

**ТЕХНОЛОГИЯ ДЕТОКСИКАЦИИ СТОЧНОЙ ВОДЫ
ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ**

Removal of toxic organic compounds (acetonitrile, acrylonitrile and methylacrylate) from polymer's production wastewater by biosorption method at aerobic and anaerobic conditions has been investigated. Biological granulated activated carbon (trademark AG-5) tower fluidized bed bioreactor has been used for modeling wastewater treatment processes. It was revealed that acetonitrile and methylacrylate destruction has higher velocity at aerobic biosorption process (40,0 and 9,4 mg/(g-day) accordingly), and acrylonitrile destruction has higher velocity at anaerobic biosorption process (17,4 mg/(g-day)). Aerobic biosorber was demonstrated to effectively treat polymer's production wastewater and an organic loading rate has been achieved 10 kg COD/(m³ day) (73,9 mg COD/(g-day)) at 60% COD removal. Biological destruction of adsorbed pollution provides sorbent regeneration at long-term operational conditions. Technological scheme of plant for detoxication of polymer's production wastewater has been developed.

Введение. Производство полиакрилонитрильного волокна на ПО «Полимир» сопровождается образованием сточной воды, содержащей нитрил акриловой кислоты, ацетонитрил, метилакрилат, которые относятся к трудноокисляемым биологическим методом соединениям и негативно влияют на жизнедеятельность биоценоза активного ила очистных сооружений. Присутствие этих соединений обуславливает необходимость предварительной очистки стока перед сбросом его на биологические очистные сооружения.

Для детоксикации сточной воды полиакрилонитрильного производства перспективно применение биосорбционного метода, основанного на совмещении в одном аппарате процессов адсорбции и биологической деструкции токсичных загрязнений сточной воды [1, 2]. Биосорбционный процесс может быть реализован как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Отличительная особенность этого метода состоит в непрерывной биологической регенерации сорбента иммобилизованными на его поверхности микроорганизмами – деструкторами загрязнений.

Целью настоящей работы является разработка технологического процесса биосорбционной очистки сточной воды производства полимеров.

Материалы и методы. В качестве сорбента-носителя использовали гранулированный активированный уголь АГ-5 (фракция 0,25–0,50 мм), который отличается высокой общей пористостью при значительном объеме микропор и механической прочностью.

Процесс биосорбционной очистки сточной воды спонтанно развивающимися в мезофильных условиях (30°C) микроорганизмами моделировали в проточных биореакторах (биосорберах) колонного типа с псевдоожиженным слоем частиц активированного угля. Биосорбер оборудован водяной рубашкой для термостатирования и укомплектован пери-

стальтическими насосами для циркуляции жидкости и дозирования исходной сточной воды. Высота колонки биосорбера 350 мм, внутренний диаметр 24 мм. Масса активированного угля в биореакторе 20 г. Псевдоожижение частиц угля обеспечивалось за счет циркуляции очищаемой воды через слой сорбента с линейной скоростью 12–15 м/ч. Высота слоя частиц сорбента в колонке биореактора в состоянии псевдоожижения увеличивается со 150 до 220–300 мм.

Биореактор с псевдоожиженным слоем использовали в аэробном и анаэробном процессах очистки сточной воды.

Из-за низкой скорости накопления биомассы анаэробных бактерий запуск биореактора и вывод его на стабильный режим работы осуществляли в течение полутора месяцев при малой нагрузке на биореактор по загрязнениям и жидкостному потоку (удельная скорость протока жидкости через биореактор до 0,1 ч⁻¹). В дальнейшем скорость протока сточной воды изменяли ступенчато (в пределах 0,1–2 ч⁻¹) в соответствии с планом эксперимента. При каждом изменении скорости протока отбор проб производили после десятикратной смены объема жидкости в биореакторе.

При реализации процесса в аэробных условиях установка отличается наличием аэрирующей колонки для насыщения сточной воды кислородом воздуха. Продолжительность периода достижения стабильного режима работы биореактора с накоплением биомассы микроорганизмов и формированием биопленки на частицах сорбента составила две недели. О стабилизации процесса свидетельствовала неизменная величина степени очистки сточной воды по показателю химического потребления кислорода (ХПК) при заданной скорости протока жидкости. В обеих установках биореакторы функционировали в мезофильном режиме – (30 ± 1)°C.

В экспериментах использовали натуральный производственный сток предприятия и сток, обогащенный биогенными элементами в количестве, соответствующем соотношению БПК : N : P = 100 : 1 : 0,5 (анаэробный процесс) и БПК : N : P = 100 : 5 : 1 (аэробный процесс).

При изучении биосорбционного процесса удаления из сточной воды индивидуальных токсичных загрязнителей использовали модельную систему на основе производственного стока, обогащенного одним из исследуемых компонентов до концентрации 600 мг/л и более. Динамику изменения содержания индивидуальных загрязнителей в периодическом процессе аэробной и анаэробной обработки модельного раствора контролировали, используя метод газожидкостной хроматографии.

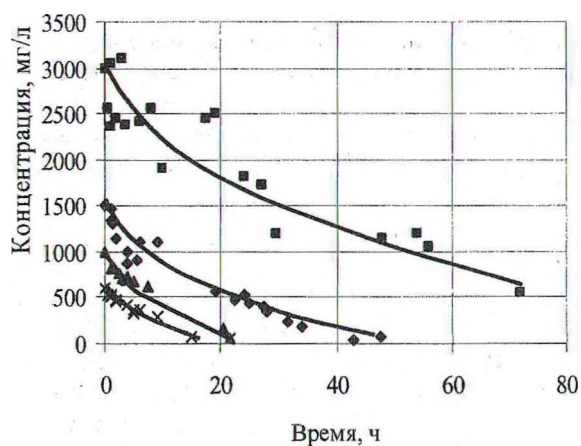
Степень токсичности исследуемых соединений-загрязнителей для биоценоза аэробного активного ила очистных сооружений оценивали по снижению дегидрогеназной активности ила в присутствии токсикантов [3].

Результаты эксперимента и его обсуждение. Эксперименты показали, что ацетонитрил, нитрил акриловой кислоты и метилакрилат (основные примеси производственного стока) проявляют ингибирующее действие на активный ил аэротенков при концентрации их в среде 50, 50, 10 мг/л соответственно. Наиболее токсичен по воздействию на активный ил метилакрилат.

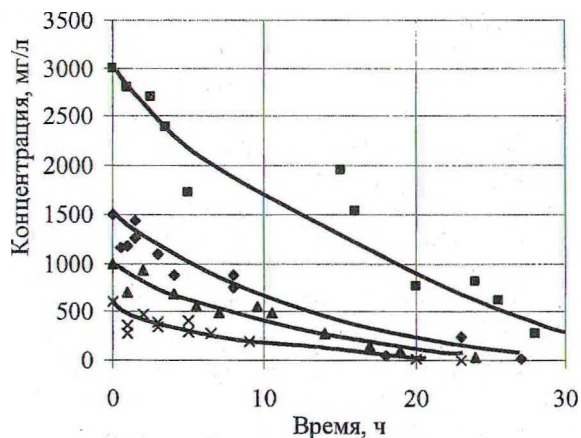
Биосорбционный метод очистки стоков базируется на использовании иммобилизованных клеток микроорганизмов-деструкторов (в виде биопленки на поверхности носителя), которые, как известно, более устойчивы к действию ингибирующих веществ, чем клетки, находящиеся в жидкой среде в свободном состоянии. Если учесть, что некоторая часть токсичных соединений адсорбируется на носителе (активированном угле), то можно предположить, что в биосорбционном процессе аэробный активный ил будет устойчив к гораздо более высоким концентрациям токсичных веществ.

Это предположение подтверждено результатами эксперимента, которые свидетельствуют, что сорбция химических соединений сопровождается их биологической деструкцией иммобилизованными клетками бактерий, сохраняющими свою активность при высоких концентрациях токсичных соединений.

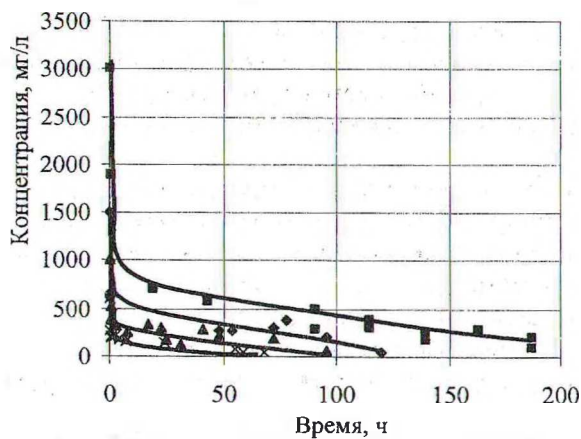
Удаление ацетонитрила, нитрила акриловой кислоты и метилакрилата в анаэробном биосорбционном периодическом процессе (рис. 1) протекает с высокой эффективностью: при продолжительности обработки 30–100 ч степень удаления этих соединений из сточной воды достигает 90–95%. Ступенчатое увеличение начальной концентрации вносимых токсичных



а



б



× 600 мг/л ▲ 1000 мг/л ◆ 1500 мг/л ■ 3000 мг/л

в

Рис. 1. Удаление ацетонитрила (а), нитрила акриловой кислоты (б), метилакрилата (в) в анаэробном биосорбционном периодическом процессе при начальной концентрации в среде 600, 1000, 1500, 3000 мг/л

соединений до уровня 3000 мг/л не оказывает ингибирующего воздействия на микроорганизмы, закрепленные на поверхности активированного угля, что можно объяснить свойствами угля как эффективного сорбента и высо-

кой устойчивостью иммобилизованных клеток микроорганизмов. Согласно закономерностям биохимической кинетики Михаэлиса – Ментен, графическим методом определена максимальная скорость потребления субстрата: для ацетонитрила она составила 40 мг/(л·ч), для нитрила акриловой кислоты – 270 мг/(л·ч), для метилакрилата – 18 мг/(л·ч). Высокая скорость удаления нитрила акриловой кислоты указывает на возможность реализации анаэробной биосорбционной технологии для очистки промышленных стоков, содержащих это соединение.

В аэробном биосорбционном периодическом процессе ацетонитрил и метилакрилат разрушаются с более высокой скоростью (степень удаления 95% достигалась при времени обработки 16–70 ч) (рис. 2), а нитрил акриловой кислоты медленнее, чем в анаэробных условиях.

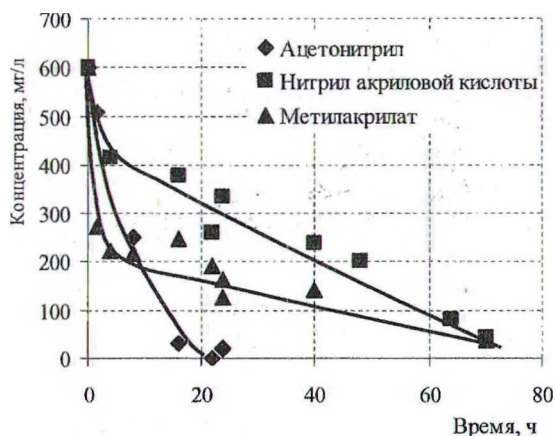


Рис. 2. Удаление ацетонитрила, нитрила акриловой кислоты и метилакрилата в аэробном биосорбционном периодическом процессе

Определена удельная скорость разрушения индивидуальных загрязнителей в биосорбционном процессе очистки сточной воды в расчете на единицу массы активированного угля (мг/(г·сут)) (см. таблицу).

Применение активированного угля в качестве сорбента-носителя предполагает возможность использования для практической реализации процесса очистки производственного стока биореакторов двух типов: с фиксированным

слоем загрузки (биофильтр) и с псевдоожиженным слоем частиц сорбента. Оба типа аппаратов с различными видами загрузки достаточно широко применяются в развитых странах.

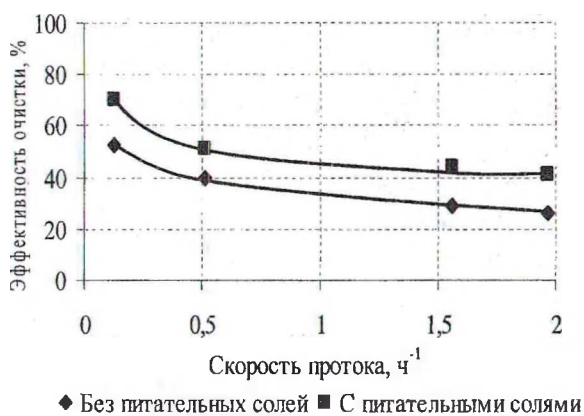
Исследования показали, что биосорбер со стационарным слоем сорбента обеспечивает степень очистки сточной воды на 58–60% по ХПК при низкой гидравлической нагрузке (удельная скорость протока среды $0,025 \text{ ч}^{-1}$). При этом удельная производительность анаэробного биофильтра по деструктируемым загрязнениям составляет $0,35 \text{ кг ХПК}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$, что недостаточно для промышленного процесса. Невысокая удельная производительность биофильтра объясняется неблагоприятной гидродинамической обстановкой в реакционном объеме аппарата: высокая плотность загрузки сорбента затрудняет сорбцию загрязнений и формирование биопленки на поверхности частиц носителя, что не позволяет достичь высокой концентрации биомассы микроорганизмов-деструкторов в рабочем объеме биореактора.

Эффективность очистки стока существенно возрастает при реализации процесса в биореакторе с псевдоожиженным слоем сорбента, в котором созданы наиболее благоприятные условия как для сорбции загрязнений, так и для иммобилизации клеток микроорганизмов-деструкторов (рис. 3). В этом случае степень очистки сточной воды не менее 60% по показателю ХПК достигается при гораздо более высокой скорости протока среды через аппарат – $0,2–0,3 \text{ ч}^{-1}$, что свидетельствует об увеличении концентрации микроорганизмов активного ила в реакционном объеме биореактора. Удельная производительность биореактора по деструктируемым загрязнениям составила $2,4 \text{ кг ХПК}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$.

При высокой концентрации биомассы микроорганизмы активного ила могут испытывать недостаток в биогенных элементах. Это предположение подтвердилось в ходе эксперимента: обогащение натуральной сточной воды азот- и фосфорсодержащими питательными солями повысило эффективность очистки сточной воды и удельную производительность биореактора соответственно на 25 и 30%.

Таблица
Скорость разрушения индивидуальных химических соединений сточной воды, мг/(г·сут)

Органическое соединение	Анаэробный процесс		Аэробный процесс
	Начальная концентрация соединения, мг/л		
	600	1000	600
Ацетонитрил	16,5	20,7	40,0
Нитрил акриловой кислоты	17,4	24,0	6,2
Метилакрилат	5,0	4,5	9,4



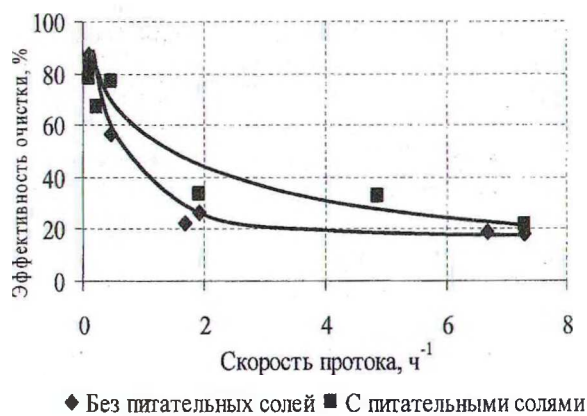
а



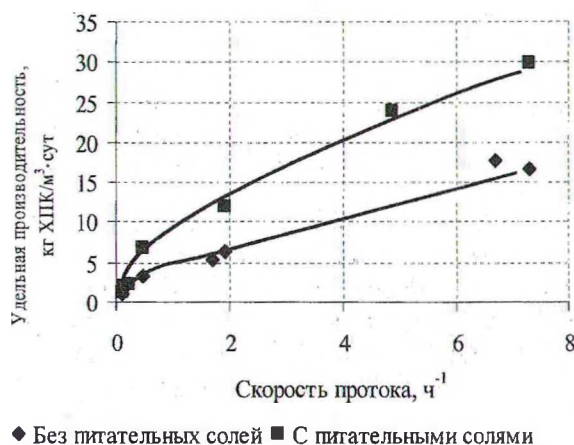
б

Рис. 3. Эффективность очистки сточной воды (а) и удельная производительность по деструктированным загрязнениям (б) биосорбера с псевдооживленным слоем сорбента в анаэробных условиях

Как уже указывалось ранее, в аэробных условиях скорость деструкции загрязнений значительно выше, чем в анаэробных. Конструктивно анаэробный и аэробный биосорберы идентичны. Различие состоит в том, что в аэробный биосорбер подается сточная вода, предварительно насыщенная в аэраторе кислородом воздуха. Результаты исследований свидетельствуют (рис. 4) о высокой эффективности биосорбционного метода в аэробных условиях очистки стока: при скорости протока 0,8–1 ч⁻¹, соответствующей продолжительности пребывания очищаемой воды в биосорбере 1–1,3 ч, степень очистки сточной воды составляет более 60% по ХПК, а удельная производительность биосорбера по деструктированным загрязнениям достигает 10 кг ХПК/(м³·сут). Обогащение питательными солями повышает степень очистки стока и удельную производительность биосорбера (рис. 4) соответственно на 20 и 40%.



а



б

Рис. 4. Эффективность очистки сточной воды (а) и удельная производительность по деструктированным загрязнениям (б) биосорбера с псевдооживленным слоем сорбента в аэробных условиях

Рассчитанная на основе экспериментальных данных скорость деструкции загрязнений сточной воды по ХПК на единицу массы активированного угля (мг ХПК/(г·сут)) при реализации процесса в псевдооживленном слое составила для анаэробного биосорбера 22,2 мг ХПК/(г·сут), для аэробного – 73,9 мг ХПК/(г·сут), т. е. более чем в 3 раза выше.

Биологическая деструкция адсорбированных на носителе соединений-загрязнителей обеспечивает регенерацию сорбента в условиях длительной эксплуатации. Построенные по экспериментальным данным изотермы адсорбции исследуемых токсичных соединений на активированном угле АГ-5 после 6-месячной эксплуатации его в проточном лабораторном биореакторе на производственном стоке показали, что активированный уголь сохраняет достаточно высокую сорбционную способность, что было бы невозможно без микробиологической регенерации его активной поверхности.

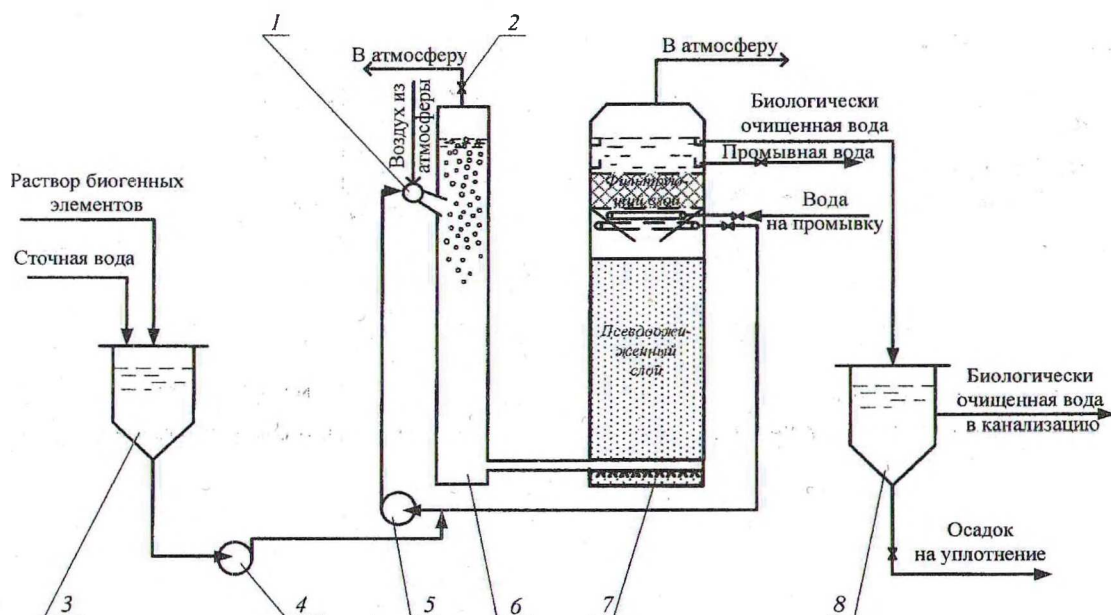


Рис. 5. Технологическая схема установки для биосорбционной очистки сточной воды производства полимеров: 1 – эжектор; 2 – дросселирующий клапан; 3 – сборник-усреднитель; 4 – дозирующий насос; 5 – циркуляционный насос; 6 – аэрирующая колонка; 7 – биосорбер; 8 – отстойник

Снижение адсорбционной способности угля АГ-5 после длительного непрерывного пребывания его в составе биосистемы в очищаемом производственном стоке составило в среднем 7,7% для ацетонитрила, 47,4% для нитрила акриловой кислоты и 53,7% для метилакрилата (в сравнении с адсорбционной емкостью исходного образца угля в водных растворах этих соединений).

На основании результатов исследований разработана технологическая схема установки для очистки сточной воды производства полимеров (рис. 5), которая включает сборник-усреднитель сточной воды, аэрирующую колонку, биосорбер с псевдоожиженным и фильтрующим слоем сорбента, отстойник. В средней части биосорбера предусмотрено водозаборное устройство для отвода циркулирующей сточной воды на псевдоожижение сорбента. Биологически очищенная вода, поднимаясь в верхнюю часть биосорбера, проходит через фильтрующий слой сорбента и отводится в отстойник. Дросселирующий клапан аэрационной колонки обеспечивает требуемое для преодоления сопротивления псевдоожиженного слоя сорбента давление. Предусмотрена подача воды для промывки фильтрующего слоя сорбента.

Выводы. Показана возможность эффективного удаления токсичных загрязнителей из производственного стока полимерного производства биосорбционным методом.

Биосорбер с псевдоожиженным слоем частиц активированного угля продемонстрировал устойчивые эксплуатационные характеристики в аэробных и анаэробных условиях обработки

сточной воды. Наиболее эффективно протекает деструкция загрязнений в аэробном биосорбере, удельная производительность которого достигает $10 \text{ кг ХПК}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$. Обогащение сточной воды биогенными элементами повышает степень ее очистки и удельную производительность биосорбера и стабилизирует биологические процессы.

Биологическая деструкция адсорбированных на носителе соединений-загрязнителей обеспечивает регенерацию сорбента в условиях длительной эксплуатации биосорбера.

Разработана технологическая схема установки для детоксикации сточной воды производства полимеров.

Литература

1. Интенсификация процессов биологического окисления загрязнений в системах биосорбционной очистки сточных вод / Е. Н. Нуруллина [и др.] // Биотехнология. – 2002. – № 1. – С. 61–69.
2. Meidl, J. A. Responding to changing conditions: how powdered activated carbon systems can provide the operational flexibility necessary to treat contaminated groundwater and industrial wastes / J. A. Meidl // Carbon. – 1997. – Vol. 35, № 9. – P. 1207–1216.
3. Быкова, С. П. О применении экспресс-метода для контроля работы биологических очистных сооружений / С. П. Быкова // ИАЦ ГПП-интерпроект [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.energo-resurs.ru/eg_tezis_2003_13.html. – Дата доступа: 05.09.2006.