

К вопросу о возможности использования биотехнологий для снижения цветности природных вод из поверхностных источников в условиях северо-запада России

В настоящее время в республике Карелия для целей питьевого водоснабжения в подавляющем большинстве случаев используется вода из поверхностных источников. Согласно данным исследований, проведенных сотрудниками Карельского научного центра [1], для 55% территории республики характерны воды со значительным содержанием гумусовых веществ, достаточно высокой цветностью (35 – 160 градусов платино-кобальтовой шкалы (°ПКШ)) и перманганатной окисляемостью (8 – 30 мгО/л).

Для очистки высокоцветных маломутных поверхностных вод Карелии традиционно используют реагентные методы очистки с подщелачиванием, фильтрованием и последующим обеззараживанием. Однако реагентная обработка проводится только на водопроводных очистных сооружениях (ВОС) г. Петрозаводска и г. Костомукши, во многих других населенных пунктах (г. Беломорск, пос. Калевала, г. Кондопога и т.д.) проводится только механическая очистка питьевой воды. ВОС отсутствуют в г. Суоярви, Сортавала, Медвежьегорск, во многих крупных поселках и практически во всех малых населенных пунктах республики. Такая ситуация обусловлена, прежде всего, дороговизной и сложностью реализации классической реагентной схемы дестабилизации загрязнений, обуславливающих высокую цветность воды. Кроме того, один из наиболее распространенных методов очистки маломутных высокоцветных вод коагуляция в условиях Карелии оказывается недостаточно эффективным.

В этом контексте особый интерес представляют альтернативные методы обесцвечивания природных вод, и, в частности, методы, основанные на применении биотехнологий.

Известно, что среди используемых методов очистки производственных и бытовых сточных вод, биологическая очистка является наиболее экономически выгодной. В основе технологии биологической очистки лежит использование

активного ила или биологической пленки, представляющих собой скопление живых и мертвых микроорганизмов. Микроорганизмы являются первопричиной деструктивных биохимических процессов [2].

С другой стороны, возможности использования биологических методов для очистки природных вод в настоящее время явно недооценены. Проблема здесь заключается, по-видимому, в том, что в обычных условиях вещества, содержащиеся в природных водах в незначительных количествах (по сравнению со сточными водами), представляют собой относительно биорезистентный комплекс. Для получения реального эффекта от биологической очистки природных вод требуются особые методы.

Наиболее перспективны в отношении потенциала интенсификации процессов очистки воды методы, основанные на использовании иммобилизации микроорганизмов-деструкторов загрязняющих веществ на носителях. Имеются экспериментальные подтверждения возможности деструкции трудноокисляемых органических загрязнений на носителях, обладающих адсорбционной активностью по отношению к этим загрязнениям [3].

На начальном этапе наших исследований ставилась задача оценить принципиальную возможность применения биологических методов очистки для обработки природных высокоцветных вод. В этом смысле особый интерес представляла технология медленного фильтрования – относительно простой, недорогой и, как выяснилось, достаточно эффективный метод.

В результате проведенных нами экспериментов выяснилось, что сравнительно инертная, не сорбирующая в обычных условиях загрузка медленного фильтра не может обеспечить такой же эффективности очистки по показателю цветности как активированный уголь, однако, при малых скоростях фильтрации (до 0.2 м/час) имеет место устойчивый эффект снижения цветности, который может быть востребован на сооружениях небольшой производительности. Особый интерес представляет возможность развития на

биологической пленке сообщества микроорганизмов – деструкторов гуминовых веществ.

Для исследования перспектив использования технологии медленного фильтрации для обесцвечивания природных вод нами была использована секционная модификация медленного фильтра (рис. 1), в котором слои песчаной загрузки небольшой высоты (1.5 – 4 см) разделены воздушным пространством.

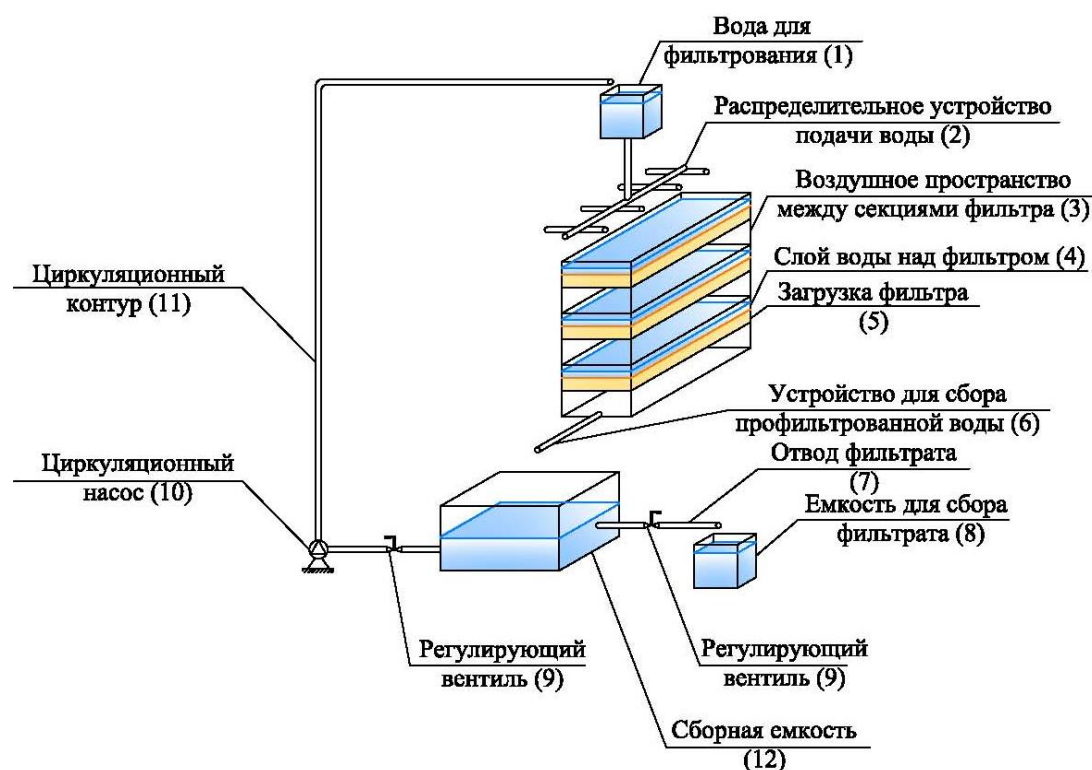


Рис. 1

Исходная вода из бака (1) подавалась в распределительное устройство первой секции фильтра (2), после чего последовательно проходила все три секции фильтрационной установки и подавалась в сборную емкость (12), откуда перекачивалась в бак исходной воды циркуляционным насосом (10).

Продолжительность периода созревания фильтра (осветлительной и бактерицидной фаз) составляла около 12 часов. После периода созревания изучались возможности использования медленного фильтра для

обесцвечивания воды. Пробы воды отбирались раз в сутки, продолжительность одной группы экспериментов составляла 15 суток. Скорость фильтрации варьировалась в интервале 0.1 – 0.2 м/час. Цветность исходной воды составляла 120 – 140 °ПКШ. Путем регулирования гидравлического сопротивления системы обеспечивался режим фильтрации, при котором слой воды над загрузкой в каждой секции составлял не менее 5 см. Температура исходной воды варьировалась от 5 до 20 градусов Цельсия.

По результатам экспериментов медленные фильтры показали высокую эффективность очистки природной воды по показателю цветности. Максимальная эффективность очистки достигала 70%.

Возможности медленного фильтрования ограничены низкой удельной скоростью окисления и производительностью, а также известными сложностями регенерации и утилизации загрузки фильтра. В этом смысле особые надежды возлагались на возможности «чистых» биосорбционных аппаратов.

Механизм биосорбционного эффекта описан в работе [3]. Во время обработки воды сорбционный материал начинает адсорбировать органические вещества, некоторые из которых могут служить субстратом для развития микроорганизмов, которые в течение некоторого времени будут брать на себя основную роль в процессе очистки, увеличивая срок службы сорбента.

Конструкции аппаратов, использующих биосорбционный эффект для очистки природных вод, могут быть различны. Для изучения возможностей технологии в лабораторных условиях нами использовался простейший вариант установки, представляющей собой колонну с загрузкой (активированным углем), аэратор и распределительное устройство (рис. 2). Из сборной емкости циркуляционным насосом (5) исходная вода подавалась в аэрационную колонну (7), где насыщалась кислородом воздуха. Из емкости (1) вода поступала в фильтрационную колонну с активированным углем – биосорбер (2).

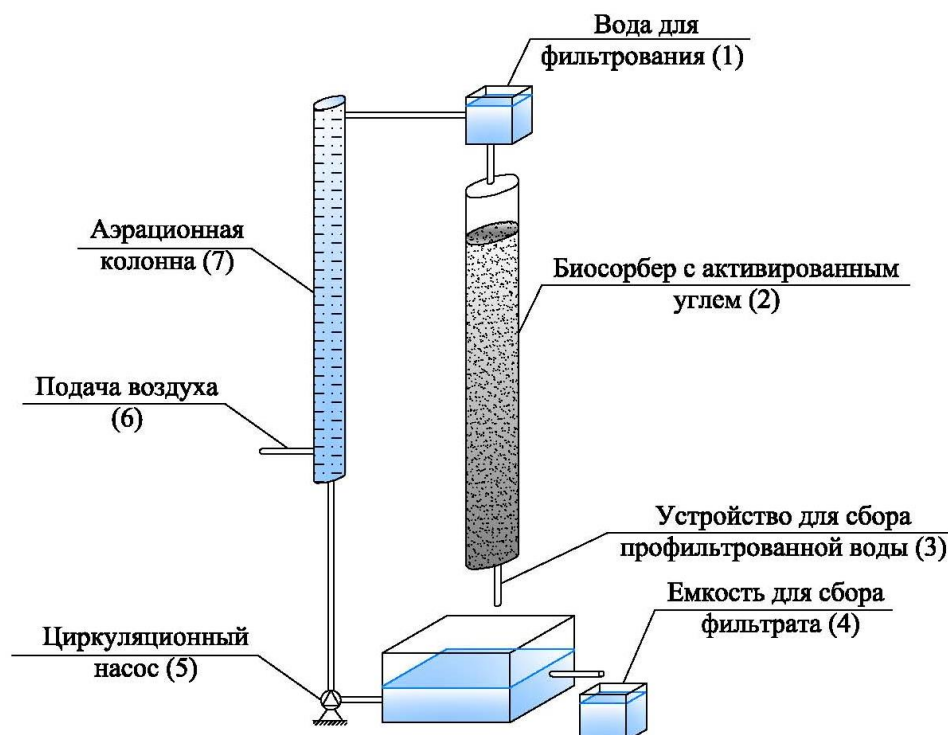


Рис. 2

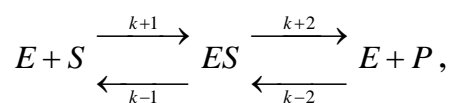
Эксперименты на лабораторном биосорбере колонного типа (фильтрационной колонне) продемонстрировали высокую эффективность очистки трудноокисляемых органических загрязнений, обуславливающих цветность природной воды. По сравнению с технологией медленного фильтрования при примерно равных скоростях фильтрации удельная скорость окисления биосорбционной установкой по показателю цветности увеличилась на порядок.

На следующем этапе наших исследований рассматривались возможности формального описания процессов, протекающих в биосорбционных установках, для возможности построения математической модели процесса биологической очистки природных вод.

Имеющиеся модели, описывающие процессы деструкции в биореакторах предназначенных для очистки сточных вод, опираются, как правило, на теорию ферментативных реакций. Построенные на их основе инженерные методы расчета аппаратов для очистки сточных вод просты с одной стороны, а с другой адекватны и хорошо себя зарекомендовали в практике проектирования и эксплуатации.

Вполне логично в этом контексте попытаться построить модель биологической очистки природных вод также опирающуюся на теоретические основы теории ферментативных реакций, учитывающую определенные особенности очистки воды в биосорбере. При выводе основных соотношений будем считать, что основная роль в процессе очистки воды от трудноокисляемых органических загрязнений в биосорбционном аппарате принадлежит именно микроорганизмам-деструкторам. При этом сама возможность подобной деструкции обеспечивается иммобилизацией микроорганизмов на носителях, обладающих адсорбционной активностью по отношению к удаляемым загрязнениям.

Схема протекания ферментативных реакций была предложена Л. Михаэлисом и М. Ментен, а затем модифицирована Бриггсом и Холдейном. В самом общем виде схема протекания ферментативной реакции может быть представлена следующим образом:



где E, S, P - обозначение фермента, субстрата и продуктов реакции соответственно, ES - фермент-субстратный комплекс, $k_{+1}, k_{-1}, k_{+2}, k_{-2}$ - константы скоростей реакций (знак «+» означает, что реакция прямая, знак «-» - обратная).

Скорость протекания ферментативной реакции определяет скорость прироста биомассы микробиальных клеток, а значит, и скорость процесса биологической очистки воды. Из концепции лимитирующего фактора («узкого места») метаболизма известно, что выносливость организмов определяется наиболее слабым элементом его экологических потребностей. Эта зависимость впервые была показана Ю. Либихом в 1840 г. [4, 5] и получила название «принципа минимума Либиха». Применительно к биологической очистке воды можно сказать, что скорость деструкции субстрата лимитируется наиболее медленной стадией ферментативной реакции, в которой принимает участие данный субстрат, проникая в клетку. Есть основания предполагать [6], что для биологической очистки в биосорбционном аппарате воды лимитирующим

фактором является первая ферментативная реакция, происходящая между молекулой микроорганизма и субстрата, например, перенос субстрата через мембрану клетки микроорганизма.

Для получения математической модели процесса очистки в биосорбере примем следующие положения:

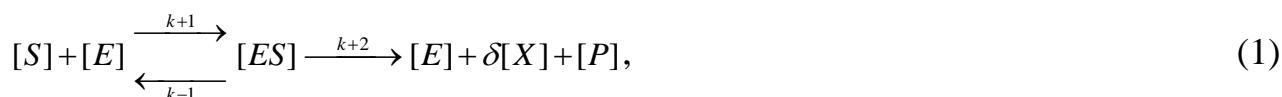
1. Во время обработки воды загрузка биосорбера начинает адсорбировать органические вещества, некоторые из которых могут служить субстратом для развития микроорганизмов.

2. Поскольку клетки микроорганизмов, принимающих участие в очистке воды, малы, процессом диффузии субстрата внутрь клетки можно пренебречь. Следовательно, концентрации субстрата внутри микробической клетки и в окружающей среде можно принять одинаковыми,

3. Молекулярный вес всех биополимеров клетки одинаков,

4. Относительное содержание каждого биополимера в микробической клетке остается постоянным.

Процесс прироста биомассы в результате протекания ферментативной реакции описывается следующим образом:



где $[S]$, $[E]$, $[ES]$, $[X]$ - концентрации фермента E, субстрата S, фермент-субстратного комплекса ES и биополимеров X соответственно. Причем мольная концентрация субстрата и биополимеров определяется следующим образом:

$$[S] = \frac{S}{M_S}, \quad [X] = \frac{X}{M_X},$$

где M_S, M_X - молекулярный вес субстрата и биополимеров соответственно.

Коэффициент δ в уравнении (1) представляет собой стехиометрический коэффициент: $\delta = Y \frac{M_S}{M_E}$, где Y - экономический коэффициент.

Поскольку относительное содержание каждого биополимера в клетке остается постоянным, то:

$$[E] + [ES] = e[X], \quad (2)$$

где e - доля фермента в общей биомассе клетки.

В соответствии с законом действующих масс для уравнения ферментативной реакции (2) имеем следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d[ES]}{dt} = k_{+1} \times [S] \times [E] - k_{-1} \times [ES] - k_{+2} [ES] \\ \frac{d[S]}{dt} = -k_{+1} \times [S] \times [E] + k_{-1} \times [ES] \\ \frac{d[X]}{dt} = k_{+2} \times \delta \times [ES] \end{cases} . \quad (3)$$

Подставив (2) в (3), получим:

$$\begin{cases} \frac{d[ES]}{dt} = k_{+1} \times [S] \times (e[X] - [ES]) - k_{-1} \times [ES] - k_{+2} [ES] \\ \frac{d[S]}{dt} = -k_{+1} \times [S] \times (e[X] - [ES]) + k_{-1} \times [ES] \\ \frac{d[X]}{dt} = k_{+2} \times \delta \times [ES] \end{cases} . \quad (4)$$

Положим $\frac{[ES]}{e \times [X]} = \lambda$, $\frac{[S]}{S_0} M_S = l$, $\frac{e \times k_{+1} \times X_0}{M_X} t = \tau$. В этом случае (4) примет вид:

$$\begin{cases} \frac{e M_S}{M_X} \times \frac{d\lambda}{d\tau} = \frac{S_0}{X_0} \times l \times (1 - \lambda) - \frac{k_{-1}}{k_{+1}} \times \frac{M_S}{X_0} \times \lambda - \frac{k_{+2} \times M_S}{k_{+1} \times X_0} \times \lambda \\ \frac{dl}{d\tau} = -l \times (1 - \lambda) + \frac{k_{-1}}{k_{+1}} \times \frac{M_S}{S_0} \times l \\ \frac{dx}{d\tau} = Y \times \frac{k_{+2}}{k_{+1}} \times \frac{M_S}{X_0} \times l \end{cases} . \quad (5)$$

Переменная λ в системе уравнений (5) является быстрой относительно других переменных системы, а концентрация фермент-субстратного комплекса ES во время протекания ферментативной реакции быстро изменяется и принимает некоторое постоянное значение, в то время как концентрации субстрата S и биополимеров X не успевают значительно измениться. Тогда по теореме Тихонова правую часть первого уравнения системы (5) можно приравнять к нулю [6, 7], при этом получим вырожденную систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = \frac{S_0}{X_0} \times l \times (1 - \lambda) - \frac{k_{-1}}{k_{+1}} \times \frac{M_s}{X_0} \times \lambda - \frac{k_{+2} \times M_s}{k_{+1} \times X_0} \times \lambda \\ \frac{dl}{d\tau} = -x \times l \times (1 - \lambda) + \frac{k_{-1}}{k_{+1}} \times \frac{M_s}{S_0} \times x \times l \\ \frac{dx}{d\tau} = Y \times \frac{k_{+2}}{k_{+1}} \times \frac{M_s}{X_0} \times x \times l \end{array} \right. \quad (6)$$

Переходя от безразмерных величин λ, l, x, τ к весовым концентрациям субстрата S, фермента E и фермент-субстратного комплекса ES, получим:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dt} = \frac{e \times Y \times \frac{M_s}{M_x} \times k_{+2} \times S \times X}{\frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}} \times M_s + S} \\ \frac{dS}{dt} = -\frac{\frac{M_s}{M_x} \times e \times k_{+2} \times S \times X}{\frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}} \times M_s + S} \end{array} \right. \quad (7)$$

Приняв в системе уравнений (7), что $\frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}} \times M_s = K_s$ и $e \times Y \times \frac{M_s}{M_x} \times k_{+2} = \mu_m$,

$$\text{получим } \left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dt} = \frac{\mu_m \times S \times X}{K_s + S} \\ \frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_m / Y \times S \times X}{K_s + S} \end{array} \right. \quad (8)$$

где μ_m - максимальная скорость роста биомассы, т.е. микроорганизмов.

Система уравнений (8), по сути, описывает модель Моно, которая наиболее часто применяется для описания динамики микробиологических культур [6]. Инженерная интерпретация первого уравнения системы (8) допускает переход к некоторой обобщенной модели для определения удельной скорости биологической очистки:

$$v = \frac{L_0 - L_e}{X \times T} = p(L_e) = \frac{p_m \times L_e}{K_L + L_e},$$

где L_0 - обобщенная характеристика загрязнения воды на входе, L_e - обобщенная характеристика загрязнения воды на выходе, X - средняя концентрация микроорганизмов, T - продолжительность обработки воды в

реакторе, p_m - максимальная удельная скорость очистки, K_L - положительная константа.

Как показали результаты обработки экспериментальных данных скорость окисления адекватно описывается более общим соотношением

$$v = \frac{L_0 - L_e}{X \times T} = p(L_e) = \frac{p_m \times L_e^n}{K_L^{n-p} \times L_0^p + L_e^n}.$$

Значения коэффициентов n , p_m , K_L зависят от типа очищаемой воды. Для многокомпонентных загрязнителей хорошим приближением является $p = n - 1$.

В этом случае имеем:

$$v = \frac{L_0 - L_e}{X \times T} = p(L_e) = \frac{p_m \times L_e^n}{K_L \times L_0^{n-1} + L_e^n}. \quad (9)$$

Для трудноокисляемых многокомпонентных загрязнителей, обуславливающих цветность воды, удельная скорость биологической очистки неплохо описывается соотношением (9) при $n = 2$:

$$v = \frac{L_0 - L_e}{X \times T} = p(L_e) = \frac{p_m \times L_e^2}{K_L \times L_0 + L_e^2}. \quad (10)$$

Для математического описания процессов, протекающих в многосекционном медленном фильтре или биосорбционном реакторе колонного типа, органическую нагрузку будем выражать в $\left[\frac{L_0}{X \times T} \right] = \frac{^0 \text{ПКШ} \times \text{л}}{\text{г} \times \text{сут}}$.

Здесь $[X] = \frac{\text{г}}{\text{л}}$ - коэффициент нагрузки на единицу массы загрузки медленного фильтра или биосорбера.

По экспериментальным данным может быть построена зависимость $p = p(L_e)$ при фиксировании L_0 как параметра. Методами идентификации математических моделей определяются коэффициенты в модельном уравнении

$$p(L_e) = \frac{p_m \times L_e^n}{K_L^{n-p} \times L_0^p + L_e^n}.$$

Графическая зависимость $p = p(L_e)$ для секционного медленного фильтра (скорость фильтрования 0.1-0.2 м/час), обрабатывающего высокоцветные воды

реки Шуя (республика Карелия) при $L_0 = 140$ ($^{\circ}$ ПКШ) и температуре 15 градусов Цельсия, представлена на рис. 3.

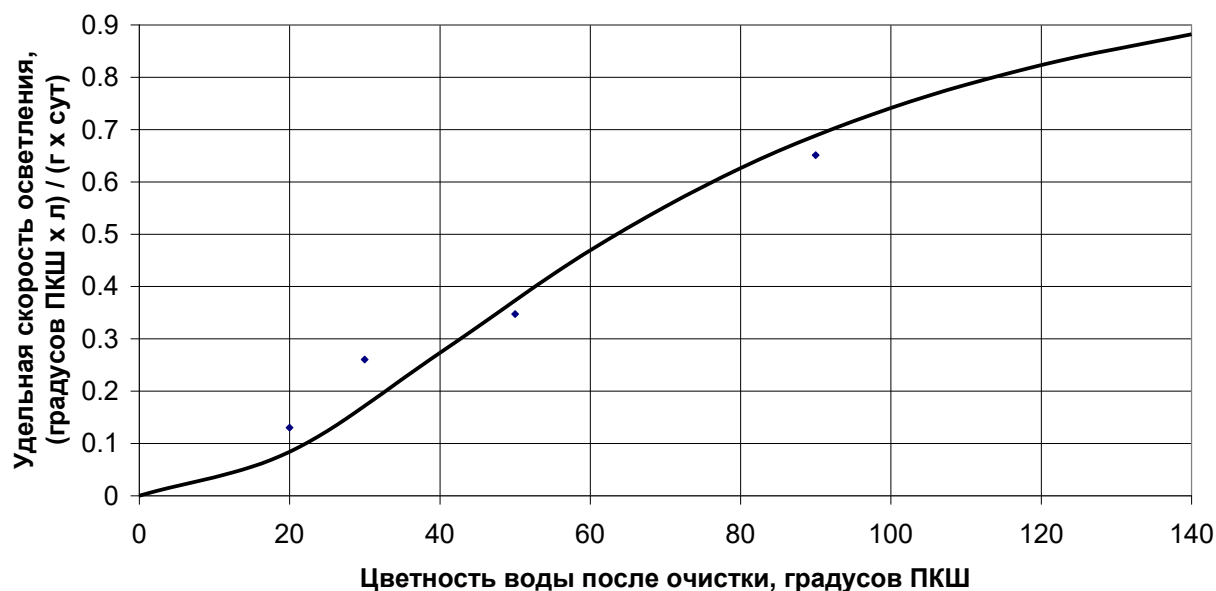


Рисунок 3

Максимальная скорость обесцвечивания воды в секционном медленном фильтре составила $p_m = 1.1 \left(\frac{^{\circ}\text{ПКШ} \times \text{л}}{\text{г} \times \text{сут}} \right)$. Методом Гаусса определено значение коэффициента $K_L = 34.6$ ($^{\circ}$ ПКШ) для уравнения (10).

Максимальная скорость процесса обесцвечивания p_m при медленном фильтровании, как показали лабораторные исследования, является функцией температуры (рис. 4). Для описания температурного эффекта рядом автором [3, 6] предлагается использовать уравнение Аррениуса, из которого следует:

$$p_m = p_{0m} \times k^{t-t_0},$$

где k - температурная поправка, p_{0m} - скорость процесса при некоторой фиксированной температуре t_0 .

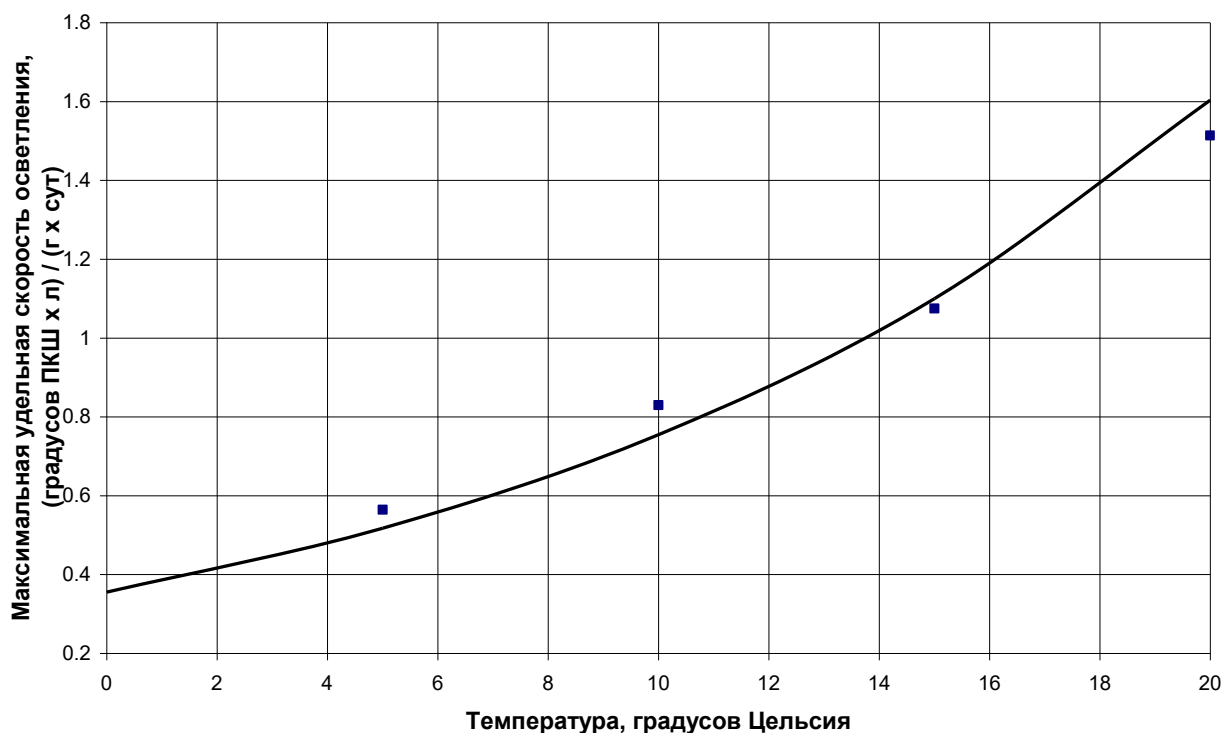


Рисунок 4

Методом наименьших квадратов для условий эксперимента (медленное фильтрование) нами установлено, что $k = 1.035$.

Технологический расчет устройств для биологического обесцвечивания воды может быть построен на зависимости для определения требуемого количества загрузки на базе экспериментально определенной скорости обесцвечивания [3]. Масса загрузки M может быть определена по формуле

$$M = \frac{(L_0 - L_e) \times Q}{p(L_e)},$$

где Q - производительность установки.

Располагая информацией о допустимой скорости потока в установке, можно определить конструктивные параметры устройства (диаметр сечения секции, количество секций и т.д.).

Информация о параметрах K_L и p_m в уравнении (13) для определения удельной скорости обесцвечивания в условиях медленного фильтрования и биосорбции приведена в таблице 1.

Таблица 1

Значения параметров K_L и p_m

Исходная вода	Начальная цветность, °ПКШ	Тип устройства и условия	Параметры уравнения (2)
р. Шуя, цветность обусловлена гуминовыми кислотами	140	Многосекционный медленный фильтр с песчаной загрузкой, активная высота загрузки секции – 5 см, температура воды – 15°C	$p_m = 1.1 \left(\frac{{}^0 \text{ПКШ} \times l}{z \times \text{сут}} \right),$ $K_L = 34.6({}^0 \text{ПКШ})$
р. Шуя, цветность обусловлена гуминовыми кислотами	140	Биосорбер, уголь марки АГ-5, температура воды – 15°C	$p_m = 11.0 \left(\frac{{}^0 \text{ПКШ} \times l}{z \times \text{сут}} \right),$ $K_L = 12({}^0 \text{ПКШ})$

Выводы:

Экспериментальные исследования, проведенные в лабораторных условиях, продемонстрировали высокий потенциал биологических методов очистки высокоцветных природных вод, содержащих трудноокисляемые органические вещества.

Механизм сорбции растворенных органических загрязнений, обуславливающих цветность воды, на поверхности биопленки с последующим их окислением может быть реализован в условиях медленного фильтрования через песчаную загрузку. Биосорбер колонного типа с загрузкой активированным углем позволяет значительно интенсифицировать процесс за счет увеличения общего объема биопленки и скорости ее образования.

Процесс обесцвечивания природных вод неплохо описывается обобщенными нелинейными моделями биологической очистки. Удельная скорость окисления в условиях медленного фильтрования и очистке в биосорбере колонного типа значительно зависит от температуры среды и в интервале температур температур 0 – 20 °С удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса.

Список использованной литературы:

1. Литвиненко, А. В. и др. Водные ресурсы Карелии как эколого-экономический фактор / А. В. Литвиненко, П. А. Лозовик, В. А. Карпечко // Изучение водных объектов и природно-территориальных комплексов Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. – С. 29 – 36.
2. Колесников В. П. Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях / В. П. Колесников, Е. В. Вильсон. – Ростов на Дону: Изд-во Юг, 2005. – 212 с.
3. Пушников, М. Ю. Очистка природных вод биосорбционным методом : автореф. дис. ... канд. техн. наук : защищена 06.12.2000 : утв. 2000 / М. Ю. Пушников. – М., 2000. – 24 с.
4. Одум Ю. Экология: В 2-х т. Т. 1 / Ю. Одум. – М.: Мир, 1986. – 328 с.
5. Фурсова П. В., Левич А. П. Математическое моделирование в экологии сообществ. Обзор литературы / П. В. Фурсова, А. П. Левич // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов (обзорная информация ВИНТИ), 2002, №9. – 98 с.
6. Вавилин, В. А. Нелинейные модели биологической очистки и процессов самоочищения в реках / В. А. Вавилин. – М.: Наука, 1983. – 160 с.
7. Ризниченко Г. Ю. Лекции по математическим моделям в биологии. Часть I / Г. Ю. Ризниченко. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2002. – 232 с.