

ANAMMOX процес – сучасний та дієвий метод очищення амонійних стоків цукрової промисловості від сполук азоту

В.Т. Шандрович, аспірант кафедри «Екології та збалансованого природокористування» Національного університету «Львівська політехніка»,

М.С. Мальований, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри «Екології та збалансованого природокористування» Національного університету «Львівська політехніка»

А.М. Мальований, кандидат технічних наук, інженер із охорони навколишнього середовища компанії WSP Sverige AB (Швеція)

К.І. Петрушка, аспірант кафедри «Екології та збалансованого природокористування» Національного університету «Львівська політехніка»

Розглянуто негативний вплив амонійних стоків на навколишнє середовище. Проведено дослідження ANAMMOX-процесу, як сучасного та високопродуктивного методу очищення стоків. Експериментами виправдано використання природного носія – клиноптилоліту. Отримані дані вказують на високу ефективність та невелику енергозатратність досліджуваного процесу.

Ключові слова: амонійні стоки, амоній, нітрит, ANAMMOX-процес.

Rассмотрено отрицательное влияние аммонийных стоков на окружающую среду. Проведено исследование ANAMMOX-процесса, как современного и высокопроизводительного метода очистки стоков. Экспериментами оправдано использование природного носителя - клиноптилолита. Полученные данные указывают на высокую эффективность и небольшую энергозатратность исследуемого процесса.

Ключевые слова: аммонийные стоки, аммоний, нитриты, ANAMMOX-процесс.

The negative impact of ammonium-containing wastewater on the environment was described. This paper presents the results of investigation of the ANAMMOX process which showed to offer high rates of nitrogen removal from wastewater. Use of natural carrier – clinoptilolite was justified based on experimental investigation. The data indicates the high efficiency and low energy consumption of the investigated process.

Key words: ammonium-containing wastewater, ammonium, nitrite, ANAMMOX-process.

Постановка проблеми. Збільшенням концентрації амонійного азоту в цукрових розчинах знижує їх термостійкість та інтенсифікує барвоутворення [1]. Для зменшення концентрації амонійного азоту в соках цукрового виробництва з метою забезпечення їх термостійкості під час випаровування дослідники [2] пропонують видаляти його за допомогою відгонки парою. Утворені після конденсації пари висококонцентровані амонійні розчини потребують утилізації.

Висококонцентровані амонійні розчини утворюються також в процесі підготовки субстратів для біорозкладу відходів цукрового виробництва з утворенням біогазу, коли використовується біорозклад на основі коферментації (в субстрат вводиться відпрацьований активний мул станцій очищення муніципальних відходів). Амонійні стоки, які утворюються і у інших процесах цукрової промисловості [3], з ціллю попередження забруднення навколишнього середовища потребують засто-

сування інноваційних технологій їх очищення.

Амонійні забруднювачі (які у значних кількостях містяться і у господарсько-побутових стоках) потрапляючи у поверхневі водойми спричиняють бурхливий розвиток рослин та збільшення чисельності зоопланктону. Як наслідок, відбувається евтрофікація, різко знижується кількість кисню та прозорість води [4].

Вищенаведені факти пояснюють підвищені вимоги до забезпечення видалення біогенних елементів зі стічної води і жорсткі норми, встановлені на вміст біогенних елементів у стічній воді, яка скидається у водойми як в Україні, так і в інших країнах (табл. 1) [4].

У процесі біодеструкції органічних речовин на очисних станціях виникає трансформація форм азоту, а також їх асиміляція мікроорганізмами, якщо не застосовувати певні біологічні методи очистки. Серед біологічних методів очищення найбільшого поширення набули аеротенки, де від-

Сполуки азоту	ГДК у воді водойми, мг/л	
	Господарсько-побутового водопостачання	Рибогосподарського призначення
N-NH ₄ ⁺	2,0	0,5
N-NO ₂ ⁻	3,3	0,08
N-NO ₃ ⁻	45,0	40,0

бувається контакт стічних вод з активним мулом за одночасного насичення їх киснем. Аеротенки в блоці біологічного очищення розміщують послідовно, таким чином, щоб стічна вода, проходячи через аеротенки, знаходилась в контакті з активним мулом протягом 18 – 20 годин. Температура води в аеротенках повинна бути не нижче +5 °С і не вище +40 °С [5].

Очищені в аеротенках стічні води поступають на вторинні відстійники. В цих відстійниках відбувається осідання активного мулу, який потрапляє сюди разом з водою з аеротенків. Після вторинних відстійників стічні води вважаються очищеними і відводяться у водні об'єкти.

Проте, застосовувані технічні рішення для такого біологічного очищення стічних вод не забезпечують ефективного видалення сполук азоту до потрібної гранично - допустимої концентрації для скиду у водойми. Тому актуальним є пошук сучасних та дієвих методів очищення стічних вод саме від сполук азоту [4].

Аналіз останніх досліджень та публікацій свідчить, що перспективним є процес анаеробного окислення амонію нітритом з утворенням молекулярного азоту, який був виявлений близько 20 років тому [6], хоча його можливість була доведена термодинамічними розрахунками трохи більше 30 років тому [7]. Теоретично передбачений процес отримав експериментальне підтвердження тільки в 90-х роках 20-го століття і отримав назву ANAMMOX процес (ANAMMOX – ANaerobicAMMoniumOXidation) [8].

Відкриття процесу ANAMMOX призвело

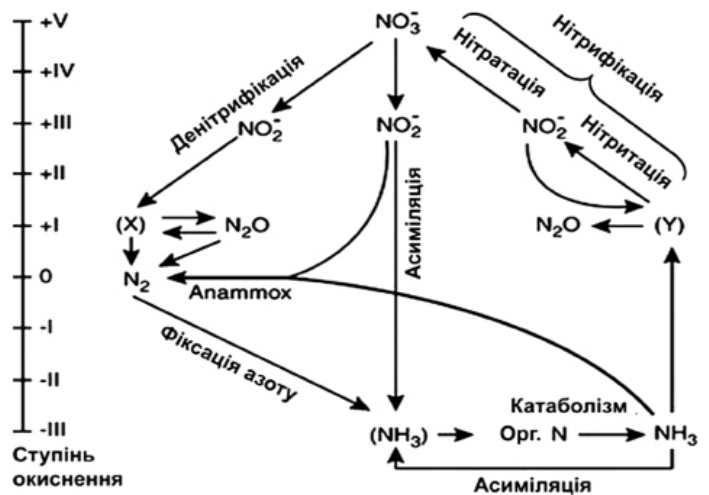


Рис. 1. Біогеохімічний цикл азоту

до перегляду біогеохімічного циклу азоту, який включає як процеси, що були відомі дуже давно (такі як фіксація азоту, нітрифікація та денітрифікація), так і нові процеси, такі як ANAMMOX (рис. 1) [9]. Перспективним є застосування процесу ANAMMOX для очищення стоків з високим вмістом амонію [10].

Після відкриття ANAMMOX-процесу ANAMMOX-бактерії були успішно реалізовані в повному обсязі в системах очищення стічних вод для ефективного вилучення амонію із стічних вод [11, 12, 13, 14].

Невирішеною раніше частиною проблеми є пошук ефективних носіїв для ANAMMOX-бактерій, оскільки інтенсивність наростання їх біомаси досить незначна, що потребує розроблення заходів щодо її утримання в апараті, де проходить очи-

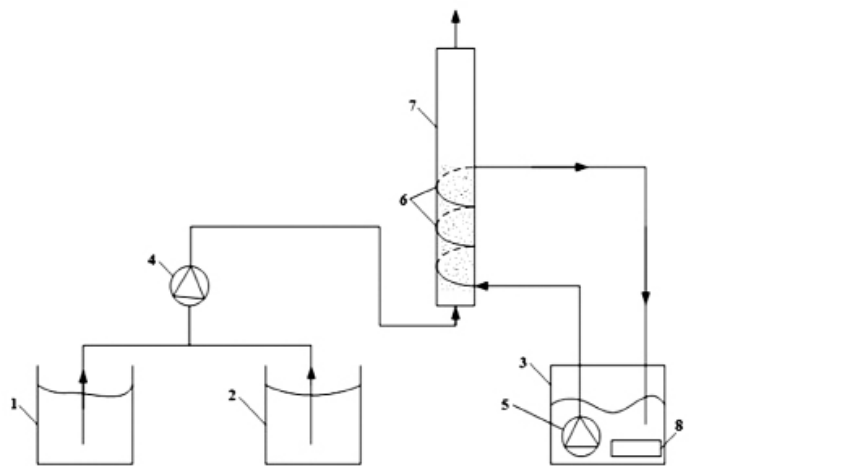


Рис. 2. Схема експериментальної установки для дослідження ANAMMOX-процесу: 1, 2 – ємності з штучно створеним водним середовищем, 3 – ємність з теплоносієм, 4, 5 – насоси, 6 – трубка з теплоносієм, 7 – експериментальна колона з мікроорганізмами, 8 – нагрівач



Рис. 3. Світлина експериментальної установки

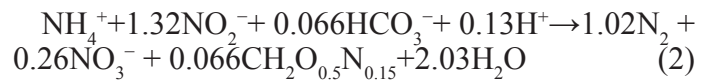
щення, із забезпеченням необхідної поверхні масообміну. Важливим також є забезпечення деякої буферної адсорбційної ємності в системі очищення, яка б забезпечувала підтримання постійних параметрів очищення у випадку непередбачуваних змін концентрацій забрудника у вхідному розчині. Таким носієм, який вирішує обидві описані проблеми можуть бути природні цеоліти.

Метою роботи стало дослідження ефективності ANAMMOX-процесу для очищення амонійних стоків від сполук азоту за умови застосування як носіїв ANAMMOX-бактерій природних цеолітів.

Виклад основного матеріалу. Загальне рівняння процесу ANAMMOX має наступний вигляд (рівняння 1):



Розглядаючи масовий баланс залишків для різних збагачених культур ANAMMOX загальна стехіометрична реакція наведена нижче (рівняння 2):



Для дослідження було змонтовано експериментальну установку наведену на **рисунках 2 та 3**.

Принцип роботи експериментальної установки: з ємностей 1 та 2 за допомогою насосу 4 штучно створене водне середовище подавалось в нижню частину колони 7. В ній вода проходила через шар ANAMMOX-бактерій і виходила зверху колони вже з набагато нижчою концентрацією азотовмісних сполук. В свою чергу з ємності 3, де знаходився теплоносій (в нашому випадку – це вода), за допомогою насосу 5 відбувалась постійна циркуляція води трубою 6 для підтримання постійної температури в колоні. Для нагрівання води в ємності 3 використовувався нагрівач 8.

Для нормального проходження досліджуваного процесу використовувалось штучно створене водне середовище з такими концентраціями речовин, що виступали джерелом іонів амонію та нітриту [15]: Na_2HPO_4 – 59 мг/л; NaNO_2 – 100 мг/л; NH_4Cl – 70 мг/л; NaHCO_3 – 714 мг/л; KCl – 373 мг/л; 1 мл/л розчину мікроелементів з наступним вмістом речовин (г/л): трилон Б – 19.1, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.43, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0.24, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0.99, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.25, $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0.22, $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0.18, $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0.098, H_3BO_4 – 0.014. рН середовища, яке досліджувалось, підтримувалось в межах 7,5 – 8,0 [16]. Температура колони з мікроорганізмами була в межах 26–30 °С [17]. Носієм для ANAMMOX-бактерій слугував природний матеріал, а саме цеоліт – клиноптилоліт Сокирницького родовища (Хустський р-н, Закарпатської обл.).

Проби відбирались з періодичність 3 рази на тиждень на вході та на виході з колони. Після відбору вони аналізувались на вміст іонів амонію [16] та нітриту [17]. Отримані в ході експериментальних досліджень результати наведені нижче (**рис. 4**).

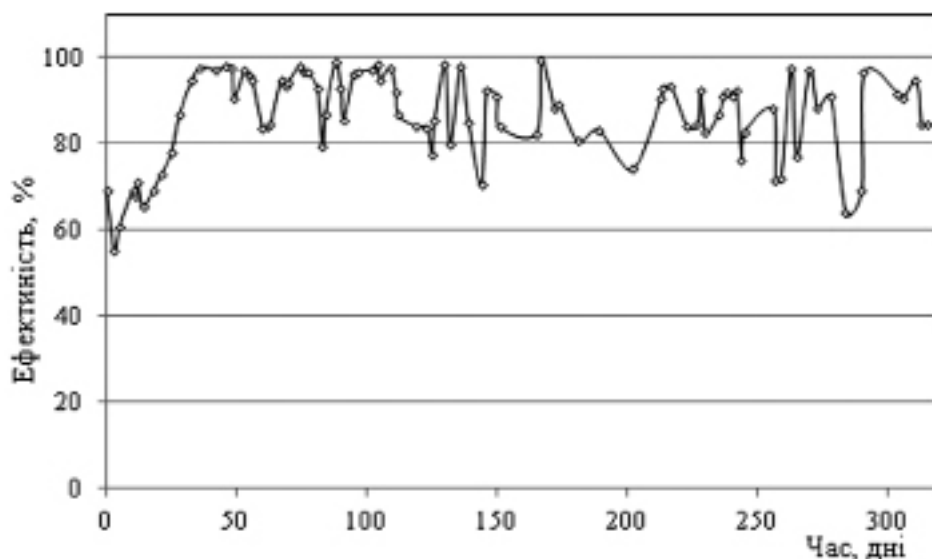


Рис. 4. Ефективність очищення стоків ANAMMOX-процесом

Висновки

Після аналізу отриманих результатів можна зробити висновок, що ANAMMOX-процес є високоєфективним та перспективним методом очищення господарсько-побутових стоків від азотомісних сполук. Застосування клиноптилоліту як носія дозволяє підвищити ефективність очищення стоків від амонійного азоту, зважаючи на його адсорбуючу здатність. Це в свою чергу сприяє регулюванню приросту біомаси, за рахунок адсорбування поверхнею клиноптилоліту іонів амонію у випадку їх надмірної кількості та віддачу адсорбованих іонів за недостатньої їх кількості у стічній воді, для забезпечення нормальної життєдіяльності та росту ANAMMOX-бактерій. Отримані експериментальні дані свідчать про ефективність досліджуваного процесу, яка у більшості випадках була більшою 80%, що говорить про можливість використання цього процесу у промислових умовах.

Перспективами подальших досліджень є розроблення ефективного обладнання для забезпечення реалізації ANAMMOX-процесу для реальних ситуацій очищення висококонцентрованих амонійних стоків у цукровій промисловості, а також дослідження оптимальних параметрів експлуатації цього обладнання.

Список використаних джерел

1. Хомічак Л.М. Вплив азотистих речовин на термостійкість цукрових розчинів/ Л.М. Хомічак, О.І. Джоган// Таврійський науковий вісник. – 2004. – Вип. 35. – С. 83–89.
2. Джоган О.І. Дослідження способу деамонізації соку/ О.І.Джоган, Л.М.Хомічак, Л.П. Рева// Харчова промисловість. – 2004. - № 3. – С. 13 – 14.
3. Танащук Л.І. Екологічні проблеми цукрової промисловості та шляхи їх вирішення / Л.І. Танащук, Л.Ф. Степанець // Харчова промисловість . - 2013. - № 14. - С. 83-85.
4. Саблій Л.А. Сучасні біотехнології видалення азоту із стічних вод / Л.А. Саблій, В.С. Жукова // Рівненський Національний університет водного господарства та природокористування: Водопостачання та водовідведення, 2009. – С. 25-32.
5. Екологія міських систем [Електронний ресурс]: конспект лекцій для студентів спеціальності 6.0401601 «Екологія та охорона навколишнього середовища» денної та заочної форм навчання/ О.Ф. Картава, А.Г. Картавий. – Луцьк : ЛНТУ, 2011. – С. 108. – Режим доступу: http://studopedia.net/9_49434_tema-misto-i-miskeyseredovishche.html.
6. Mulder A. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor

/A. Mulder, A.A. van de Graaf, L.A. Robertson, J.G. Kuenen// FEMS Microbiology Ecology, 1995. – no. 16. – P. 177-184.

7. Broda E. Two kinds of lithotrophs missing in nature/ Broda E. // Zeitschrift fur Allgemeine, Mikrobiologie, 1977. – no. 17. – P. 491-493.

8. Mulder A. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor/ A. Mulder, A.A. Van de Graaf, L.A. Robertson, J.G. Kuenen // FEMS Microbiology Ecology, 1995. – V. 16. – P. 177-183.

9. Naqvi W. Marine nitrogen cycle / W. Naqvi // The Encyclopedia of Earth. – 2006.

10. Анюшева М.Г. Анаэробное окисление аммония: Микробиологические, биохимические и биотехнологические аспекты/ М.Г. Анюшева, С.В. Калужный// Успехи современной биологии, 2007. – Т. 127. – № 1. – С. 34–43.

11. Abma W.R. Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost-effective separate treatment of industrial wastewater/ W. R. Abma, W. Driessen, R. Haarhuis, M. C. M. van Loosdrecht// Water Science and Technology, 2010. – no. 61. – P. 1715-1722.

12. Sliemers A.O. CANON and Anammox in a gas-lift reactor/ A.O. Sliemers, K.A. Third, W. Abma, J.G. Kuenen, M.S.M. Jetten // FEMS Microbiology Letters, 2003. – 218. – 339-344 p.

13. Van der Star W.R.L. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam/ W.R.L. Van der Star, W.R. Abma, D. Blommers, J.W. Mulder, T. Tokutomi, M. Strous, C. Picoreanu, M.C.M. Van Loosdrecht// Water Research, 2007. – no. 41. – P. 4149-4163.

14. Wett B. Development and implementation of a robust deammonification process/ B.Wett// Water Science and Technology, 2007. – no. 56. – P. 81-88.

15. Koops H.P. 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./ H.P. Koops, B. Buttcher, U. Muller, A. Pommerening Ruser, G. Stehr // J. Gen. Microbiol, 1991. – V. 13. – P. 1689-1699.

16. Методика фотометричного визначення амоній іонів з реактивом Неслера в стічних водах : КНД 211.1.4.030-95, Київ. – від 25.04.1995 р. – С.16 – (Керівний нормативний документ, видання офіційне).

17. Методика фотометричного визначення нітрит-іонів з реактивом Грісса в поверхневих та очищених стічних водах : КНД 211.1.4.023-95, Київ. – від 25.04.1995 р. – С.16 – (Керівний нормативний документ, видання офіційне).