



АНАЛИЗ МЕТОДИК РАСЧЕТА ПРОЦЕССА НИТРИ-ДЕНИТРИФИКАЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МИРОВОЙ ПРАКТИКЕ, И ИХ РАЗВИТИЯ (ЧАСТЬ 2-Я)



Эпов А.Н.¹
гл. техн. специалист

Данилович Д.А.²
канд. техн. наук,
руководитель

Канунникова М.А.¹
канд. техн. наук,
руководитель

¹ – ООО «Домкострой»

² – Центр технической политики и модернизации в ЖКХ, Ассоциация «ЖКХ и городская среда»

Данная статья является продолжением статьи [1], посвященной анализу методик расчета процесса нитри-денитрификации, применяемых в мировой практике, и их развитию. Напомним читателям, что обе эти статьи печатаются в порядке полемики по поводу основ методики расчета НИИ ВОДГЕО [2], которая началась с публикации нами статьи «Сравнительный анализ методик расчета сооружений биологической очистки сточных вод с удалением азота» [3], в которой был сделан вывод, что рассмотренная методика не должна применяться в качестве основной и тем более арбитражной при расчетах нитри-денитрификации.

Ключевые слова: нитрификация, денитрификация, аммонийный азот, методика расчета, скорость процесса, ферментативная кинетика, уравнение Моно, аэробный возраст ила, ATV-DVWK-A 131E.

1-я часть статьи опубликована в №3, 2018 г.

В №10 за 2017 год в журнале «Водоснабжение и санитарная техника» была опубликована ответная статья одного из двух авторов критикованной нами методики [4], д-ра техн. наук

В.Н. Швецова, в которой было выражено полное несогласие со всеми позициями нашей критики. Авторы решили не продолжать ответную полемику в виде анализа высказываний оппонента, а сосредоточиться на более глубоком информировании читателей в области современных

методов расчета сооружений биологической очистки сточных вод, как подтверждению занимаемой нами позиции в защиту давно общепризнанных методик. В ранее опубликованной части статьи мы выполнили анализ методик, представленных в руководстве Агентства по охране окружающей среды США по удалению азота (1993 г.), а также в 5 американских и немецких учебниках, написанных ведущими мировыми авторитетами в области биологической очистки – М. Хенце, М. ван Лусдрехт, Дж. Екама и др.

Наиболее современной из методик расчета вручную (пояснение, что и почему относится этому классу методик, было дано в [1]) является ATV-DVWK-A 131E Dimensioning of Single Stage activated Sludge Plants (авторы работали с авторизованным англоязычным текстом методики), название которой можно перевести как «Расчет сооружений одноступенчатой биологической очистки с активным илом». Этот документ, последняя переработка которого была выполнена в 2000 г., представляет собой комплексное пособие по расчету всех элементов биологической очистки с удалением как органических загрязнений, так и азота и фосфора, в том числе и всех параметров аэротенков. Анализ ATV будет произведен как по английскому тексту самой методики, так и на основании первого русскоязычного издания «Справочника по городским сточным водам» [5]. Эта книга является одним из основных справочных пособий по очистке стоков в Германии и Европе, была впервые издана в Германии в 1906 году и с тех пор переиздавалась 28 раз с исправлениями и дополнениями (на русский язык было переведено 27-е издание).

ATV-DVWK-A 131E является одним из многих десятков аналогичных пособий, разработанных Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (Немецкая водная ассоциация, DWA).

Для разработки данного пособия в Германии была создана рабочая группа из нескольких десятков ведущих специалистов, а также организован и профинансирован межвузовский обмен между всеми немецкоязычными вузами, работающими по этой тематике. Задача данной статьи – ознакомить читателя с закономерностями и положениями, лежащими в основе этой методики.

Специалисты рабочей группы при разработке алгоритма расчета аэротенков основывались на принципах и уравнениях ферментативной кинетики, проанализированных в [1]. Также, как научные группы, разрабатывавшие эти методики, они исходили из разделяемого ими положения, что основным параметром для расчета сооружений нитрификации является аэробный возраст ила. При этом нитрификация является лимитирующим процессом в очистке городских и близких к ним по составу стоков. В результате в современном варианте методики возраст ила определяется по уравнению:

$$T_{ss\ aerob\ dim} = SF \cdot 3,4 \cdot 1,003^{(15-T)}, \quad (1)$$

где:

$T_{ss\ aerob\ dim}$ – аэробный возраст ила;

SF – сейфти фактор (коэффициент безопасности, или надежности, учитывающий неравномерность нагрузки);

3,4 – минимальный возраст ила, суток;

T – температура в °C.

Таким образом, в методике также реализована концепция расчета нитрификации через минимальный возраст ила, коэффициент надежности и температурную зависимость, впервые предложенная в методике EPA, и описанная нами в предыдущей статье [1]. При этом pH и концентрация растворенного кислорода должны быть обеспечены на оптимальном уровне (этим аспектам посвящены отдельные разделы методики).

По сравнению с формулой (14), описанной в [1]), внесены нижеописанные отличия.

Величина минимального возраста ила принята 3,4 суток. Немецкие специалисты пришли к выводу, что при величине минимального возраста ила 2,13 суток (соответствует максимальной скорости роста нитрификаторов 0,47 сут⁻¹) нитрификаторы способны расти, но не способны надежно накапливаться в биоценозе, поэтому ими был добавлен дополнительный коэффициент 1,6, обеспечивающий надежное накопление нитрификаторов в условиях стационарной нагрузки.

Величина коэффициента SF , учитывающего влияние колебаний нагрузки и неидеальность условий, установлена в зависимости от производительности установки с учетом того, что неравномерность как массовой, так и гидравлической нагрузки обратно пропорциональны расходу



сточных вод. Более качественное поддержание условий процесса очистки, в том числе с применением автоматики так же достигается на крупных станциях.

Заданная величина концентрации аммонийного азота для Германии составляет 1 мг/л, что не требует коррекции принятого возраста ила по концентрации аммонийного азота в очищенной воде. Данное условие применения ATV131 неоднократно подвергалось критике в части применимости в российских условиях, т.к. не совпадает с пресловутым рыбохозяйственным ПДК по аммонийному азоту, равному 0,4 мг/л. Однако, с 2019 г. планируется переход к технологическому нормированию сбросов сточных вод поселений на основе информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям ИТС10-2015 [6]. В соответствии с изменениями в законодательстве, внесенными 225-ФЗ от 29 июля 2017 г., для объектов централизованных систем водоотведения поселений (ЦСВП), отнесенных к категории I в соответствии с законом № 219-ФЗ от 21.07.2014 (а это очистные сооружения с притоком свыше 20 тыс. м³/сутки) – в обязательном порядке, а также для остальных очистных сооружений поселений – на добровольной основе будет выдаваться комплексное экологическое разрешение (КЭР). В части сбросов сточных вод оно определит технологические нормативы на основе технологических показателей (ТП) НДТ, установленных Правительством РФ на основе ИТС10-2015. ТП устанавливаются с учетом мощности ОС ЦСВП, а также категорий водных объектов или их частей, в которые осуществляется сброс сточных вод.

Значение технологического показателя по аммонийному азоту в ИТС10-2015 установлено как раз на уровне не ниже 1 мг/л, с учетом зарубежной практики. Однако, для адаптации ATV131 к требованиям ИТС10-2015 еще потребуются учет достижения условий для достижения требуемых значений по азоту нитритов (до 0,1 мг/л).

Расчет объема, необходимого для денитрификации, проводится не исходя из скорости удаления азота нитратов (в [1] детально показана некорректность такого подхода), а по одному из двух вариантов:

- для симультанного и периодического процессов – исходя из соотношения потребления кислорода в аэробной и аноксидной зонах;

- для процессов предвключенной денитрификации (типа модифицированного процесса Лудзака-Эттингера [6] и близких к ним), в которых для денитрификации наиболее полно используется легкоокисляемая органика и ее доля значительна по отношению к общему количеству используемого субстрата, используются эмпирические значения, представленные в таблице 3 методики.

Первый подход является расчетным и основан на следующем кинетико-массовом балансе: пусть в аэротенке объемом V при наличии только аэробной зоны потребляется X мг/л кислорода, включая самоокисление ила. При этом при заданной эффективности денитрификации восстанавливается N мг/л азота и «возвращается» – тратится на окисление органических веществ Y мг/л кислорода. Тогда, чтобы вернуть (истратить на окисление) Y мг кислорода, необходимо дополнительно добавить аноксидную зону в соотношении, пропорциональном Y/X , оставив ранее рассчитанный объем аэробной зоны для сохранения аэробного возраста. Однако, необходимо учесть, что скорость окисления органических веществ в процессе восстановления азота (V) до элементарного газообразного азота ниже и составляет 0,75 от скорости окисления кислородом (азот нитратов менее энергетически выгодный акцептор электронов, чем свободный кислород).

Исходя из рассмотренного баланса и соотношений следует, что:

$$\frac{S_{NO_3,D}}{C_{BOD,IAT}} = \frac{0,75 \cdot OU_{C,BOD} \cdot V_D}{2,9 \cdot V_{AT}}, \quad (2)$$

где:

$S_{NO_3,D}$ – денитрифицируемый азот, концентрация которого рассчитывается по балансу масс азота, необходимому для достижения заданной концентрации азота нитратов в очищенной воде, с учетом потребления азота на прирост ила и остаточное содержание других форм азота;

$C_{BOD,IAT}$ – концентрация БПК₅, поступающей в аэротенк;

$OU_{C,BOD}$ – коэффициент к БПК₅, определяющий потребность в кислороде в зависимости от возраста ила и температуры (учитывающий отличие распределения органических веществ между двумя частями – окисляемой и

используемой в процессах формирования новых клеток в практических условиях и в условиях теста по определению БПК₅);

V_D – объем денитрификатора;

V_{AT} – объем аэротенка (точнее, его аэрируемой части).

Из данной формулы легко выводится расчетная формула ATV131:

$$\frac{V_D}{V_{AT}} = \frac{S_{NO_3,D} \cdot 2,9}{0,75 \cdot C_{BOD,IAT} \cdot OU_{C,BOD}}, \quad (3)$$

где:

$S_{NO_3,D} \cdot 2,9$ – количество кислорода, «возвращаемое» при денитрификации;

$C_{BOD,IAT} \cdot OU_{C,BOD}$ – общее количество фактически потребляемого кислорода, включая самоокисление ила (с поправкой на возраст ила и температуру).

Таким образом, по данному варианту методики ATV расчет объема денитрификатора производится без уточнения используемого органического субстрата. При этом немецкие специалисты не отрицают, что при высоких соотношениях БПК к денитрифицируемому азоту, скорости денитрификации повышаются за счет использования в основном легкоокисляемой органики и необходимый объем денитрификатора меньше рассчитанного по формуле. Для этих случаев предпочтительно использовать табличные значения (табл. 3 данной методики), полученные по экспериментальным данным. Разница в объемах денитрификатора, получаемая по формуле и таблице, подробно анализируется в [7]. Показано, что влияние легкоокисляемой органики существенно, если $\frac{S_{NO_3,D}}{БПК_5}$ менее 0,15.

Учитывая, что в РФ в основном преобладает ситуация с недостатком легкоокисляемых, и не только, органических веществ для получения необходимой эффективности денитрификации, а соотношение $\frac{S_{NO_3,D}}{БПК_5}$ чаще всего существенно более 0,15, расчет по формуле (3) дает наиболее точные результаты и рекомендуется авторами статьи для использования в наших условиях.

Расчёту прироста ила, который является важнейшей величиной в системах расчёта с использованием возраста ила, в данной методике уделено максимальное внимание.

Во-первых, в общем приросте по ATV131E учитываются две составляющие: прирост собственно биомассы ила в результате удаления соединений углерода $SP_{d,C}$ и прирост за счет удаления фосфора $SP_{d,P}$ как в результате осаждения, так и биологическим путем. Под биологическим удалением понимается не потребление фосфора на прирост, отдельно учитывается при расчете количества фосфора, подлежащего удалению, а фосфор, удаляемый в результате жизнедеятельности фосфораккумулирующих организмов (ФАО).

Для определения $SP_{d,P}$ рекомендуется принимать, что при биологическом удалении фосфора на 1 мг удалённого фосфора образуется 3 мг взвешенных веществ, при удалении фосфора с использованием железа и алюминия – соответственно, 2,5 мг и 4 мг на мг дозированного металла.

Для определения $SP_{d,C}$ используется следующая формула:

$$SP_{d,C} = B_{d,BOD} \cdot (0,75 + 0,6 \cdot \frac{X_{SS,IAT}}{C_{BOD,IAT}} - \frac{(1-0,2) \cdot 0,17 \cdot 0,75 \cdot t_{SS} \cdot F_T}{1 + 0,17 \cdot t_{SS} \cdot F_T}), \quad (4)$$

где:

t_{SS} – общий возраст ила;

$B_{d,BOD}$ – суточная нагрузка по БПК (кг/сутки);

$X_{SS,IAT}$ – концентрация взвешенных веществ в поступающей в аэротенк воде;

$C_{BOD,IAT}$ – концентрация БПК₅ в поступающей на аэротенк воде;

F_T – температурный фактор окисления, $F_T = 1,072^{(T-15)}$.

Этот подход учитывает разницу в приросте ила за счет взвешенных веществ и БПК. Однако на практике сложно полностью разделить эти величины – часть показателя БПК₅ формируется за счет окисления взвешенных веществ. Поэтому в формуле используется соотношение взвешенных веществ и БПК₅. Формула также учитывает процессы гидролиза взвешенных веществ и самоокисления ила, используя параметр возраста ила и поправку на температуру, изменяющую скорость этих процессов. С учетом этого, на наш взгляд, в методике ATV используется один из наиболее точных подходов для расчета прироста ила.

Таким образом, методика ATV разработана с использованием лучших мировых стандартов, и поэтому рекомендуется нами как основа для разработки отечественной методики расчёта аэротенков с удалением биогенных элементов.



После анализа основных мировых методик «ручного» расчета сооружений нитри-дени-трификации целесообразно еще раз вернуться к методике, предложенной НИИ ВОДГЕО. Каковы ее отличия от подходов, общепринятых в мировой практике?

По утверждениям одного из ее авторов [3] следует, что она учитывает влияние всех основных условий среды (концентрация растворенного кислорода, *pH*, щелочность, температура), равновесные концентрации различных функциональных групп биомассы (гетеротрофы, нитрификаторы и др.), формирующиеся в активном иле, а также виды и свойства загрязнений сточных вод, используемых бактериями как субстраты для роста (включая фазовое состояние органических загрязнений и процессы их гидролиза), на основе экспериментальных данных или статистической обработки данных действующих объектов, а не на неких абстрактных расчетах для чистых культур микроорганизмов. В результате все параметры соответствующих уравнений ферментативных реакций вычисляются статистически.

В результате такие параметры, как доля микроорганизмов нитрификаторов, гидролиз взвешенных веществ, влияние возраста ила на прирост и т.д. описываются не формулами, а учитываются в коэффициентах частных применений уравнения Моно, которые определяются в основном на основании статистического анализа данных работы существующего объекта [8].

Рассмотрим, что можно получить на действующих сооружениях с помощью такого подхода. Например, для корректного получения зависимости скорости нитрификации от концентрации аммонийного азота и тем более для получения оснований для вывода о наличии ингибирования данной реакции субстратом в эксперименте должна меняться только концентрация азота, а все остальные факторы – концентрация кислорода, *pH*, температура, концентрация биоокисляемых органических веществ и нагрузка на ил (отмечено, что скорость нитрификации может падать вследствие конкуренции за кислород внутри хлопка ила [9]), поступление со стоком биоокисляемых и не биоокисляемых веществ, оказывающих токсическое влияние на процесс нитрификации, должно быть одинаковым. Подобная работа сложна даже на лабораторной

установке и невозможна даже в условиях специального производственного эксперимента (а их авторы методики НИИ ВОДГЕО не использовали). И уж совсем необоснованно напрямую получать эти данные путем анализа данных обычной эксплуатации существующих сооружений, в том числе нескольких.

Другим вариантом использования данных работы существующих сооружений для обоснования кинетических констант мог бы являться многофакторный анализ, например, с применением векторной регрессии как это описано в [10] для определения констант модели по результатам лабораторных экспериментов (т.е. такой подход потребовался для обработки результатов специально спланированных для получения кинетических коэффициентов).

На наш взгляд, именно «особенности» примененного статистического анализа привели к существенному отличию в описании реакций предлагаемого специалистами ВОДГЕО от полученного в других, в том числе представленных здесь источниках.

Во всех случаях для применения методики следует четко изложить принципы статистического анализа, которые необходимо использовать для определения коэффициентов. Их применение потребует предварительного обучения проектировщиков использованию математических методов многофакторного анализа.

Так же необходимо обосновать по каким критериям следует выбирать объекты-аналоги, чтобы использовать для них имеющуюся в НИИ ВОДГЕО базу ферментативных коэффициентов (пока полностью не представлена). Без понятных и четко описанных в методике признаков для объектов-аналогов использование «усредненных параметров» даст тот же результат, как известное из анекдота «определение средней температуры по больнице».

Кроме того, наш оппонент отрицает использование величины БПК₅ и фракционированного ХПК (которая, по его мнению, «во всех случаях на практике оказывается неадекватной реальности и корректируется (вернее, элементарно подгоняется задним числом) под существующий объект в процессе так называемой «калибровки»). Их предлагается заменить

на почти теоретическую величину $BPK_{полн}$, не используемую для расчёта и контроля сооружений в мировой практике и встречающаяся как расчетная величина только в старых отечественных СНиП, написанных более 30 лет назад.

Также отрицается возможность использования в моделях фракционирования биомассы по компонентам: «попытки дефрагментации активного ила на составляющие группы по видовому составу с последующим «теоретическим» синтезом для технологического расчета, на наш взгляд, непродуктивны. Дело в том, что параметры, полученные на чистой монокультуре, всегда будут существенно отличаться от параметров, когда эта культура находится в составе сложного многокомпонентного биоценоза в условиях конкуренции за субстрат, кислород, наличия разнообразных метаболитов и т. д. Поэтому попытки точного расчета или прогноза количества клеток микроорганизмов на основе их параметров, закладываемых априори для чистых культур, бесперспективны» [3]. Таким образом, нашим оппонентом решительно отвергается вся работа нескольких десятилетий десятков ведущих мировых специалистов под эгидой Всемирной водной Ассоциации (IWA) по разработке моделей активного ила, ставшие основой для программных продуктов, при помощи которых запроектированы сотни, если не тысячи эффективно работающих сооружений в мире.

Таким образом, подход, используемый специалистами ВОДГЕО, коренным образом отличается от основных направлений развития

расчетов биологических процессов, включающих удаление биогенных элементов в мировой практике.

На наш взгляд, различные подходы в науке имеют право на существование, однако в РФ лишь несколько десятков сооружений используют процессы удаления азота [11], причем значительное их число рассчитано с применением тех «сомнительных» с точки зрения ВОДГЕО методик или с применением математического моделирования. Разрабатывать отечественную методику расчёта, конечно, важно, однако мы уверены, что для этого необходимо максимально использовать мировой опыт расчёта данных процессов, с использованием которого построено во много сотен раз больше сооружений, чем в нашей стране, а не отрицать его.

Сама методика НИИ ВОДГЕО, в которой многие процессы и явления описываются не уравнениями, а статистически учитываются в коэффициентах, на наш взгляд, не является примером использования ферментативной кинетики, а скорее использованием уравнений, по форме совпадающих с уравнениями ферментативной кинетики, для эмпирического описания процессов. Результаты расчетов по ней будут совпадать с действительностью только в условиях, близких к использованному для сбора статистического материала, и не будут давать адекватного прогноза при их изменении. В целом, не отрицая возможности применения подходов, используемых в НИИ ВОДГЕО, для исследования процессов, мы категорически возражаем против использования данной методики как «единственно правильной» и уж тем более арбитражной.

Литература:

1. Эпов А.Н., Данилович Д.А., Канунникова М.А. Анализ методик расчета процесса нитри-денитрификации, применяемых в мировой практике и их развития (часть 1-я). Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2018. № 3. С. 22–35.
2. Швецов В.Н., Морозова К.М. Расчет сооружений биологической очистки сточных вод с удалением биогенных элементов. Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 11. С. 42–47.
3. Данилович Д.А., Эпов А.Н. Сравнительный анализ методик расчета сооружений биологической очистки сточных вод с удалением азота. Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2017. № 4. С. 28–40.
4. Швецов В.Н. О критике методики НИИ ВОДГЕО по расчету сооружений биологической очистки сточных вод с удалением биогенных элементов. ВиСТ. 2017. № 10
5. Карл и Клаус Р. Имхофф. Справочник по городским сточным водам. Харьков, — «ООО ЛОГОС-92 Лтд», 1997. — 552 с.
6. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТЦ10-2015. http://www.burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=504&etkstructure_id=1872
7. Эпов А.Н., Канунникова М.А. Сравнение методик расчета сооружений с биологическим удалением азота и фосфора и применение математического моделирования. Вода и экология 1;2 2016.
8. Швецов В.Н., Морозова К.М., Домнин К.В., Архипова Е.Е. Расчет сооружений биологической очистки сточных вод по схеме нитри-денитрификации. Водоснабжение и санитарная техника. 2012. № 7.
9. Технический справочник по обработке воды «Дегремон». Второе издание. «Новый журнал» Санкт-Петербург. 2007. №10.
10. Kartik Chandrana, Barth F. Smetsb. Optimizing experimental design to estimate ammonia and nitrite oxidation biokinetic parameters from batch respirograms. Water Research 39 (2005)
11. Данилович Д.А., Эпов А.Н., Канунникова М.А. Анализ данных работы очистных сооружений российских городов – основа для технологического нормирования. НДТ. 2015. №3-4.