Лапроксид 703 (Л-703) на состояние активного ила с последующим определением концентраций, которые не оказывают на него токсического воздействия. Это важно для определения эффективности работы сооружений и в случае поступления на биологическую очистку залповых сточных вод.

Для оценки качества (I) биосистемы можно воспользоваться критерием качества, учитывающим аддитивные и мультипликативные свойства [Гурарий, Мацкинский 1982]:

$$I = \sum_{i=1}^n \mu_i \varphi_i(x_i) \prod_{i=1}^n \omega_i(\varphi(x_i)),$$

где $\varphi_i(x_i)$ — фактор, отражающий функциональное состояние биосистемы; μ_i — коэффициент, устанавливаемый в результате экспертных оценок, при этом для обеспечения нормировки $\sum \mu_i = 1$; $\omega_i(\varphi(x_i))$ — штрафная функция соответствующего фактора состояния, отражающая принадлежность описываемого объекта к модельному, который представляется, например, в рамках нечетного множества по соответствующему алгоритму. Мультипликативная часть критерия качества содержит информацию о функциональных свойствах биосистемы. Известно, что для уровня биоценоза наивысшее качество биосистемы обеспечивается при максимально возможном значении коэффициента видового разнообразия, а количество видов в биоценозе является величиной конечной, зависящей от вида питательного субстрата и условий существования. Учитывая свойства штрафной функции стремиться в зависимости от значения фактора к двум предельным величинам, а именно $\omega_i(\varphi(x_i)) \rightarrow 0$ при значении $\varphi_i(x_i)$, равном нулю, и $\omega_i(\varphi(x_i)) \rightarrow 1$ при значении $\varphi_i(x_i)$ в оптимальном режиме биосистемы, в простейшем случае мультипликативную часть можно представить в следующем виде:

$$\prod_{i=1}^n \omega_i(\varphi(x_i)) = \begin{cases} K / K_0 \text{ при } 0 < K < K_0 \\ 1 \text{ при } K \geq K_0, \end{cases}$$

где K — количество видов в конкретных условиях; K_0 — количество видов в оптимальных условиях существования биосистемы.

Аддитивную часть функционала качества биосистемы можно представить через функционал энтропии меры в виде, например, энтропийного показателя видового разнообразия по Шеннону, рассчитываемого по формуле

$$S = - \sum_{i=1}^k (n_i / N) \lg(n_i / N),$$

где k — количество видов, ед.; N — общая численность организмов, тыс. экз./г; n_i — численность особей i -го вида, тыс. экз./г.

Характеристика видового разнообразия учитывается в показателе надежности R . Кроме того, в аддитивной части необходимо учитывать параметры, отражающие защитную функцию биосистемы. Функциональные свойства биосистемы обеспечивать структурно-функциональную целостность и регуляцию защитных механизмов для рассматриваемой биосистемы активного ила предлагается оценивать по формуле

$$I = (0,86R + 0,14a) K / K_0,$$

где R — показатель надежности функционирования биоценоза активного ила, у.е.; a — показатель амплитуды отклика ферментативной активности в конкретных условиях работы активного ила, у.е.; K, K_0 — количество видов гидробионтов активного ила в момент измерения и для оптимального режима работы соответственно, отн. ед.

Коэффициенты информационной значимости параметров 0,86 и 0,14 установлены в результате машинного эксперимента по оптимизации параметров модели на базе реальных характеристик активного ила промышленных аэротенков. Фактор a , отражающий защитную функцию биосистемы, определяют как амплитуду отклика ила на действие сточной воды по каталазной активности по формуле

$$a = I \frac{(KA_{отм} - KA_{неотм})_{оп}}{(KA_{отм} - KA_{неотм})_к},$$

где I — критерий качества; $KA_{отм}$ и $KA_{неотм}$ — каталазная активность ила через 20 мин. контакта со сточной водой при аэрации для отмытого и неотмытого от сточной воды активного ила соответственно, мг H_2O_2 /мг ила.

Исходя из того что микрофауна активного ила является наиболее чувствительной к действию токсичных веществ, предложено оценивать надежность его функционирования на основании данных количественного учета гидробионтов в виде вероятности безотказной работы биосистемы, рассчитываемой по формуле

$$R = 1 - \exp \left[\frac{\Delta t}{T} \left[\ln \left(1 - \frac{K}{K_0} \right) \right] \right] \frac{S_i}{S_0},$$

где Δt — время от начала контакта активного ила со сточной водой до момента проведения гидробиологического анализа, ч; T — характерное время функционирования ила, то есть время оборота активного ила в технологии очистки, ч; K/K_0 — коэффициент видового разнообразия, отн. ед.; S_i — энтропийный показатель видового разнообразия (по Шеннону–Винеру) анализируемого биоценоза, отн. ед.; S_0 — энтропийный показатель биоценоза, функционирующего в оптимальных условиях, отн. ед.

Функция вероятности безотказной работы активного ила R изменяется в пределах от 0 до 1. При этом R стремится к единице при нормальном ходе процесса очистки и к нулю — при полной деградации биоценоза.

Для сравнительной оценки степени повреждающего воздействия на активный ил использовали относительное изменение показателя надежности (R), рассчитываемое по формуле

$$\Delta R = 1 - \frac{R_i}{R_k},$$

где R_i — показатель надежности функционирования активного ила в опыте, у. е.; R_k — показатель надежности функционирования активного ила в контроле, у. е.

Для сравнительной оценки эффективности работы активного ила использовали относительное содержание органических веществ в очищенной воде по показателям ХПК, которое рассчитывали следующим образом:

$$\Delta \text{ХПК} = 1 - \frac{\text{ХПК}_i}{\text{ХПК}_k},$$

где ХПК_i — ХПК воды в опыте, мг/л; ХПК_k — ХПК воды в контроле, мг/л.

Эксперименты по оценке влияния химических веществ на процесс очистки проводили в модельных аэротенках-смесителях емкостью 1 л, в которые помещали активный ил из регенератора промышленных аэротенков. В контрольный аэротенк однократно вносили хозяйственную воду в соотношении 1:1 к активному илу, а в опытные — исследуемые вещества в заданной концентрации. Смесь аэрировали в течение 4 ч, после чего проводили гидробиологический анализ активного ила методом калибровочной капли. Затем через 12 ч во всех аэротенках определяли ХПК очищенной воды в отфильтрованных пробах бихроматным методом [Лурье, Рыбникова 1974]. Концентрацию активного ила определяли по сухому веществу [Роговская и др. 1970].

Результаты и их обсуждение. Для оценки оптимальных условий

функционирования сооружений для биологической очистки сточных вод использовали полиэфиры Л-4003 и Л-703. Период полураспада этих веществ при исходной концентрации 4 г/л на протяжении года их экспозиции установить не удалось, что свидетельствует о высокой стабильности. Для Л-703 в динамике концентраций до 30 мг/л наблюдалось состояние нормального функционирования активного ила. Повышение концентрации Л-703 от 30 до 243 мг/л приводило к активации биоценоза активного ила. В концентрациях 729 мг/л и выше отмечалась гибель биоценоза. Результаты свидетельствуют о том, что Л-703 в концентрации вплоть до 729 мг/л не оказывает токсического действия на активный ил. Сходный эффект обнаружен при оценке влияния Л-4003: плохо подвергается биологическому окислению и разложению, биологическая очистка с помощью активного ила малоэффективна; в концентрациях до 30 мг/л не влиял на биоценоз активного ила. Токсические свойства Л-4003 проявились в концентрациях более 81 мг/л. Эффективность биологической очистки соединений Л-703 и Л-4003 составила 50 и 40 % соответственно.

Таким образом, в ходе изучения влияния веществ на состояние активного ила сооружений для биологической очистки сточных вод определены пороговые и токсические концентрации. Л-4003 в концентрациях до 30 мг/л не влиял на работу сооружений по биологической очистке сточных вод. Л-703 в концентрациях до 243 мг/л и Л-4003 в концентрациях до 81 мг/л повышали активность ила. Следовательно, концентрации 243 и 81 мг/л Л-703 и Л-4003 соответственно следует считать предельными, не нарушающими работу сооружений для биологической очистки. В более высоких концентрациях полиэфиры оказывают токсическое влияние на биоценоз активного ила и работу сооружений для биологической очистки. Эффективность биологической очистки лапроксида несколько выше, чем лапрола, и составляет соответственно 50 и 40 %, что позволяет считать такую очистку неэффективной. В связи с этим возникает необходимость совершенствования методов очистки сточных вод. Исходя из механизмов деструкции полиэфиров, следует, что их распад осуществляется по свободнорадикальному пути окисления. Инициатором этих процессов являются активные формы кислорода [Жуков и др. 2000], которые ускоряют механизм свободнорадикального окисления полиэфиров. Эти результаты дают основание учитывать данный механизм при биологической очистке сточных вод, содержащих полиэфиры, используя активаторы процессов биотрансформации органических субстратов — озон, хлор, перекись водорода, что позволит повысить эффективность обезвреживания сточных вод. Оптимальными условиями функционирования сооружений для биологической очистки сточных вод от производства полиэфиров следует считать концентрацию Л-4003 и Л-703 до 81,0 и 243 мг/л соответственно. В более высоких концентрациях сооружения для биологической очистки не способны эффективно обезвреживать сточные воды, содержащие полиэфиры.

Библиографический список

Жуков В.И., Попова Л.Д., Зайцева О.В. и др. Простые и макродиклические эфиры: научные основы охраны водных объектов. Харьков: Торнадо. 2000. 438 с.

Жуков В.И., Резуненко Ю.К. Влияние лапроксидов на генеративную функцию и генетический аппарат белых крыс // Проблемы экологии и медицины. Полтава, 1999. № 2. С. 55–60.

Жуков В.И., Золотаревская Л.А., Григоров О.И., Зайцева О.В. и др. Структурно-функциональная теория биологического действия радиотоксинов. Харьков: Основа, 1998. 225 с.

Славинский А.С., Белостоцкий М.Ф., Авдеева Э.Н. Промышленная установка для очистки сточных вод производства простых полиэфиров. Ташкент, 1983. 60 с.

Филиппенко О.Д. Водная токсикология. М: МГУ, 1988. 154 с.

Мамаева Н.В. Изменение состава и численности организмов активного ила в зависимости от условий очистки сточных вод // Простейшие активного ила. Л., 1983. С. 125–129.

Веселовский В.А. Надежность и гомеостаз биологических систем. К.: Наук. думка, 1987. С. 96–101.

Гурарий В.И., Мацкивский В.И. Получение обобщенных характеристик токсичности сточных вод. Стандартизация в области охраны природы. М., 1982. С. 67–68.

Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.Н. Химический анализ производственных сточных вод. М., 1974. 326 с.

Роговская П.И., Органская Ф.Е. Рекомендации по методам производства анализов на сооружениях биологической очистки промышленных сточных вод. М.: Стройиздат, 1970. 101 с.