

ЗАКОНОМІРНІСТЬ СОРБЦІЙНО-ОКИСЛЮВАЛЬНОГО РУЙНУВАННЯ СУБСТРАТУ СТІЧНИХ ВОД В ПРИКРІПЛЕНОМУ БІОЦЕНОЗІ

Оксана Нечипор¹, Олександр Кушка², Олена Гіжа³, Нестан Таварткіладзе⁴

Київський національний університет будівництва і архітектури
31, пр. Повітрофлотський, м. Київ, Україна, 03037

¹ канд. техн. наук, okschena@ukr.net, orcid.org/0000-0001-8635-2231

² канд. техн. наук, kushka.om@knuba.edu.ua, orcid.org/0000-0003-0568-9006

³ канд. тех. наук., gizha.oo@knuba.edu.ua, orcid.org/0000-0003-4878-6850

⁴ knucavv20@gmail.com, orcid.org/0000-0002-6712-9576

DOI: 10.32347/2524-0021.2024.46.28-34

Анотація. В даній роботі представлено обґрунтування закономірності сорбційно-окислювального руйнування субстрату стічних вод в прикріпленому біоценозі, як кінетики багатофазового біохімічного розпаду для ефективного проектування, будівництва та експлуатації очисних споруд водовідведення. Проаналізовані підходи різних авторів до кінетики багатофазного біохімічного розпаду субстрату в стічних водах. Наведені технологічні параметри, які впливають на ефективність очистки стічних вод прикріпленим біоценозом. Подано зв'язок між ними для окислення та сорбції забруднених стічних вод, виражений графічним зображенням та математичною моделлю. Встановлено що основним зовнішнім параметром, який впливає на швидкість ферментативної реакції є температура стічних вод. Описано, як зміна температури стічних вод впливає на зовнішній стан мікроорганізмів - індикаторів та ферментів в цілому та як впливає на швидкість руйнування біомаси, тобто змінює муловий індекс.

Ключові слова: сорбція, біоценоз, субстрат, біоплівка, очисні споруди водовідведення, біофільтр, масоперенесення, ферментативна реакція.

ВСТУП

З кінця XVIII ст. в інженерному плані розвивались переважно два напрямки інтенсифікації біологічних процесів в очистці та вивченні біохімічних процесів руйнування субстрату у стічних водах:

- створення ефективних систем аерації;
- дослідження ферментативної реакції.

В даній статті розглянемо ферментативну реакцію, яка однозначно визнана мікробіологами у всьому світі та вперше запропонована вченими В. Анрі та А. Брауном [1]. На підставі довготривалих досліджень авторів та аналізу даних з технічної літератури, були зроблені висновки, що біохімічне руйнування субстрату при роботі з прикріпленим біоценозом, де постійно відбува-

ється зростання біоплівки за рахунок постійного накопичення недоокислених та важкоокислювальних речовин, є кінетикою багатофазного біохімічного розпаду субстрату в стічних водах. Це дає можливість зменшити рівень забруднення навколишнього середовища шляхом правильного проектування, будівництва та експлуатації очисних споруд водовідведення.

ОСНОВНИЙ МАТЕРІАЛ

Забруднення, що знаходяться в шарі біоплівки та підпорядковуються процесам внутрішньої дифузії та ферментативного окислення, можна описати рівнянням К. Н. Королькова [2]. Воно показує, що у аеротенках витискувачах на початку споруди відбувається швидкісний процес зовнішньо-

дифузійного переносу, далі швидкість процесу різко зменшується, оскільки параметри зовнішніх факторів змінюються, тому для біофільтрів потрібне інше рівняння. Концентрація субстрату в стічних водах, як по висоті, так і в товщі біоплівки – це складна ступенева функція, де ефект очистки залежить від технологічних параметрів:

$$\frac{qdL_0}{dh} = q \exp(t_1 - t_2 + t_3) = q \exp(L_0 - L_e) - \frac{1}{\gamma} X \frac{L_e}{K+L_e} + L_e q - \frac{1}{\gamma} X \frac{S}{K+S} \cdot \frac{1}{\gamma} X \frac{S}{K+S} \cdot \frac{\Pi_p}{L_n} \theta. \quad (2)$$

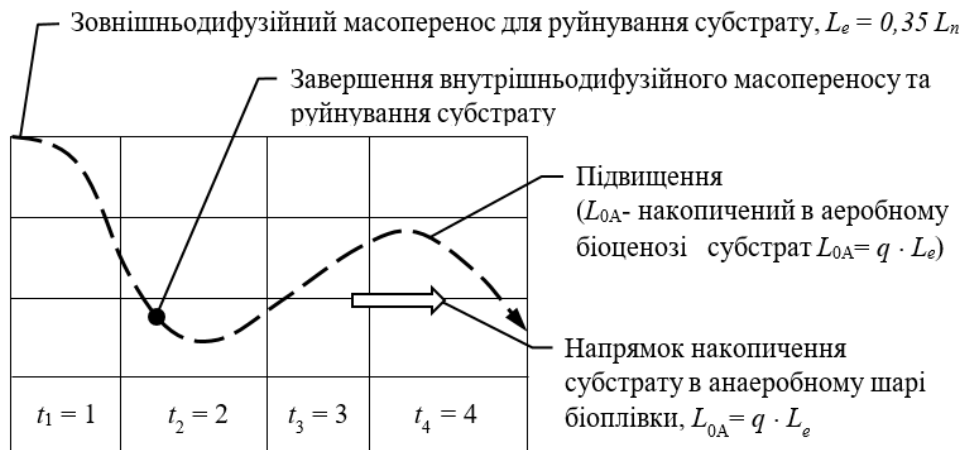


Рис. 1. Графічне відображення рівняння (2)
 Fig. 1. Graphic display of equation (2)

Дослідження по розрахунку швидкості процесу біологічного руйнування (перехід субстрату від високомолекулярного стану до низькомолекулярного) забруднень стічних вод ферментами були опубліковані багатьма відомими вченими [1, 2, 3, 9, 10].

Оскільки в прикріпленому біоценозі кисень надходить природним шляхом, то і регулювати баланс кисню можливо лише природним шляхом. У зв'язку з цим робота біоценозу в аеротенках та біофільтрах не однакова, тобто їх окислювальна здатність різна, тому розглядати їх треба теж у відповідності з умовами роботи.

Отже ферментативна реакція, яка була запропонована В. Анрі та А. Брауном [1], була використана для розрахунку реакції біохімічного руйнування субстрату американським вченим В. Еккенфельдером, після чого було отримано емпіричне рівняння у вигляді:

$$E = 100 / (1 + 0,0085 \sqrt{W/VF}). \quad (3)$$

$$L_{ex}/L_n = f(\mu, D, t, E, H, T, q, X, Q, P). \quad (1)$$

Ці основні технологічні параметри впливають на ефективність роботи прикріпленого біоценозу та зв'язані між собою для окислення та сорбції забруднених стічних вод наступним чином (рис. 1):

Це емпіричне рівняння можна назвати однофазовим підходом або методом «чорної скриньки», оскільки кінетику швидкості процесу руйнування не було розглянуто. В. Анрі допустив утворення ферментно-субстратного комплексу вже маючи на увазі інгібування швидкості процесу продуктами розпаду (переважно субстратом, що важко окислюється).

$$S = \frac{\mu_{max} S}{K_m + S}. \quad (4)$$

Такий підхід прийняли за основу відомі вчені І. В. Скірдов., Ц. І. Роговська, Л. Міхаеліс і М. Ментен [1,3], розробивши математичний вираз швидкості ферментативної реакції з урахуванням гальмування процесу через присутність важко окислювального субстрату, що не встиг окислитись:

$$\mu = \frac{\mu_{max} S}{KS + S}. \quad (5)$$

Пізніше Л. Міхаеліс, М. Ментен, Моно використали дослідження Н.Д. Ієрусалімсь-

кого [2] та врахували вплив важкоокислювальних речовин на швидкість окислення:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_m + S} \cdot \frac{S}{K_m + S}, \quad (6)$$

встановивши взаємозв'язок між кінетикою розпаду субстрату та відповідного росту ферменту.

В. Анрі допускав [1], що якщо концентрація субстрату в стічних водах мала, то загальний процес біоокислення лімітується швидкістю «сорбції, швидкістю надходження чи кількістю поживних речовин». Взаємний вплив деяких технологічних параметрів в працях [5] розглянуто у вигляді наближеного рішення цієї функції, де доповнено вплив віку біоценозу " θ " і тривалості «роботи» біоплівки на процес зовнішньодифузійного переносу " D " до відриву маси біоплівки з поверхні сорбенту, оскільки стічна вода звільняється від субстрату ступенево в залежності від часу (див. рис. 1).

Для забруднень, які вже знаходяться в шарі біоплівки, де відбувається внутрішньодифузійний процес та ферментативне окислення, правильним буде використати рівняння К. Н. Королькова [2].

Оскільки стічна вода звільняється від субстрату у зовнішньодифузійному шарі безперервно за рахунок зовнішнього масоперенесення (рис. 2), швидкість цього переносу можливо розрахувати рядом рівняння Ленгмюра.

Ще в 1962 році показано [4], що у пограничному шарі прикріпленої біоплівки концентрація мікроорганізмів значно більша, чим поживних речовин (субстрату) у стічній воді. Окислення в кисневому шарі t_1 відбувається значно повільніше [3], зовнішньодифузійне масоперенесення (сорбція), відбувається за час до 15 с. та є функцією концентраційного тиску $f = (L_0 - L_n)$.

Моно використав підхід Н. Д. Ієрусалімського і отримав рівняння у вигляді:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma} X \frac{S}{K+S}. \quad (7)$$

На теперішній час загальне визнання отримало рівняння Моно [7], але це рівняння сумнівне для представлення змішаного субстрату і можна застосовувати лише для

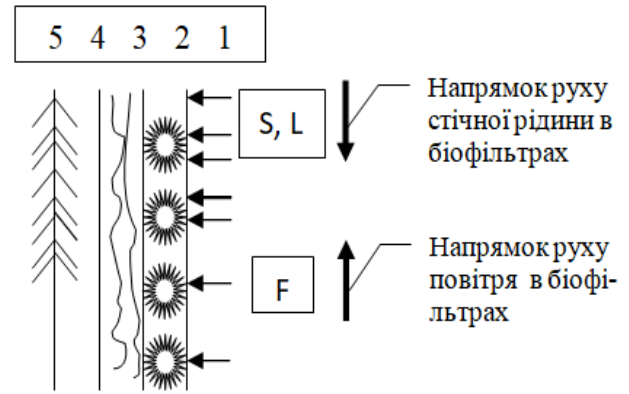


Рис. 2. Концептуальна схема транспорту субстрату в біоплівці. Площинний вигляд біоплівки та схема транспорту субстрату: 1 – зовнішньодифузійне перенесення (шар); 2 – зона аеробного окислення субстрату; 3 – зона накопичення субстрату, що важко окислюється; 4 – зона анаеробного окислення; 5 – зона повної беззольної частини (завантаження)

Fig. 2. Conceptual diagram of substrate transport in a biofilm. Planar view of the biofilm and substrate transport scheme: 1 – external diffusion transfer (layer); 2 – zone of aerobic oxidation of the substrate; 3 – zone of accumulation of substrate that is difficult to oxidize; 4 – zone of anaerobic oxidation; 5 – the zone of the full ash-free part (loading)

одного субстрату, та одного ферменту, при максимальному значенні швидкості розпаду конкретного субстрату [4; 8]. На той час не було вивчено кінетику окислення субстрату остаточно, тому у рівняннях не враховано кінетичні параметри, а враховано тільки геометричні величини споруди.

На початку минулого сторіччя розуміння регенерації (забезпечення швидкісного масоперенесення у зовнішньодифузійному шарі) біоценозу не розглядалося і необхідний об'єм біореакторів (аеротенки, біофільтри) розраховували за рівнянням, яке було розроблено вченими [1-7]. При цьому підході не розглядалась кінетика звільнення стічних вод від субстратів, тому в подальшому він отримав назву «чорна скринька» [1].

Основним зовнішнім параметром, який впливає на швидкість ферментативної реакції є температура стічних вод. Суттєво

впливає температурний фактор також на швидкість розчинення кисню в системі та ефективність біологічних процесів в біоплівці, оскільки в біофільтрах відбувається забезпечення кисневого режиму при природній аерації за рахунок різниці щільності повітря та стічних вод через вентиляційні вікна, які розташовані в піддонному просторі біофільтрів. Температурний фактор найбільш виражений при роботі прикріпленої на сорбенти біоплівки в біофільтрах всіх типів. Температурний фактор змінює швидкість реакції і, відповідно, питому продуктивність споруди. Тому температурний фактор деякі вчені [2, 7] включають безпосередньо в розрахункові рівняння (наприклад рівняння «критеріального комплексу» академіка С. В. Яковлева). Для коригування температурного фактору відомі рівняння С. Арреніуса, Стрітера-Вельця, І. М. Таварткіладзе [1, 6].

Останнім часом найчастіше застосовують рівняння Стрітера-Вельця, яке є про-

стішим і має похибки в допустимих межах. При цьому відомо, що при підвищенні температури навколишнього середовища зменшується швидкість розчинення кисню в рідині, що знижує швидкість кінетики біохімічної реакції, тобто ефект очистки стічних вод. Багато факторів рівняння Стрітера враховані в коефіцієнтах K_{20} – та параметрі основи – « Q ». Звільнення енергії при окислювальних процесах відбувається поступово, малими порціями, в результаті ряду послідовних процесів з утворенням в кінці продуктів окислення. Діапазон активності ферментів детально досліджений [2, 3]. Застосування на практиці рівняння С. Арреніуса в деякій мірі ускладнено, оскільки на енергію активізації ферментів впливає дуже багато факторів, зокрема кисневий режим. Q – основа степеню, яка враховує, географічне розташування очисних споруд (табл. 1).

Табл. 1. Деякі довідникові дані температурної основи Q для рівняння Стрітера-Вельця
Table 1. Some reference data of the temperature basis Q for the Streeter-Welz equation

автори	Q	автори	Q	автори	Q
Еккенфельдер	1,020	Екерлей	1,085	Муро	1,065
Вурман	1,074	Стрітер	1,047	Бенедек	1,066
Грішина	1,065	Абрамов	1,08	Костіна	1,03...1,047

Були проведені дослідження як рівняння, так і зовнішніх факторів. Для цього були змонтовані очисні установки, на які подавали стічні води різних температур та різного складу, після чого були виконані відповідні санітарно-хімічні аналізи стічних вод для встановлення зміни ступеню їх очистки при різних температурних режимах [6]. Дослідження показали, що рівняння Стрітера правильно застосовувати при температурі стічних вод від 10 до 20°C. При застосуванні рівняння Стрітера при температурі більше 20°C крива приймає обернені величини (рис. 3), що співпадає з результатами автора [6] і дослідженнями Д. Егана [4]. За розробками та дослідженнями [6] рівняння Стрітера допрацьовано та по-

дано на (рис.3) у вигляді абсолютних величин:

$$K_t = K_{20} \cdot 1,047^{-|T-20|} \quad (8)$$

Під час проведення досліджень впливу температури стічних вод на ефект біологічної очистки, які проводились на реальній воді із застосуванням термодатчиків, термостатів, термометрів з самописним апаратом, на установці напівпромислового масштабу, паралельно з хімічним аналізом неочищеної і очищеної води контролювався стан індикаторних мікроорганізмів біоценозу із застосуванням електронного мікроскопу. В результаті досліджень були встановлено:

– зниження температури стічних вод до 1°C призводить до зникнення активності та різновидів гідробіонтів;

– при відновленні задовільного стану спочатку відновлюється концентрація пластівців активного мулу, а далі стан гідробіонтів;

– для правильного розрахунку впливу температури на ефект роботи біосорберів запропоновано уточнене рівняння у вигляді рівняння (8).

На рис. 3 подано криві, що характеризують вплив температурного фактора, побудовані згідно з рівняннями: Стрітера $K_t = K_{20} \cdot Q^{T-20}$ (крива 1); $K_t = K_{20} \cdot 1,047^{-|T-20|}$ (крива 2); $K_t = K_{20} \cdot 1,047^{20-T}$ (крива 3).

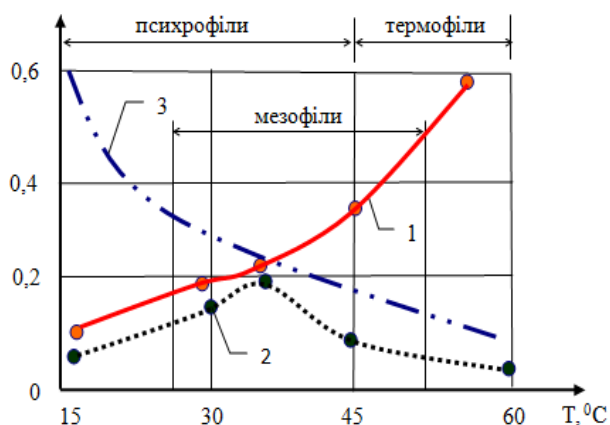


Рис. 3. Вплив температурного фактору на процес біологічної очистки стічних вод

Fig. 3. The influence of the temperature factor on the process of biological wastewater treatment

Зміна температури стічних вод суттєво впливає на зовнішній стан мікроорганізмів-індикаторів і ферментів в цілому. При температурі стічних вод нижче 6°C до 2°C відбувається цистування гідробіонтів і різке зниження швидкості окислювання. Процес біологічної очистки припиняється і вилучення забруднень відбувається тільки в першій фазі, тобто за рахунок сорбційного переносу. При температурі стічних вод нижче 2°C мікроорганізми зникають з поля зору при мікроскопічному дослідженні. При температурі стічних вод більше від 15°C до 25°C ефект очищення максимальний і пік є 20°C. При температурі стічних

вод від 25°C до 30°C зростання ефекту очистки не спостерігається, а від 30°C до 45°C температурний діапазон для роботи термофільних бактерій і швидкість окислення знижуються. При температурі вище 45°C ефект аеробної очистки знижується до мінімуму. Як відомо, при діапазоні температур вище 30°C доцільно провести анаеробну біологічну очистку або збільшити інтенсивність аерації з метою забезпечення кисневого режиму середовища в зоні дії ферментів.

При проектуванні реакторів біологічної очистки температурний вплив на процеси враховується введенням в розрахункове рівняння відповідного коефіцієнта рівності. Найбільш простою за існуючими граничними умовами є методика розрахунку Стрітера-Вельця (8). Більш точними для наукових досліджень є результати С. Арреніуса [1, 4]. Процес біологічної очистки забруднень відбувається в тому випадку, якщо енергія активізації E_a біологічних процесів суттєво більша і відрізняється від граничних значень енергії активізації ферментів. У спрощеному вигляді температурна константа (рівноваги) С. Арреніуса наведена формулою (9):

$$K_T = A \cdot \exp[-(E_a/(RT))]. \quad (9)$$

Зміна температури стічних вод впливає на швидкість руйнування біомаси, тобто змінює муловий індекс. Спостереження показали, що муловий індекс стійкий та знаходиться в задовільних межах від 70 до 110 см³/л, при температурі стічних вод в системі біологічної очистки від 12°C до 25°C.

ВИСНОВКИ

Отже, на підставі довготривалих досліджень авторів та аналізу даних технічної літератури, були зроблені висновки, що біохімічне руйнування субстрату при роботі з прикріпленим біоценозом, де відбувається зростання біоплівки за рахунок постійного накопичення недоокислених та важкоокислювальних речовин, є кінетикою багатозафазового біохімічного розпаду субстрату в стічних водах.

Дослідження біореакторів з різними завантаженнями та геометричними параметрами, показали, що існує функціональна залежність ефекту очистки від кінетики руйнування субстрату, як по висоті, так і в товщі біоплівки, де загальний ефект очистки залежить від багатьох факторів. Основними є швидкість зовнішньодифузійного масоперенесення та швидкість внутрішнього руйнування субстрату.

Зміна температури стічних вод суттєво впливає на зовнішній стан мікроорганізмів-індикаторів і ферментів в цілому, а також змінює швидкість перебігу ферментативної реакції і, відповідно, питому продуктивність споруди.

Правильний розрахунок дає можливість зменшити рівень забруднення навколишнього середовища шляхом збільшення ефективності біологічної очистки стічних вод в результаті правильного проектування, будівництва та експлуатації очисних споруд водовідведення.

ЛІТЕРАТУРА:

1. **Корниш-Боуден Э.** Основы ферментативной кинетики. Москва: Мир, 1979. 280 с.
2. **Яковлев С. В., Карюхина Т. А.** Биохимические процессы в очистке сточных вод. Москва: Стройиздат, 1980. 200 с.
3. **Роговская Ц. И.** Биохимический метод очистки производственных сточных вод. Москва: ВНИИ ВОДГЕО, Стройиздат, 1967. 138 с.
4. **James A. (ed.)**. Mathematical models in water pollution control. John Wiley & Sons, 1979. 420 с. ISBN 978-0471994718
5. **Таварткиладзе И. М.** Сорбционные процессы в биофильтрах. Москва: Стройиздат, 1989. 128 с.
6. **Таварткиладзе И. М., Клепикова В. В.** Очистка сточных вод на биофильтрах. Киев: Будивельник, 1983. 72 с.
7. **Яковлев С. В. и др.** Биологическая очистка производственных сточных вод. Москва: Стройиздат, 1985. 336 с.
8. **Карелин Я. А. и др.** Очистка производственных сточных вод в аэротенках. Москва: Стройиздат, 1973. 223 с.
9. **Вавилин В. А.** Нелинейные модели биологической очистки и процессов самоочищения в реках. Москва: Наука, 1983. 156 с.
10. **Мишуков Б. Г., Соловьева Е. А.** Удаление азота и фосфора на очистных сооружениях городской канализации: монография. Санкт-Петербург: Водопроект-Гипрокоммунводоканал, 2004. 72 с.
11. **Таварткиладзе И. М., Нечипор О. М.** Регенерация биоценозу в технологии та установці «ІМТЕХ». // Водне господарство України. Київ: 2012. № 6. С. 36-41.
12. **Джонс Г. Л.** Математическая модель роста бактерий и потребления субстрата при очистке сточных вод посредством активного ила. // Математические модели контроля загрязнения воды. Москва: Мир, 1981. 472 с.

REFERENCES

1. **Cornish-Bowden, E. (1979).** *Fundamentals of enzymatic kinetics*. Moscow: Mir. [in Russian]
2. **Yakovlev, S. V., & Karyukhina, T. A. (1980).** *Biochemical processes in wastewater treatment*. Moscow: Stroyizdat. [in Russian]
3. **Rogovskaya, T. I. (1967).** Biochemical method of cleaning industrial waste water. Moscow: VNI VODGEO, Stroyizdat. [in Russian]
4. **James, A. (ed.) (1979).** *Mathematical models in water pollution control*. John Wiley & Sons. ISBN 978-0471994718
5. **Tavartkiladze, I. M. (1989).** *Sorption processes in biofilters*. Moscow: Stroyizdat. [in Russian]
6. **Tavartkiladze, I. M., & Klepykova, V. V. (1973).** *Wastewater treatment using biofilters*. Kyiv: Budyvelnyk. [in Russian]
7. **Yakovlev, S. V. et al. (1985).** *Biological treatment of industrial wastewater*. Moscow: Stroyizdat. [in Russian]
8. **Karelin, Ya. A. et al. (1973).** *Purification of industrial wastewater in aeration tanks*. Moscow: Stroyizdat. [in Russian]
9. **Vavilin, V. A. (1983).** *Nonlinear models of biological purification and self-cleaning processes in rivers*. Moscow: Nauka. [in Russian]
10. **Myshukov, B. G., & Solov'eva, E. A. (2004).** *Removal of nitrogen and phosphorus at the treatment facilities of the city sewer: monograph*. St. Petersburg: Vodoproekt-Gyprokommunvodokanal. [in Russian]
11. **Tavartkiladze, I. M., & Nechipor, O. M. (2012).** Regeneration of biocenosis in the technology and installation of "IM-TECH". *Water management of Ukraine*, 6. 36-41. [in Russian]
12. **Johns, G. L. (1981).** *Mathematical model of bacterial growth and substrate consumption during wastewater treatment using activated sludge*. Moscow: Mir. [in Russian]

Regularity of sorption-oxidative destruction of wastewater substrate in attached biocenose

Oksana Nechypor, Oleksander Kushka, Olena Gizha, Nestan Tavartkiladze

Abstract. This paper presents the justification of the regularity of the sorption-oxidation destruction of the wastewater substrate in the attached biocenosis, as the kinetics of multiphase biochemical decomposition for effective design, construction and operation of wastewater treatment facilities. The approaches of various authors to the kinetics of multiphase biochemical decomposition of the substrate in wastewater were analyzed. The technological parameters that affect the efficiency of wastewater treatment with an attached biocenosis are given. The connection between them for the oxidation and sorption of polluted wastewater is presented, expressed by a graphic image and a mathematical model. It was established that the main external parameter that affects the speed of the enzymatic reaction is the temperature of wastewater. It is described how a change in the temperature of wastewater affects the external state of microorganisms - indicators and enzymes as a whole, and how it affects the speed of biomass destruction, that is, it changes the sludge index.

Key words: sorption, biocenosis, substrate, biofilm, wastewater treatment facilities, biofilter, mass transfer, enzymatic reaction.

Стаття надійшла до редакції 19.03.2024