

УДК 628.313:543.34

Г. В. ЯГОВ*

Контроль содержания соединений азота при очистке сточных вод

Биогенные вещества (соединения углерода, азота, фосфора), содержащиеся в сточных водах, при поступлении в поверхностные водоемы наносят значительный ущерб экологической системе любого региона. Поэтому проблема очистки сточных вод от этих соединений, в частности азота, с использованием химических методов контроля этого процесса особенно актуальна.

Соединения азота поступают на очистные сооружения преимущественно в виде аммонийного азота, азота нитратов, азота нитритов и азота, связанного в органических соединениях. В хозяйственно-бытовых сточных водах концентрация общего азота составляет от 50 до 60 мг/дм³ и может изменяться в зависимости от происхождения сточных вод.

Соотношение массовых концентраций различных форм азота не является постоянным и зависит от стадии переработки сточных вод. Изменение состава начинается уже в процессе транспортировки сточных вод на городские очистные сооружения. В частности, органическое соединение карбамид (мочевина), содержащий-

ся в хозяйственно-бытовых сточных водах, в результате взаимодействия с бактериями распадается с образованием аммоний-иона (процесс аммонификации). Соответственно, чем протяженнее канализационная сеть, тем глубже протекает данный процесс. Содержание аммоний-иона на входе в городские очистные сооружения может составлять от 20 до 50 мг/дм³.

Содержание нитрат-ионов на входе в очистные сооружения невелико, большое количество нитратов (до 50 мг/дм³ и выше) образуется за счет преобразования аммонийного азота в процессе нитрификации. В городских сточных водах содержание нитрит-ионов незначительно (в большинстве случаев менее 1 мг/дм³), так как нитрит-ион обычно не образует стабильных азотных связей и появляется на канализационных очистных сооружениях в качестве «промежуточной фазы» при переходе к нитрат-иону.

Под «органическим» понимают азот, входящий в состав органических веществ, таких, как протеины и протеиды, полипептиды (высокомолекуляр-

ные соединения), аминокислоты, амины, амиды, карбамид (низкомолекулярные соединения). В сточные воды органические соединения (в том числе и азотсодержащие) попадают в составе либо хозяйственно-бытовых сточных вод, либо сточных вод предприятий пищевой промышленности. Содержание органического азота в сточных водах не является постоянной величиной. При поступлении сточных вод в канализационную сеть содержание органического азота может достигать 50–70% суммарного количества соединений азота, а в результате процессов аммонификации, протекающих при транспортировании, на входе в очистные сооружения доля органического азота снижается до 10–15%.

Процессы биологической очистки сточных вод. Одним из этапов биологической очистки сточных вод является нитрификация, т. е. преобразование соединений азота определенными видами микроорганизмов, окисляющими азот аммония в нитрит-ион и нитрат-ион. Нитрифицирующие бактерии весьма восприимчивы к внешним условиям, отличаются не-

* Ягов Геннадий Васильевич, кандидат физико-математических наук, главный специалист, ООО «ИнформАналитика» 194223, Санкт-Петербург, а/я 4 (ул. Курчатова, 10), тел./факс: (812) 552-98-31, e-mail: yagov@yandex.ru

значительным приростом и легко вытесняются другими бактериями.

Нитраты, образованные в процессе нитрификации, при попадании в водоем становятся питательной средой для микрофлоры, что может привести к эвтрофикации (гибели) водоема. Поэтому необходимо по возможности полное выведение нитратов из экосистемы. Это реализуется при взаимодействии углеродистых соединений, содержащихся в сырой сточной воде, с нитратсодержащим активным илом или нитратсодержащей водой. Разлагающие углерод бактерии, попадая в анаэробные (бескислородные) условия, начинают использовать кислородную составляющую нитратов и разлагают это соединение – процесс денитрификации. Азотистая составляющая при этом восстанавливается до газообразного соединения и удаляется в атмосферу.

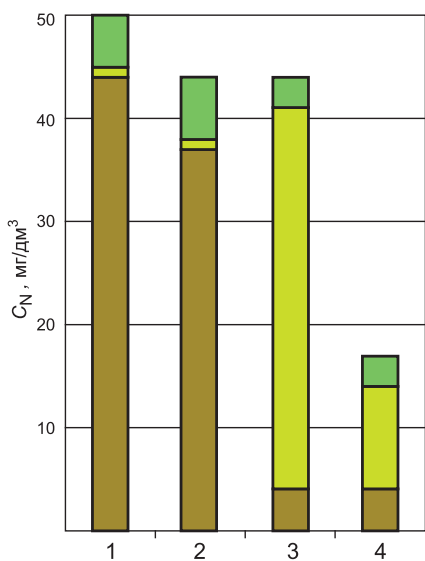


Рис. 1. Преобразование форм азота в сточных водах на биологических очистных сооружениях

1 – после механической очистки; 2 – простая биологическая очистка; 3 – очистка с нитрификацией; 4 – очистка с денитрификацией; ■ аммонийный азот; ■ азот нитратов; ■ органический азот

Возможные соотношения различных форм азота в процессах преобразования, происходящих в канализационной сети и на очистных сооружениях, показаны на рис. 1 (для наглядности отдельные ступени баланса упрощены). При эксплуатации канализационных очистных станций необходимо предотвращать возникновение неконтролируемых процессов, для чего следует знать содержание общего азота и соотношение различных его форм в очищаемой сточной воде.

Методы выполнения аналитических определений. Для определения содержания аммонийного азота, как правило, применяется относительно недорогой, простой и доступный фотометрический метод с использованием реактива Несслера. С аналитической точки зрения метод не отличается селективностью, на результат анализа оказывает влияние состав пробы. В частности, присутствие органических соединений в некоторых случаях может дать вклад до 30–35% измеренной величины, что превышает допустимую погрешность измерения. Более совершенный, но и более затратный метод определения аммоний-иона предполагает использование капиллярного электрофореза. Этот метод обладает высокой селективностью и дает более достоверную информацию о содержании аммонийного азота в пробе.

В качестве метода технологического контроля содержания нитратов часто применяется фотометрическое определение (например, с салицилатом натрия). Для грубого определения обычно используется колориметрический метод с тестовым комплектом. В обоих случаях определению мешает присутствие в анализи-

руемой пробе окрашенных веществ, а также нитрит-иона. Измерение нитрит-иона при технологическом контроле, как правило, не является обязательным, так как содержание его в городских сточных водах незначительно. При необходимости определение массовых концентраций нитрит-иона производят по методике с реактивом Грисса.

Общий азот (неорганический) определяется как сумма соединений азота в форме аммоний-, нитрат- и нитрит-иона. Химические методы определения неорганического азота отсутствуют, значение этого показателя рассчитывается математически как сумма азота аммонийного, азота нитратов и азота нитритов.

При выполнении анализа содержания общего азота по методу Кьельдаля (сумма органически связанного азота и аммонийного азота) требуется длительное кипячение пробы в концентрированной серной кислоте, отгонка аммиака, а также титриметрическое и фотометрическое определение. Весь процесс достаточно длительный (3–4 часа) и трудоемкий. Использование этого показателя ограничено, так как он не дает полной характеристики нагрузки очистных сооружений по азоту (исключаются из рассмотрения азот нитратов и азот нитритов).

Для определения нагрузки на входе в очистные сооружения, а также на экосистему водоема, в который сбрасываются очищенные сточные воды, используется показатель «общий азот» – сумма содержания всех растворимых форм органического и неорганического азота. Общий азот аналитически определяется методом каталитического окисления различных форм азота до окислов.

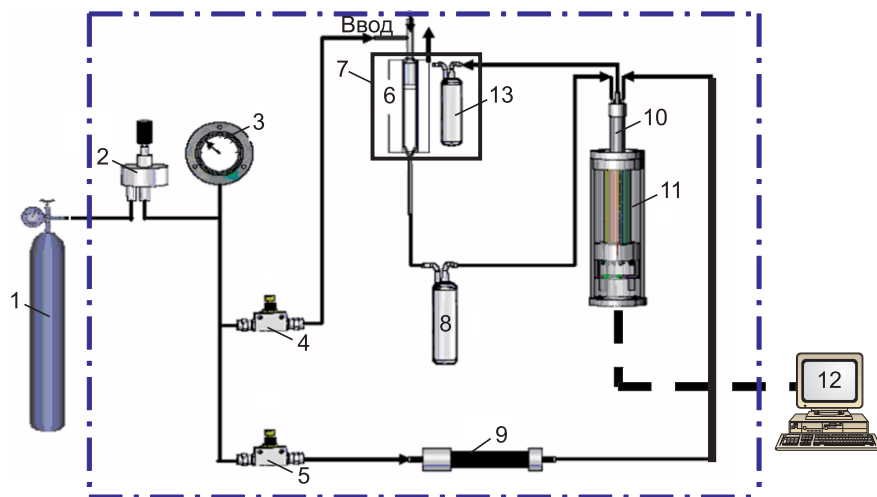


Рис. 2. Схема автоматизированного анализатора общего азота

1 – баллон с воздухом; 2 – регулятор давления; 3 – манометр; 4, 5 – регулятор расхода воздуха; 6 – реакционная трубка с катализатором; 7 – печь; 8 – патрон с осушителем; 9 – озонатор; 10 – реактор; 11 – хемилюминесцентный детектор; 12 – компьютер; 13 – поглотитель озона (скруббер)

Методика измерений изложена в ISO/TR 11905 «Качество воды. Определение содержания азота».

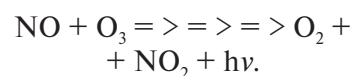
Ввиду разнообразия форм существования органического азота единого аналитического метода определения этого показателя не существует. Он рассчитывается математически как разность между величиной общего азота и неорганического азота. Эта же величина может быть определена как разность между величинами общего азота по Кьельдалю и аммонийно-го азота.

Из рис. 1 видно, что для получения правильного представления о процессах удаления азота из сточных вод недостаточно определения какого-либо одного показателя, необходимо найти несколько независимых величин. Прежде всего следует определить валовое содержание всех форм азота, т. е. показатель «общий азот». Эта величина характеризует нагрузку по азоту на входе в очистные сооружения и нагрузку на окружающую природную среду на выходе из очистных сооружений.

Для контроля процессов нитри- и денитрификации необходимо дополнительно определять содержание аммонийного азота, которое совместно с показателем «общий азот» дает достаточно полное представление о характере протекающих процессов. Привлечение дополнительной информации (например, о содержании азота нитратов) будет не столь информативно.

Современные методы химического анализа. В основу работы автоматизированного анализатора общего азота, позволяющего определять в пробе валовое содержание всех форм азота, положен процесс термического окисления органических и неорганических форм азота на катализаторе и перевод их в форму монооксида азота (NO). На схеме, представленной на рис. 2, этот процесс протекает в реакционной трубке с катализатором. Реакционная трубка помещена в печь, которая обеспечивает нагрев до 800 °С. Продукты окисления соединений азота током воздуха переносятся в

реактор блока детектирования. В реакторе монооксид азота вступает во взаимодействие с озоном, в результате чего образуется молекула диоксида азота в нестабильном возбужденном состоянии. Возбуждение молекулы снимается с испусканием кванта света. Данное явление носит общее название хемилюминесценции, так как свет возникает в результате протекания химической реакции. Процессы, протекающие в хемилюминесцентном реакторе, можно представить схематично:



Световой сигнал регистрируется хемилюминесцентным детектором и после преобразования поступает в компьютер. Компьютерная программа позволяет визуализировать процесс протекания хемилюминесцентной реакции и обрабатывать результаты измерений для расчета массовой концентрации общего азота.

Ввод пробы осуществляется хроматографическим шприцем через септу, перенос пробы и продуктов реакции осуществляется потоком воздуха, поступающим из внешнего баллона. Газораспределительная система прибора рассчитана на независимое регулирование потоков воздуха через реакционную трубку и озонатор. Основные узлы анализатора общего азота и дополнительные внешние устройства показаны на рис. 2. Необходимо отметить рациональное использование патрона с осушительной смесью: материал патрона поглощает пары влаги перед вводом продуктов каталитического окисления соединений азота в хемилюминесцентный реактор, а в скруббере аналогичный патрон помещен

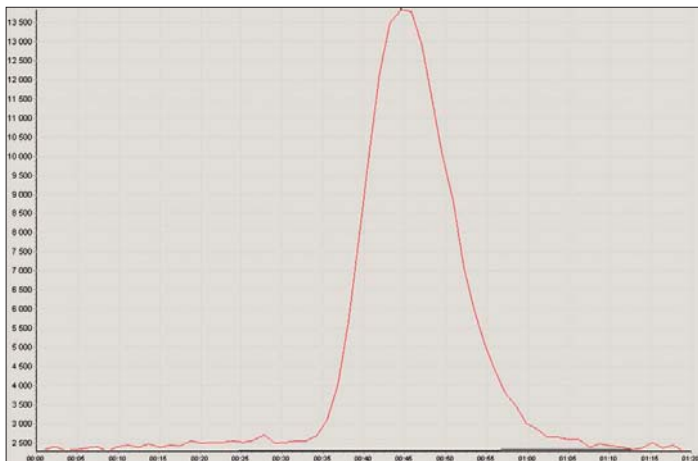


Рис. 3. Кривая хемилюминесценции при анализе общего азота

в печь, где за счет выделяющегося тепла удаляется влага из сорбента. Одновременно в этом патроне происходит разрушение остаточного озона перед выбросом продуктов реакции в атмосферу.

Интенсивность хемилюминесценции, возникающей в результате реакции окислов азота с озоном, изменяется по мере прохождения продуктов разложения пробы через реактор. Зависимость интенсивности люминесценции от времени представляет собой колоколообразную кривую (рис. 3). Площадь под кривой является мерой содержания общего азота в исследуемой пробе воды. Если провести предварительную калибровку прибора, получив соответствующие сигналы от растворов стандартных образцов с заранее известной концентрацией общего азота, то можно определить содержание азота в неизвестной пробе.

Аналитический прибор «ТОПАЗ-N» для измерения массовых концентраций общего азота (в соответствии с ISO/TR 11905-2 «Качество воды. Определение содержания азота») представлен на рис. 4. Это первый отечественный прибор подобного класса, ос-

военный в серийном производстве. Анализатор «ТОПАЗ-N» выполнен в виде одного блока, имеющего в верхней части устройство для ввода пробы. Структурная схема прибора соответствует схеме на рис. 2. Управление процессом измерения и обработка полученной информации осуществляются персональным компьютером при помощи специально разработанной программы «NORMA-N».

Ввод пробы осуществляется вручную при помощи хроматографического шприца. После введения пробы автоматически начинается процесс измерения и регистрации результатов. По

окончании процесса измерения на экране компьютера отображается значение массовой концентрации общего азота. Для серии из нескольких измерений (повторностей) рассчитывается среднее значение и среднеквадратичное отклонение. Результаты архивируются и сохраняются в памяти компьютера.

Для обеспечения работоспособности анализатора «ТОПАЗ-N» необходим баллон со сжатым воздухом, снабженный редуктором. На входе прибора устанавливается давление не менее 200 кПа. Поток воздуха используется в качестве газа-окислителя, а также обеспечивает перенос продуктов каталитического окисления пробы и озона, получаемого в озонаторе по измерительному тракту прибора. Сжатый воздух, используемый в приборе, не должен содержать значительного количества окислов азота или аммиака. Степень чистоты воздуха влияет на нижний предел определения содержания общего азота (как правило, чистота обычного сжатого воздуха бывает достаточной). Диапазон измерений массовой концентрации общего азота при объеме вводимой



Рис. 4. Анализатор общего азота «ТОПАЗ-N»

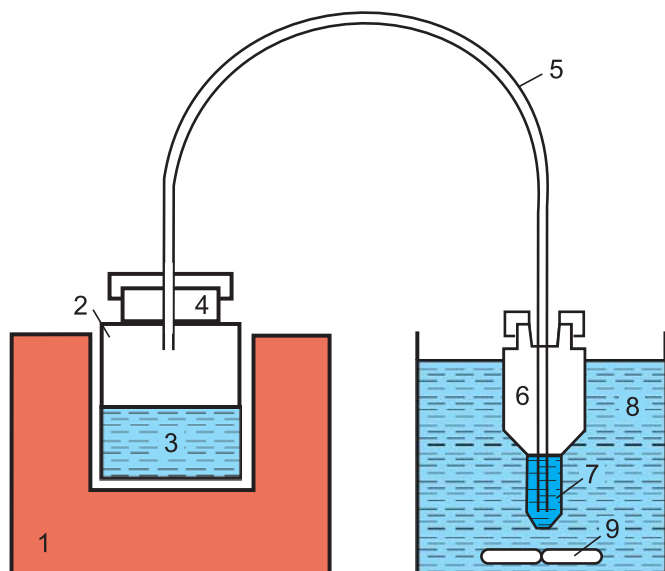


Рис. 5. Лабораторная установка для отгонки аммиака

1 – электропечь; 2 – сосуд для пробы; 3 – проба воды объемом 5 см³; 4 – крышка; 5 – кварцевый капилляр; 6 – приемная емкость (пробирка из полипропилена); 7 – поглотительный раствор (кислота); 8 – сосуд с холодной водой; 9 – магнитная мешалка

пробы от 10 до 100 мкл составляет от 0,2 до 100 мг/дм³ (без разбавления пробы).

Применение автоматизированного анализатора общего азота позволяет получить достоверный результат, свободный от субъективных ошибок при выполнении измерений. Процесс однократного измерения занимает не более 4 минут, что снижает трудозатраты при выполнении анализов и позволяет повысить частоту отбора проб для контроля за технологическим процессом очистки сточных вод.

Метод капиллярного электрофореза получил широкое распространение в российской аналитической практике в связи с освоением производства отечественных анализаторов «Капель» и разработкой соответствующего методического обеспечения. Методика определения аммонийного азота в пробах природных и сточных вод (ФР 1.31.2004.01229) позволяет исключить влияние факторов, искажающих результат

(влияние органических соединений – за счет высокой селективности, субъективного фактора – за счет автоматизации процесса измерения).

В целом процесс проведения анализа не имеет существенных отличий от анализа других катионов, выполняемого методом капиллярного электрофореза, за исключением процедуры отгонки паров аммиака. Установка, с помощью которой производится отгонка аммиака, показана на рис. 5.

Отгонка аммиака обязательна при измерении содержания аммоний-иона в сточных водах, при этом одновременно решаются две задачи:

повышается селективность определения, так как катионы металлов нелетучие, а другие соединения не могут давать электрофоретического пика в месте выхода ионов аммония;

получается проба, свободная от посторонних веществ, которые могли бы при попадании в капилляр необратимо изменить свойства его поверхности.

Диапазон измеряемых концентраций аммоний-иона составляет от 0,1 до 200 мг/дм³ (без разбавления пробы). Процедура подготовки пробы и выполнения измерений занимает немного времени: отгонка аммиака 5 минут и непосредственно процесс электрофоретического анализа 5–6 минут. Обработка полученной информации выполняется на компьютере, который служит также для архивации и хранения результатов измерений.

Выводы

Процессы, протекающие при биологической очистке сточных вод, требуют постоянного контроля параметров, используемых для технологических целей, в том числе измерение содержания различных форм азота в процессе их трансформации. Традиционные методы измерений содержания различных форм азота не дают достоверной информации и, как правило, не позволяют получать необходимую информацию достаточно быстро.

Разработанные химико-аналитические методы (и освоенные к серийному выпуску приборы, реализующие эти методы) позволяют решить проблемы оперативного получения информации и повышения ее достоверности по сравнению с традиционными методами. Используемые в современных приборах компьютерные технологии позволяют автоматизировать управление процессом измерения и расчет получаемых данных, что снижает вероятность ошибок, связанных с субъективными факторами. В этом случае возможно архивирование и хранение полученной информации в электронном виде.