

УДК 546.39: 66.067.8.081.3: 579.695

В.Т. Шандрович, М.С. Мальований, А.М. Мальований
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та збалансованого природокористування

ЗАСТОСУВАННЯ ANAMMOX-ПРОЦЕСУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК АЗОТУ

© Шандрович В. Т., Мальований М. С., Мальований А. М., 2014

Досліджена ефективність застосування ANAMMOX-процесу для очищення стоків від азотовмісних сполук. Наведені умови, що сприяють ефективному проходженню досліджуваного процесу, та методи, за допомогою яких проводилось вивчення анаеробного окиснення амонію – ANAMMOX.

Ключові слова: стічна вода, біологічне очищення, ANAMMOX-процес.

In this paper the efficiency of ANAMMOX-process use for sewage treatment from nitrogen-containing compounds was investigated. The conditions for promoting the efficient passage of the studied process and the methods of investigation of the anaerobic ammonium oxidation – ANAMMOX were presented.

Key words: wastewater, biological treatment, ANAMMOX-process.

Вступ. Загроза антропогенної евтрофікації водойм стала усвідомлюватись тільки у другій половині минулого століття. Для водойм, особливо озерних екосистем, надмірне надходження біогенних речовин не менш небезпечне, ніж токсичне забруднення води. Коли вміст у воді азоту,

фосфору, калію перевищує граничнодопустимий рівень, прискорюються життєві процеси водних організмів. Як наслідок, починається масовий розвиток планктонних водоростей (“цвітіння” води), вода набуває неприємного запаху і присмаку, її прозорість знижується, збільшується кольоровість, підвищується вміст розчинених і завислих органічних речовин. Перенасичення води органічними сполуками стимулює розвиток сапрофітних бактерій (зокрема і особливо небезпечних, хвороботворних), водних грибів, різко загострюючи епідеміологічне становище на водних об’єктах.

Однією із основних забруднювальних речовин, що призводять до вищезгаданих наслідків, є сполуки азоту, які містяться у промислових та побутових стічних водах у вигляді сполук амонію, нітритів та нітратів. Тому методи зменшення вмісту цих речовин до граничнодопустимих концентрацій (ГДК) потребують якнайшвидшого покращення. Чинні в Україні нормативи вмісту у водних середовищах сполук азоту наведені у табл. 1.

Таблиця 1

ГДК сполук азоту у водоймах

Сполуки азоту	ГДК у воді водних об’єктів, мг/л	
	господарсько-питного водопостачання	рибогосподарського призначення
Азот амонійний	2,0	0,5
Нітрити	3,3	0,08
Нітрати (за NO ₃)	45,0	40,0

Розвиток і вдосконалення сучасних методів біологічного очищення стічних вод від забруднень є нагальним завданням, оскільки потрапляння їх у водойми, в ґрунті та підземні води катастрофічно погіршує якість прісної води, необхідної для постачання населенню [1].

Основою біологічного очищення стічних вод є аеробна і/або анаеробна деградація та мінералізація органічних речовин мікроорганізмами [1].

Очищення води від сполук азоту такими методами, як хлорування, озонування, ультрафіолетове опромінення, іонний обмін, електроліз, демінералізація, відгонка аміаку повітрям, вимагає дорогих реагентів і устаткування. Такі методи складні в експлуатації і що найгірше – малоефективні. Промислові стічні води очищаються звичайним біологічним методом (в аеротенках), проте сполуки азоту у цих технологіях фактично не видаляються. Біологічні процеси глибокого очищення стічних вод від азоту можна здійснювати двома шляхами:

- з використанням біомаси (активного мулу), яка знаходиться у завислому стані;
- з використанням прикріпленої (імобілізованої) біомаси [2].

Класичний процес комбінації нітрифікації та подальшої денітрифікації до сьогодні є найпоширенішим для видалення азоту. Більшість існуючих каналізаційних очисних споруд або з самого початку були запроектовані без денітрифікації, або вже зараз відчувають перевантаження, оскільки концентрація амонійного азоту у стічній воді, що надходить на очищення, становить до 60 мг/дм³.

Недоліками традиційної біотехнології нітрифікації-денітрифікації є високі енерговитрати на проведення нітрифікації та забезпечення потрібної для денітрифікації кількості органічної речовини, яка легко біологічно розкладається.

Сьогодні велику увагу привертає процес анаеробного окиснення амонію нітритом з утворенням молекулярного азоту, можливість якого була доведена термодинамічними розрахунками трохи більше ніж 30 років тому [3]. Теоретично передбачений процес отримав експериментальне підтвердження тільки в 90-х роках XX ст. і отримав назву ANAMMOX процес (ANAMMOX – AnaerobicAMMoniumOXidation) [4].

На цей момент встановлено, що зі Світового Океану в результаті анаеробного окиснення амонію за участю ANAMMOX-бактерій виділяється до 60 % зв’язаного азоту [5].

Відкриття процесу ANAMMOX привело до перегляду біологічного циклу азоту в біосфері (рис. 1) [6]. Перспективним є застосування процесу ANAMMOX для очищення стоків з високим вмістом амонію [7].

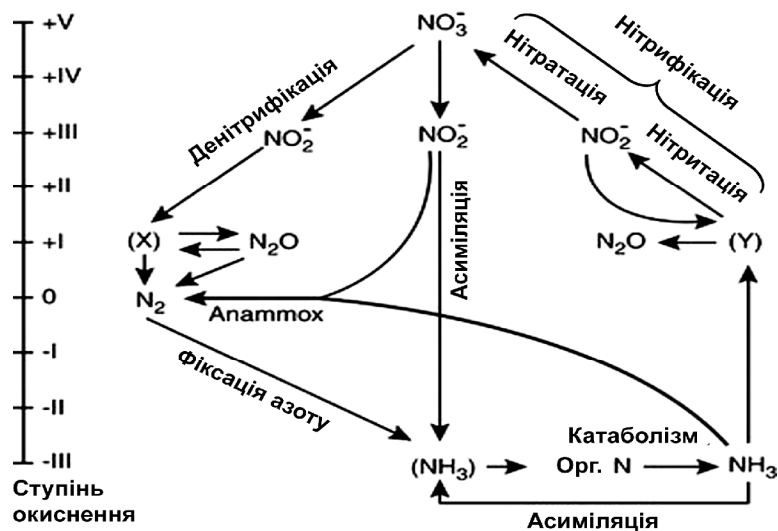


Рис. 1. Біологічний цикл азоту в біосфері

Зараз відомо, як мінімум, три види бактерій, що забезпечують ANAMMOX процес: Brocadia, Kuenenia і Scalindua. Перші два знайдені у стічних водах, третій, Scalindua, був знайдений у морських екосистемах, наприклад, у Чорному морі. Найпридатнішими для ANAMMOX-процесу є стічні води, що містять сукупність різних речовин, які є живильним субстратом для вищезазначених бактерій. Бактерії, що забезпечують процес, є автотрофами [7].

ANAMMOX-процес використовується для випадку високих концентрацій сполук амонію (>0,2 г/дм³). Загальне рівняння процесу ANAMMOX має такий вигляд:



Розглядаючи масовий баланс залишків для різних збагачених культур ANAMMOX, загальну стехіометричну реакцію наведено нижче:



На основі процесу ANAMMOX розроблені різні схеми видалення азоту: CANON (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite), OLAND (Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification), SHARON-ANAMMOX (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite – ANAerobic AMMonium OXidation), DEAMOX (Denitrifying Ammonium Oxidation).

Процес вилучення амонійного азоту із стоків досліджувався з використанням лабораторних установок [1, 8–11], в яких бактерії іммобілізувались на поверхні синтетичного носія типу “ВІЯ”.

Завданням роботи було дослідження ефективності процесу ANAMMOX щодо вилучення сполук азоту із стічної води із використанням мікробіологічних культур. В експериментальній колоні як носій використовувався природний сорбент – цеоліт Сокирницького родовища (Закарпаття), основним мінералом якого є клиноптилоліт.

Матеріали і методи. Для дослідження ANAMMOX-процесу була змонтована експериментальна лабораторна установка. Для дослідження процесу використовувалось штучно створене водне середовище, яке містило також іони амонію та нітриту [12]. Середовище містило в собі такі речовини з відповідними концентраціями: Na₂HPO₄ – 59 мг/л; NaNO₂ – 100 мг/л; NH₄Cl – 70 мг/л; NaHCO₃ – 714 мг/л; KCl – 373 мг/л; 1 мл/л розчину мікроелементів з таким вмістом речовин в г/л: трилон Б – 19.1, ZnSO₄·7H₂O – 0.43, CoCl₂·6H₂O – 0.24, MnCl₂·4H₂O – 0.99, CuSO₄·5H₂O – 0.25, NaMoO₄·2H₂O – 0.22, NiNO₃·6H₂O – 0.18, Na₂SeO₃·10H₂O – 0.098, H₃BO₄ – 0.014.

У процесі проведення досліджень проби на вході та на виході з колони відбирались із періодичністю 3 рази на тиждень. Після відбору вони аналізувались на вміст іонів амонію, нітритів та нітратів.

Визначення концентрації амонійного азоту проводилось згідно з КНД 211.1.4.030-95 [13], концентрації нітриту – згідно з КНД 211.1.4.023-95 [14], концентрації нітрату – згідно з ДСТУ 4078-200 [15] із використанням фотоколориметру марки ФЭК-56.

Результати. Під час досліджень були отримані результати, які показано на рис. 2 і 3.

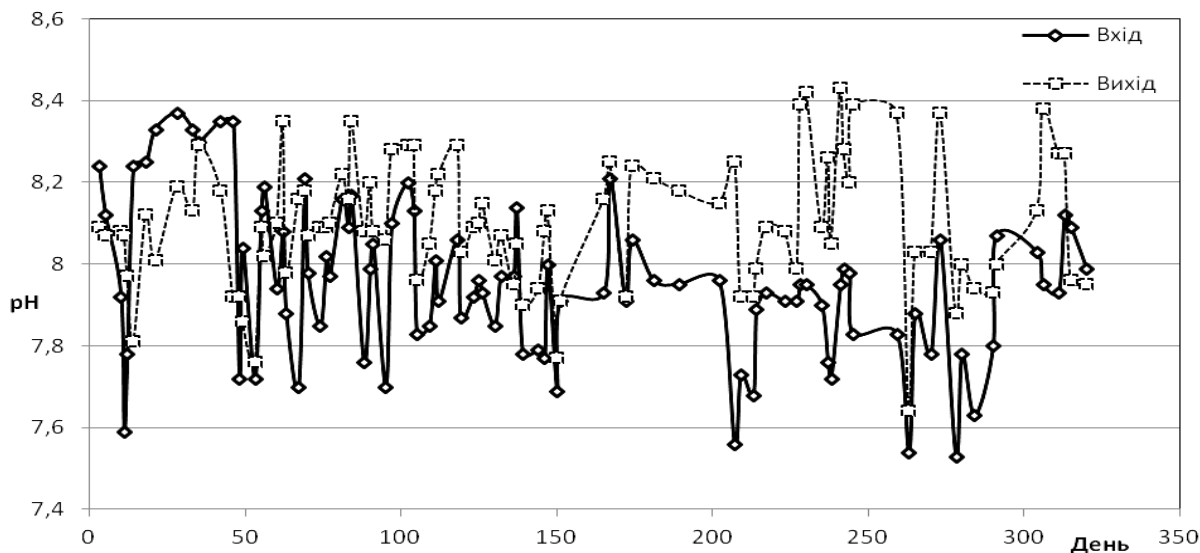


Рис. 2. Зміна значення рН протягом дослідження

рН-середовища на вході підтримувалось у межах 7,5 – 8,1. Після приготування водного середовища, його рН було вищим, тому воно коригувалось до необхідного значення для забезпечення необхідних умов функціонування експериментальної колони.

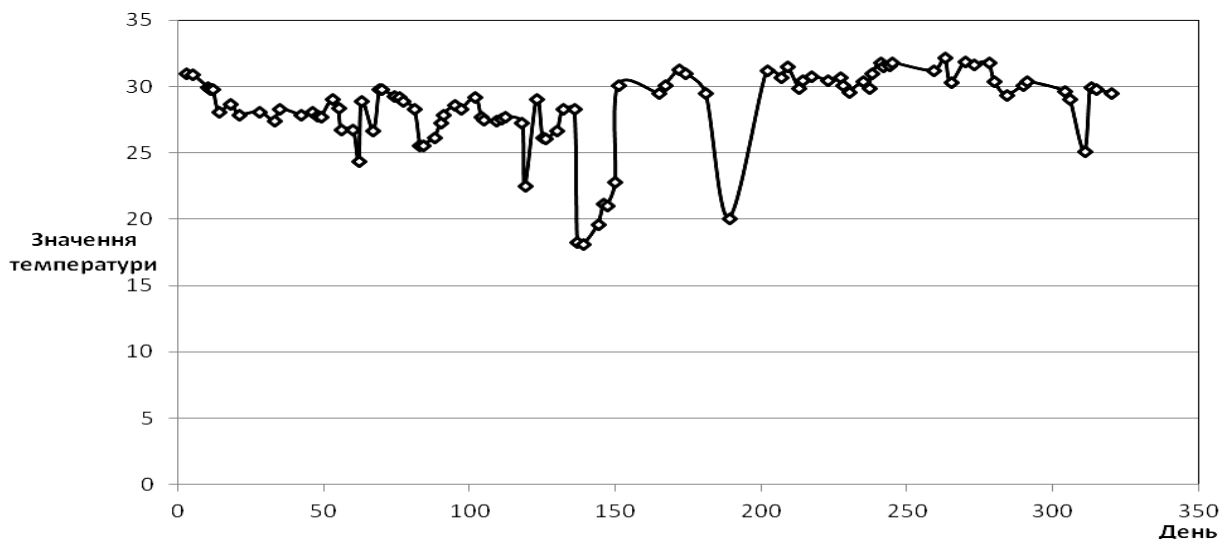


Рис. 3. Зміна значення температури протягом дослідження

Як бачимо з рис. 3, температура колони з мікроорганізмами підтримувалась постійною у межах 25 – 32 °С. Саме таке значення температури є сприятливим для нормального функціонування експериментальної колони з мікроорганізмами.

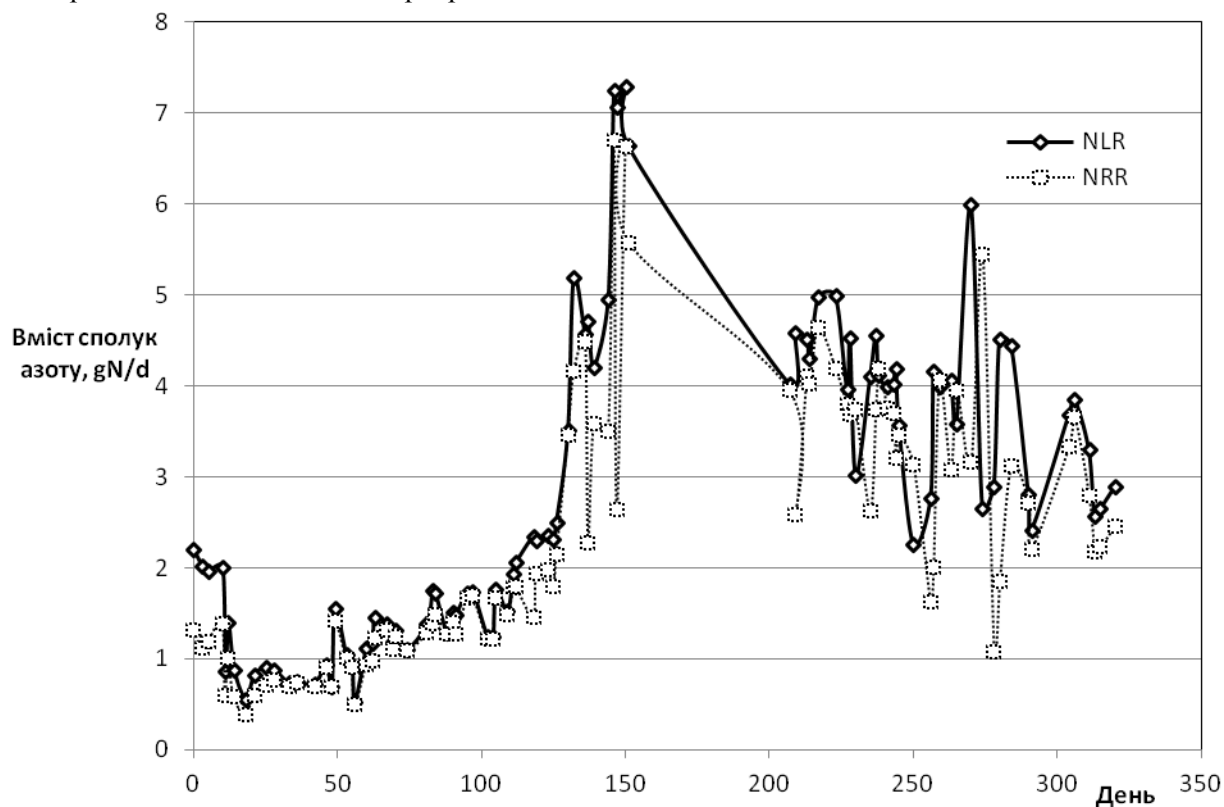


Рис. 4. Графік вмісту сполук азоту у воді до та після очищення (за азотом (гN/день)):
NLR – показник завантаження азотом; NRR – показник вилучення азоту

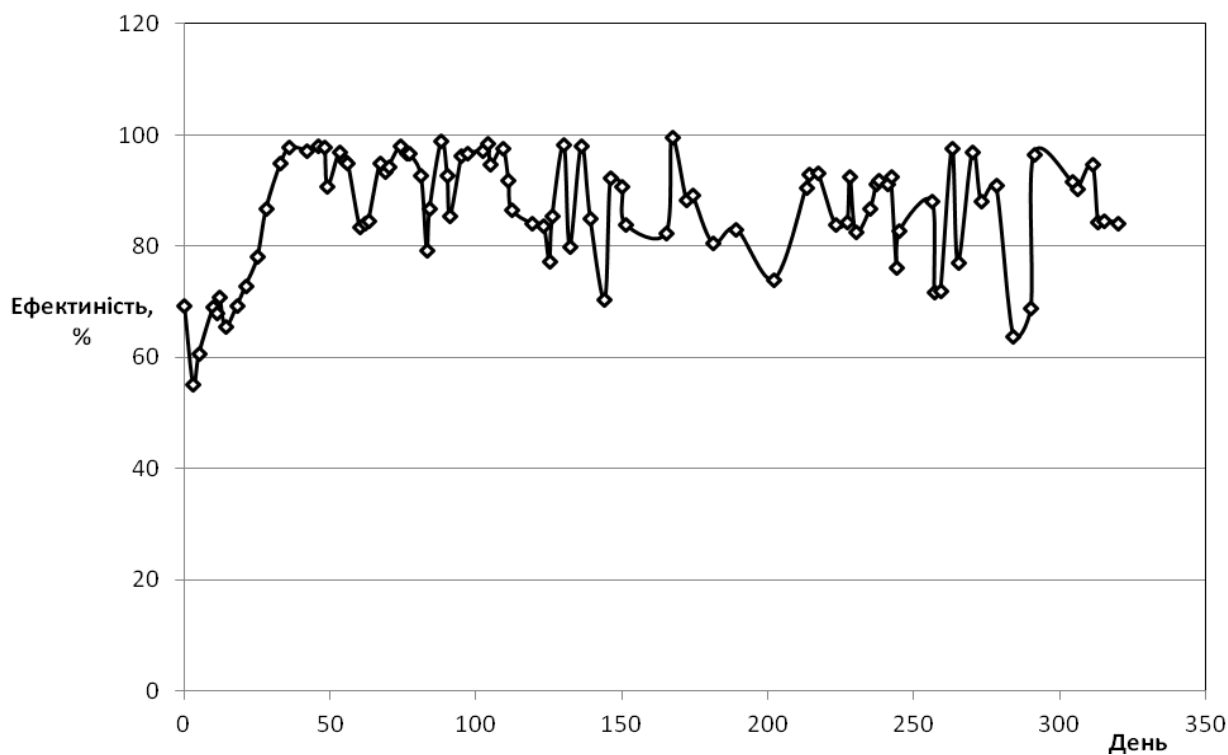


Рис. 5. Ефективність вилучення із води сполук азоту ANAMMOX-процесом

Досліджуваний процес проявив себе доволі ефективно, про що свідчать отримані результати, які показані на рис. 4 та 5. Як бачимо з рис. 4, приблизно на половині дослідження було прийняте рішення підвищити навантаження на 20 %, щоб дослідити процес за умови збільшення кількості азотомісних сполук.

Висновки. Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок про те, що ANAMMOX-процес є продуктивним біологічним методом очищення стічних вод. Досліджуваний процес не вимагає додаткового джерела органічних сполук, що дає йому незаперечні переваги порівняно з класичною нітрифікацією – денітрифікацією. Також позитивним моментом під час використання досліджуваного процесу є невелика кількість необхідного обладнання, а отже, і мала енергозатратність на проведення такого очищення. Економія електроенергії на аерацію стічних вод у разі застосування ANAMMOX-процес становить близько 60 %.

Як бачимо з рис. 5, ефективність процесу становить більше 80 %, що дає можливість говорити про перспективність застосування досліджуваного процесу у промислових масштабах.

1. Ножевникова А.Н., Литти Ю.В., Некрасова В.К., Куличевская И.С., Григорьева Н.В., Куликов Н.И., Зубов М.Г. Анаэробное окисление аммония (Анаммокс) в биопленках иммобилизованного активного ила при очистке сточных вод с низкой концентрацией загрязнений // *Микробиология*. – 2012. – Т. 81, № 1. – С. 28–38. 2. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод: учеб. для вузов. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – С. 704. 3. Broda E. Two kind softlitho trophisms singin nature // *Z. Allg. Mikrobiol.* – 1977. – V. 17. – P. 491–493. 4. Mulder A., Vande Graaf A.A., Robertson L.A., Kuenen J.G. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor // *FEMS Microbiology Ecology*. – 1995. – V. 16. – P. 177–183. 5. Бескровная М.В., Быковская Н.В. Современные биотехнологии очистки сточных вод от минеральных соединений азота // *Вісник Національного Донецького університету Сер. А: Природничі науки*. – 2009. – Вип. 2. – С. 345–348. 6. Jetten M.S.M., Strous M., van de PasSchoonen K.T., Schalk J., van Dongen U.G.J.M., van De Graaf A.A., Logemann S., Muyzer G., van Loosdrecht M.C.M., Kuenen J.G. The anaerobic oxidation of ammonium // *FEMS Microbiol. Rev.* – 1999. – V. 22. – P. 421–437. 7. Анюшева М.Г., Калюжный С.В. Анаэробное окисление аммония: Микробиологические, биохимические и биотехнологические аспекты // *Успехи современной биологии*. – 2007. – Т. 127, № 1. – С. 34–43. 8. Strous M., Kuenen J.G. and Jetten M.S.M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Applied Environmental Microbiology* 65. – 1999. – P. 3248–3250. 9. Dapena-Mora A., Fernández I., Campos J.L., Mosquera-Corral A., Mendez R. and Jetten M.S.M. Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. *Enzyme and Microbial Technology* 40. – 2007. – P. 859–865. 10. Саблій Л.А. Видалення сполук азоту при очищенні стічних вод в системі анаеробно-аеробних біореакторів // *Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. Серія: Технічні науки*. – 2010 – Вип. 3(51). – С. 64–71. 11. Бляшина М. В., Саблій Л. А. Анаеробно-аеробний біореактор – параметри роботи при очищенні міських стічних вод // *Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. Серія: Технічні науки*. – 2012. – Вип. 4(60). – С. 95 – 100. 12. Koops H.P., Buttcher B., Müller U., Pommerening Ruser A., Stehr G. Classification of eight new species of ammonia_oxidizing bacteria: *Nitrosomonas communis*, sp. nov., *Nitrosomonas ureae* sp. nov., *Nitrosomonas aestuarii* sp. nov., *Nitrosomonas marina* sp. nov., *Nitrosomonas nitrosa* sp. nov., *Nitrosomonas eutropha* sp. nov., *Nitrosomonas oligotropha* sp. nov. // *J. Gen. Microbiol.* – 1991. – V. 13. – P. 1689–1699. 13. КНД 211.1.4.030-95. Методика фотометричного визначення амоній іонів з реактивом Неслера в стічних водах. 14. КНД 211.1.4.023-95. Методика фотометричного визначення нітрит-іонів з реактивом Грісса в поверхневих та очищених стічних водах. 15. ДСТУ 4078-200. Методика визначення нітрату спектрометричним методом із застосуванням сульфосаліцилової кислоти.