

УДК 628.355

**О. С. Дубовик<sup>1</sup>, В. В. Сороговец<sup>2</sup>, И. А. Гребенчикова<sup>2</sup>, Р. М. Маркевич<sup>2</sup>**<sup>1</sup>УП «Минскводоканал»<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет**УДАЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ФОСФОРА  
ИЗ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ НЕФТЕПРОДУКТЫ**

Изучено влияние различного содержания нефтепродуктов на превращения азота аммонийного и фосфора фосфатного при инкубировании иловой смеси без аэрации и в условиях аэрации. В качестве нефтепродуктов использована смесь бензина и дизельного топлива (1 : 1).

Установлено, что содержание нефтепродуктов в сточных водах не оказывает существенного влияния на высвобождение фосфора фосфатного из биомассы активного ила в анаэробных условиях. В условиях аэрации удаление фосфора фосфатного из сточных вод затруднено при содержании нефтепродуктов 0,5 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> и более, причем влияние нефтепродуктов наиболее ощутимо при наличии предварительной стадии инкубирования без аэрации.

Добавление нефтепродуктов в количестве 0,1 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> существенно замедляет процесс удаления азота аммонийного, при более высоком содержании нефтепродуктов процесс удаления азота аммонийного практически полностью ингибируется.

Проведен гидробиологический анализ активного ила с различным содержанием нефтепродуктов. Содержание нефтепродуктов в количестве 0,5 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> и более губительны для простейших активного ила.

Сделано заключение, что ингибирующее влияние нефтепродуктов на биоценоз активного ила определяется распределением компонентов нефтепродуктов в иловой суспензии, их присутствием в виде дисперсных частиц. Необходимы дополнительные исследования влияния нефтепродуктов на биоценоз активного ила при условии их систематического поступления.

**Ключевые слова:** очистка сточных вод, нефтепродукты, нитрификация, удаление фосфора фосфатного, микробиологический анализ.

**O. S. Dubovik<sup>1</sup>, V. V. Sorogovets<sup>2</sup>, I. A. Grebenchikova<sup>2</sup>, R. M. Markevich<sup>2</sup>**<sup>1</sup>UE "Minskvodokanal"<sup>2</sup>Belarusian State Technological University**NITROGEN AND PHOSPHORUS REMOVAL  
FROM WASTEWATER CONTAINING OIL PRODUCTS**

The effect of different oil products quantity on transformation of nitrogen and phosphorus phosphate in incubating the sludge mixture without aeration and under aeration was studied. The mixture of petrol and diesel fuel was used like petroleum products.

It's established the oil products content in sewage don't apply significant impact on phosphorus phosphate releasing from the biomass of activated sludge in anaerobic conditions. It's difficult to remove phosphorus phosphate from sewage in aerobic conditions when the oil products content is 0.5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> or more and the influence of petroleum products is the most noticeable in the presence of a preliminary stage without aeration.

The nitrogen removal process is significantly delayed by addition of petroleum products in the amount of 0.1 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, when petroleum products content is more higher the nitrogen deletion process is almost completely inhibited.

The hydrobiological analysis of activated sludge was carried out with various contents of petroleum products. The contents of petroleum products in the amount of 0.5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> and more are harmful to the simplest organisms of activated sludge.

The conclusion is that the oil products inhibitory effect on the activated sludge biocenosis is determined by distribution of the oil products components in sludge suspension and their presence as dispersed particles. It's necessary to do the additional researches of oil products effect on the activated sludge biocenosis in conditions of their systematic supply.

**Key words:** sewage treatment, oil product, nitrification, phosphorus phosphate removal, microbiological analysis.

**Введение.** Эвтрофикация природных водоемов признана одной из важных и приоритетных проблем. Так как большинство сточных

вод после очистки сбрасываются в рыбохозяйственные объекты, очистка данных сточных вод является важным направлением в решении

этой проблемы. Именно поэтому интенсификация протекания процессов удаления азота и фосфора является очень значимой при биологической очистке сточных вод.

В настоящее время разработано и реализовано на практике огромное количество технологических вариантов очистки сточных вод. Основой любой технологической схемы очистки городских сточных вод являются механическая и биологическая стадии. Механическая стадия включает очистку на решетках, песколовках и первичных отстойниках. Биологическая стадия включает в себя очистку в аэротенках и разделение очищенных сточных вод и активного ила во вторичных отстойниках. Биологическая очистка сточных вод является наиболее эффективной и экономически более целесообразной.

Однако биологическая очистка сточных вод является и более сложным процессом, так как сам процесс очистки осуществляется специфическим биоценозом микроорганизмов, которые нуждаются в специальных условиях окружающей среды, а также отсутствии токсикантов, которые попадают на очистные сооружения в результате сброса в канализацию недостаточно очищенных производственных сточных вод. Эти соединения оказывают ингибирующее воздействие на биоценоз активного ила, причем, как правило, более выраженное на нитрифицирующие микроорганизмы, чем на гетеротрофные бактерии. Ингибиторами могут быть тяжелые металлы (медь, никель, хром, цинк и т. д.), а также органические вещества (ацетон, фенол, этанол, тиомочевина и т. д.) [1]. Известно, что ингибитором процессов нитрификации являются и соединения, поступающие в сточные воды в составе нефтепродуктов.

Авторы [2] отмечают, что, начиная с концентрации нефтепродуктов  $5 \text{ мг/дм}^3$ , наблюдаются существенные изменения в состоянии биоценоза активного ила, что выражается в изменении прозрачности надильной жидкости, снижении подвижности коловраток и амёб, состоянии ресничной зоны инфузорий, появлении большого числа цист и нитчатых бактерий, что свидетельствует о токсичности сточных вод, содержащих нефтепродукты, и ухудшении условий функционирования биоценоза активного ила в целом.

В физическом смысле нефть – сложный коллоидный природный углеводородный раствор [3]. Она представляет собой очень сложную смесь органических соединений переменного состава, основная часть которой состоит из парафина и нафтенов – углеводородов предельного ряда, в состав входят различные смо-

лы, асфальтены, сера. Для улучшения антидеготационных и физико-химических свойств, например, бензинов к ним в качестве компонентов от 4 до 5% добавляют парафиновые углеводороды, ароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения, а также для улучшения эксплуатационных свойств вводят присадки 1–2% (железосодержащие, марганецсодержащие и др.) [4, 5]. В бензиновых фракциях присутствуют все изомеры аренов до  $C_{10}$ , но преобладают толуол, *m*-ксилол и псевдокумол (от 20 до 60%) и около 40–50% *n*-алканов. Кроме того, ввиду большого отличия между составами нефтяного сырья достаточно сильно разнится и состав получаемых нефтепродуктов [5].

Поскольку в технологических схемах очистки городских сточных вод отсутствуют оборудование и/или сооружения для удаления нефтепродуктов, данный ингибитор оказывает существенное влияние на качество очистки сточных вод.

Цель работы заключалась в изучении влияния содержания нефтепродуктов на процессы удаления азота и фосфора из сточных вод, а также морфологических изменений в биоценозе активного ила.

**Основная часть.** Объектами исследования послужили циркуляционный активный ил и осветленные сточные воды, отобранные с 14.03.2018 по 30.03.2018 с двух площадок городских очистных сооружений. Стадия биологической очистки на первой площадке очистных сооружений представляет собой классические аэротенки-вытеснители, рассчитанные на биологическое окисление органических веществ (далее по тексту МОС-1), на второй площадке данная стадия представлена биореакторами (далее по тексту МОС-2), функционирующими в режиме каскадной денитрификации. В качестве нефтепродуктов использовали смесь бензина и дизельного топлива в соотношении 1 : 1 (плотность  $0,768 \text{ г/см}^3$ ).

Эксперимент проводили согласно схеме (рис. 1). Циркуляционный активный ил и осветленные сточные воды смешивали в соотношении 1 : 1 и добавляли нефтепродукты в количестве 0,1, 0,25, 0,5, 1, 5  $\text{см}^3/\text{дм}^3$ , оставляя в качестве контрольной пробу без добавления нефтепродуктов.

Приготовленную иловую смесь в закрытых флаконах (для предотвращения поступления воздуха) инкубировали в хладотермостате с температурой  $25^\circ\text{C}$  на протяжении 1,5 ч, отбирая пробы для анализа через каждые 30 мин инкубирования. После инкубирования без аэрации иловую смесь переливали в

конические колбы, закрывали колпачками и помещали в шейкер-инкубатор с рабочей частотой  $150 \text{ мин}^{-1}$ , температурой  $25^\circ\text{C}$  и инкубировали на протяжении 1,5–4,0 ч. Отбор проб производили через каждые 30 мин инкубирования в течение первых 1,5 ч, а затем выборочно через 2,5 и/или 4 ч.

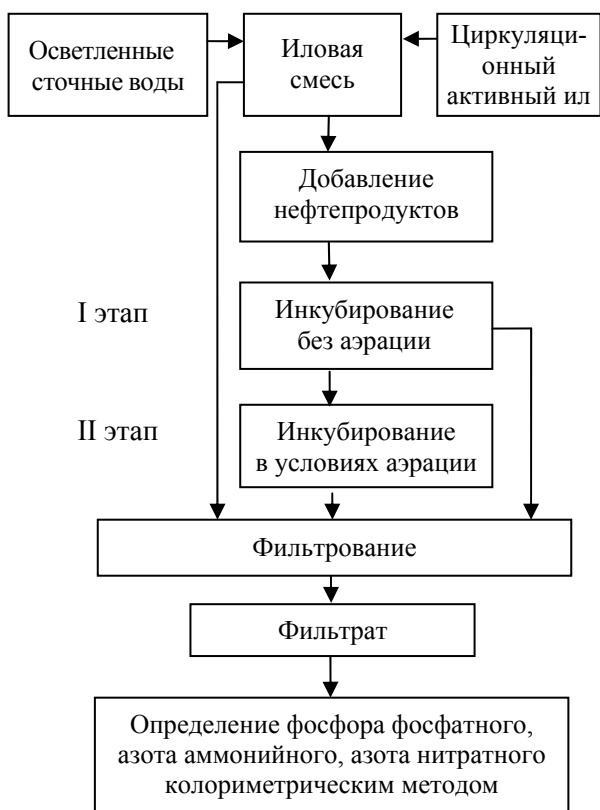


Рис. 1. Схема эксперимента

Все измерения проводили колориметрическим методом: определение фосфора фосфатного основано на взаимодействии с молибдатом аммония с последующим восстановлением полученного комплекса аскорбиновой кислотой; содержание азота аммонийного – на взаимодействии с реактивом Несслера, нитратного азота – с салициловой кислотой. Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, получаемых в условиях повторяемости) соответствовал характеристикам методик, по которым производились измерения.

Микробиологический анализ иловой смеси проводили до и после добавления нефтепродуктов, а также после трехдневного инкубирования в лабораторных условиях.

Начальное содержание фосфора фосфатного в иловой смеси (после смешивания осветленных сточных вод и циркуляционного активного ила) было  $6,0 \text{ мг/дм}^3$ . После инку-

бирования  $1,5 \text{ ч}$  в анаэробных условиях концентрация фосфора фосфатного составила  $20,9\text{--}23,4 \text{ мг/дм}^3$ . Влияния нефтепродуктов на процесс высвобождения фосфора фосфатного из биомассы активного ила отмечено не было (рис. 2, на оси абсцисс отмечено время отбора проб в течение  $1,5 \text{ ч}$  инкубирования иловой смеси). Начальная концентрация азота аммонийного в смеси составила  $43,6 \text{ мг/дм}^3$ , в течение  $1,5 \text{ ч}$  инкубирования концентрация его изменялась незначительно и в конце эксперимента была в диапазоне  $44,0\text{--}44,6 \text{ мг/дм}^3$  (рис. 3).

После анаэробного инкубирования пробы ставили на инкубирование с аэрацией. Концентрация фосфора фосфатного, для контрольных проб во все дни экспериментов, через  $2,5 \text{ ч}$  снижалась до концентрации менее  $1,0 \text{ мг/дм}^3$ . Динамика изменения концентрации фосфора фосфатного отображена на рис. 4: при наличии стадии анаэробного инкубирования (а) и без стадии анаэробного инкубирования (б), содержание нефтепродуктов  $0,1$  и  $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ . Можно отметить, что при наличии анаэробной стадии скорость удаления фосфора фосфатного существенно зависит от содержания нефтепродуктов, при их содержании  $0,1$  и  $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  конечное содержание фосфора фосфатного составляет  $7,4$  и  $11,2 \text{ мг/дм}^3$ . При аэробном инкубировании (без стадии анаэробного инкубирования) влияние нефтепродуктов на удаление фосфора фосфатного практически не наблюдается (рис. 4).

Снижение концентрации азота аммонийного для холостых проб через  $2,5\text{--}4,0 \text{ ч}$  составляло  $90\%$  (рис. 3). При добавлении нефтепродуктов в количестве  $0,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  процесс удаления азота аммонийного замедлялся так, что через  $2,5\text{--}4,0 \text{ ч}$  его содержание уменьшалось лишь на  $17\%$ , при более высоком содержании нефтепродуктов процесс удаления азота аммонийного практически полностью ингибировался.

Концентрация азота нитратного (после аэробной стадии, через  $4 \text{ ч}$ ) для проб с содержанием нефтепродуктов  $0,5$  и  $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  составила менее  $2,0 \text{ мг/дм}^3$ , при том что в контроле и при содержании нефтепродуктов  $0,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  имеют место процессы нитрификации. Это свидетельствует о полном ингибировании процесса нитрификации при содержании нефтепродуктов  $0,5$  и  $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  (рис. 5).

Для микробиологического анализа использовали смесь сточных вод и активного ила МОС-1 и МОС-2 – контрольную пробу и пробы с содержанием нефтепродуктов  $0,1$ ,  $0,25$ ,  $0,5$ ,  $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  (после добавления нефтепродуктов,  $4 \text{ ч}$  анаэробных условий).

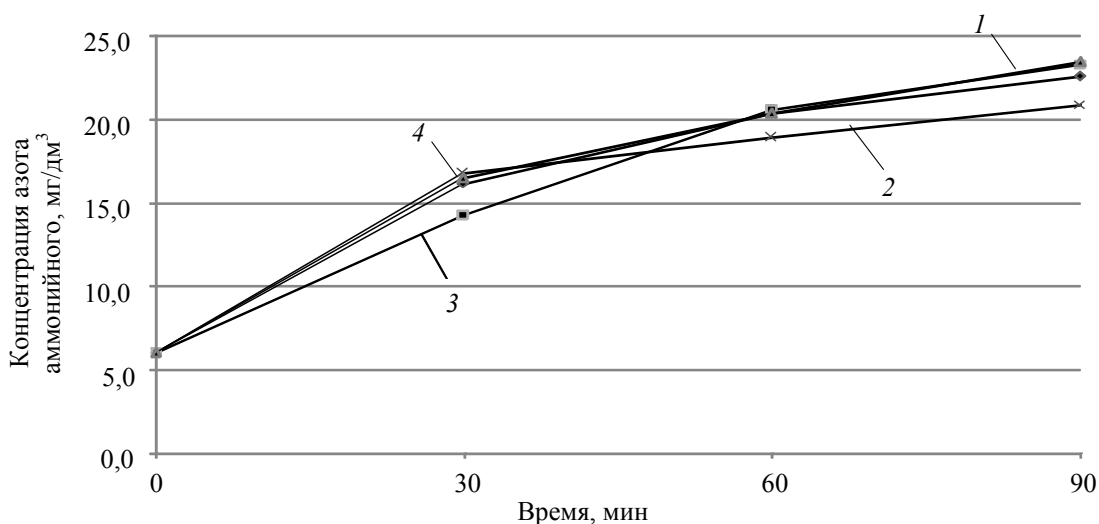


Рис. 2. Высвобождение фосфора фосфатного из биомассы активного ила в анаэробных условиях:  
 1 – контрольная проба; 2 – содержание нефтепродуктов  $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ ;  
 3 – содержание нефтепродуктов  $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ ; 4 – содержание нефтепродуктов  $5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$

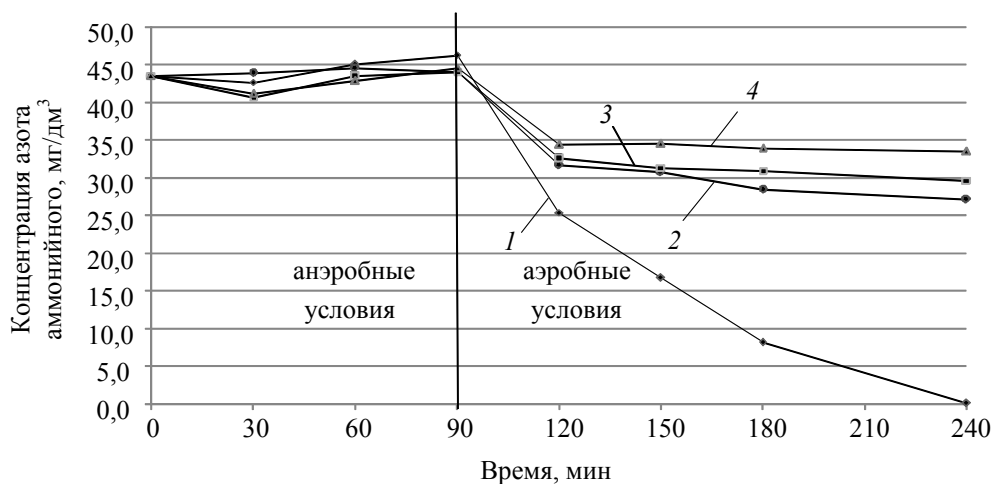
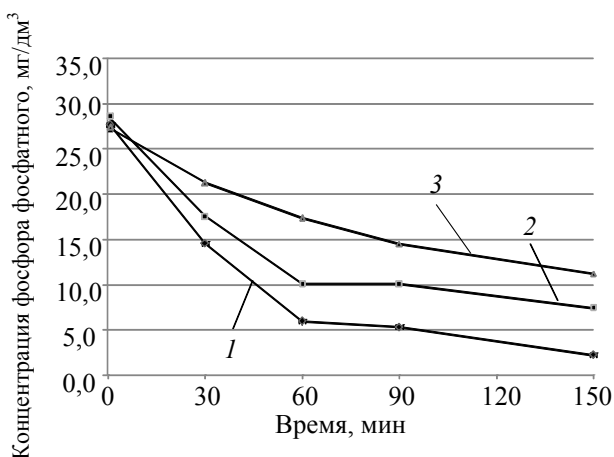
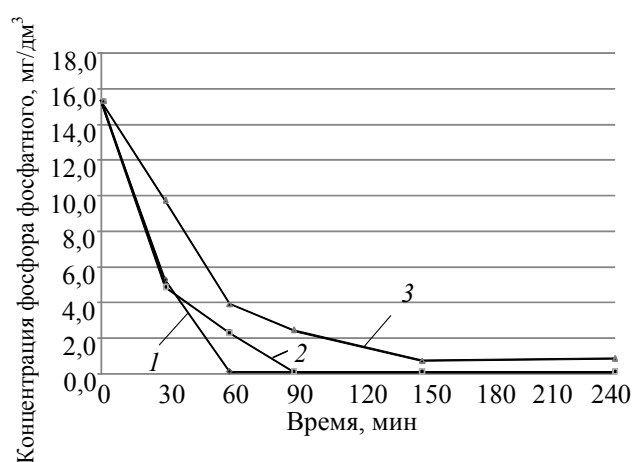


Рис. 3. Изменение концентрации азота аммонийного в анаэробных и аэробных условиях:  
 1 – контрольная проба; 2 – содержание нефтепродуктов  $0,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ ;  
 3 – содержание нефтепродуктов  $0,25 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ ; 4 – содержание нефтепродуктов  $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$



а



б

Рис. 4. Поглощение фосфора фосфатного из биомассы активного ила в аэробных условиях после анаэробных (а) и только в аэробных условиях (б):

1 – контрольная проба; 2 – содержание нефтепродуктов  $0,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ ; 3 – содержание нефтепродуктов  $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$



Рис. 5. Превращение азота аммонийного в азот нитратный при различных концентрациях нефтепродуктов

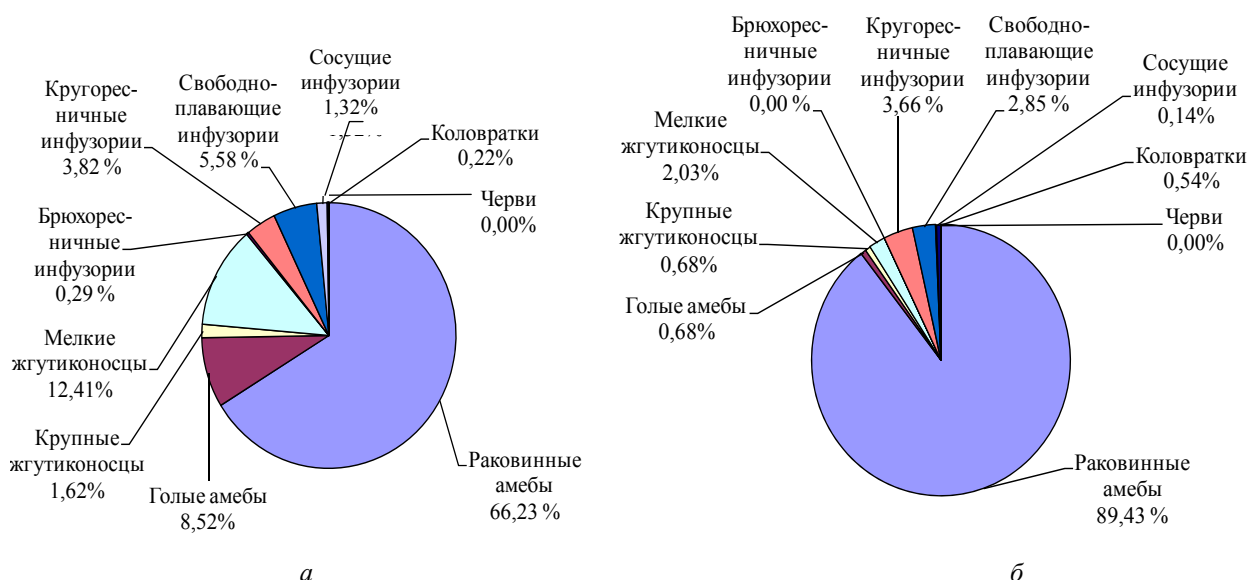


Рис. 6. Биоценоз контрольной пробы активного ила: а – МОС-1; б – МОС-2

Для оценки состояния биоценоза определяли соотношение численности организмов разных индикаторных групп в контрольных пробах (рис. 6).

При нормально протекающем процессе очистки в биоценозе отсутствуют численно доминирующие виды или такое доминирование минимально. Кроме того, не наблюдается значительных перекосов соотношения численности организмов различных индикаторных групп, и это соотношение мало изменяется с течением времени.

В активном иле обеих станций в биоценозе значительно преобладали раковинные амёбы (66% для МОС-1 и почти 90% для МОС-2). Вторыми по значимости на МОС-1 выступали индикаторные группы голых амёб (8,5%) и

мелких жгутиконосцев (12,4%), доля остальных групп организмов составляла 0,2–5,6%. На МОС-2 доля других индикаторных групп составляла 0,1–3,7%. Это обстоятельство говорит о недостаточной сбалансированности обоих биоценозов, в особенности для МОС-2.

В целом биоценоз активного ила аэротенков МОС-1 и МОС-2 можно отнести к типам биоценозов со средним деструкционным потенциалом [6].

При внесении в иловую смесь нефтепродукты распределялись в ней в виде капель, часть которых сорбировалась на нитях нитчатых бактерий (рис. 7). После нескольких часов контакта (для проб без аэрирования) при обработке нефтепродуктами в количестве до 0,25 см³/дм³ в активном иле не наблюдалось видимых изменений.

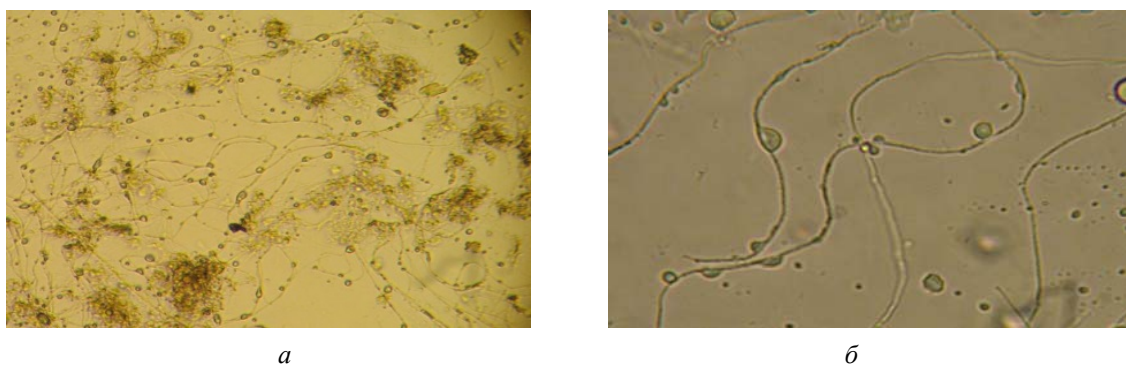


Рис. 7. Адсорбция нефтепродуктов на нитчатых бактериях:  
 а – увеличение 100 : 1; б – увеличение 400 : 1

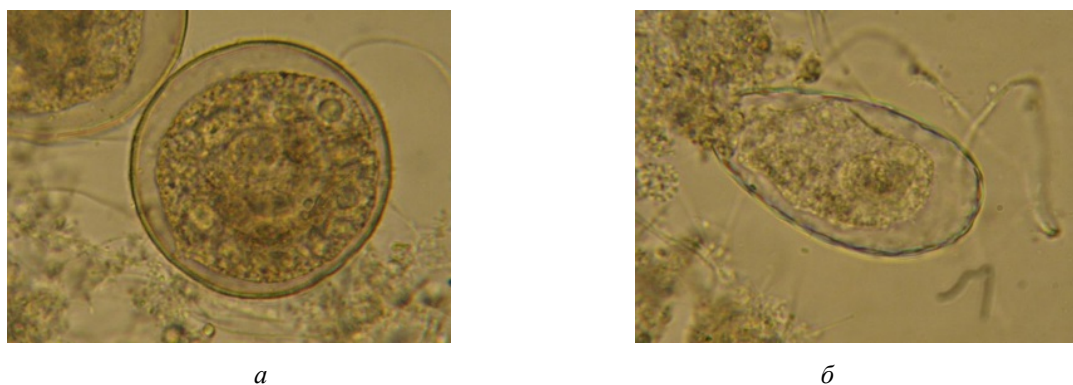


Рис. 8. Погибшие организмы, содержание нефтепродуктов  $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  (увеличение 100 : 1):  
 а – *Arcella vulgaris*; б – *Euglypha* sp.

При содержании нефтепродуктов в количестве  $0,5$  и  $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  обнаружено большое количество погибших организмов (рис. 8). При этом не прослеживается корреляция между содержанием нефтепродуктов и количеством погибших микроорганизмов, что, вероятно, связано с неравномерным распределением нефтепродуктов в иловой суспензии, их присутствием в виде дисперсных частиц.

При культивировании иловых смесей в аэробных условиях капли нефтепродуктов отсутствовали. Существенных изменений при количестве нефтепродуктов  $0,25 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  не наблюдалось. При содержании нефтепродуктов  $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  обнаружены лишь несколько видов простейших микроорганизмов – *Peranema trichophorum*, *Vorticella microstoma* (тела инфузорий сильно деформированы, однако втянутые внутрь реснички двигались).

**Заключение.** Установлено, что содержание нефтепродуктов в сточных водах не оказывает существенного влияния на высвобождение фосфора фосфатного из биомассы активного ила в анаэробных условиях. Удаление

фосфора фосфатного из сточных вод в условиях аэрации затруднено при содержании нефтепродуктов  $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  и более, причем влияние нефтепродуктов наиболее ощутимо при наличии стадии инкубирования без аэрации. Добавление нефтепродуктов в количестве  $0,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  существенно замедляет процесс удаления азота аммонийного, при более высоком содержании нефтепродуктов процесс удаления азота аммонийного практически полностью ингибируется. Содержание нефтепродуктов более  $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  губительно для простейших микроорганизмов активного ила и полностью нарушает процессы удаления азота и фосфора из сточных вод.

Стоит отметить, что данные закономерности получены в лабораторных условиях на реальных городских сточных водах, имеющих непостоянный качественный и количественный состав. Влияние содержания нефтепродуктов в сточных водах изучено при условии однократного их добавления, систематическое поступление ингибиторов не выявлялось, оно может иметь более выраженные последствия.

### Литература

1. Харьковина О. В. Эффективная эксплуатация и расчет сооружений биологической очистки сточных вод. Волгоград: Панорама, 2015. 433 с.

2. Биомониторинг активного ила – перспективный путь решения проблемы экспресс-контроля процесса биологической очистки нефтесодержащих сточных вод / Е. С. Балымова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 2. С. 50–52.
3. Геология и геохимия нефти и газа / О. К. Баженова [и др.]. М.: Издательство МГУ, 2000. 384 с.
4. Стахов Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. Л.: Недра, 1983. 263 с.
5. Капустин В. М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: КолосС, 2008. 232 с.
6. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.

### References

1. Kharkina O. V. *Effektivnaya ekspluatatsiya i raschet sooruzheniy biologicheskoy ochistki stochnyih vod* [Effective operation and calculation of biological wastewater treatment plants]. Volgograd, Panorama, 2015. 433 p.
2. Balymova E. S., Zakirov R. K., Gaynetdinova R. R., Ahmadullina F. Yu. Biomonitoring of activated sludge is a promising way to solve the problem of express control of the process of biological treatment of oil wastewater. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, vol. 15, no. 2, pp. 50–52 (In Russian).
3. Bazhenova O. K., Burlin Yu. K., Sokolov B. A., Khain V. E. *Geologiya i geohimiya nefi i gaza* [Geology and geochemistry of oil and gas]. Moscow, Publishing House of Moscow State University, 2000. 384 p.
4. Stakhov E. A. *Ochistka neftesoderzhaschih stochnyih vod predpriyatij hraneniya i transporta nefteproduktov* [Cleaning of oily waste water storage and transportation of petroleum products]. Leningrad, Nedra Publ., 1983. 263 p.
5. Kapustin V. M. *Neftyanyie i alternativnyie topliva s prisadkami i dobavkami* [Petroleum and alternative fuels with additives and additives]. Moscow, Colossus Publ., 2008. 232 p.
6. Zhmur N. S. *Tehnologicheskie i biohimicheskie protsessyi ochistki stochnyih vod na sooruzheniyah s aerotenkami* [Technological and biochemical processes of wastewater treatment in structures with aerotanks]. Moscow, AKVAROS Publ., 2003. 512 p.

### Информация об авторах

**Дубовик Ольга Сергеевна** – ведущий инженер-технолог Минских очистных сооружений. УП «Минскводоканал» (220088, г. Минск, ул. Пулихова, 15, Республика Беларусь). E-mail: dubovik.volha@gmail.com

**Сороговец Вероника Валентиновна** – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sorogovets.veronika@mail.ru

**Гребенчикова Ирина Александровна** – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gre@tut.by

**Маркевич Раиса Михайловна** – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Markevich@belstu.by

### Information about the authors

**Dubovik Ol'ga Sergeevna** – leading engineer technologist, Minsk Wastewater Treatment Plant. UE “Minsk-vodokanal” (15, Pulihova str., 220088, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dubovik.volha@gmail.com

**Sorokovets Veronika Valentinovna** – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sorogovets.veronika@mail.ru

**Grebenchikova Irina Aleksandrovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gre@tut.by

**Markevich Raisa Mikhaylovna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Markevich@belstu.by

Поступила 27.03.2018