

### ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ ANAMMOX ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД АЗОТОВІСНИХ СПОЛУК

**В. Т. Шандрович, М. С. Мальований, А. М. Мальований**

Національний університет «Львівська політехніка»

пл. Св. Юра ¾, м. Львів, 79013, Україна. Email: mmal@polynet.lviv.ua.

Проаналізовані основні джерела потрапляння у стічні води забруднюючих речовин, та їх вплив на навколишнє середовище. Ідентифіковано протікання ANAMMOX-процесу в досліджуваній системі. Проведено дослідження ANAMMOX – процесу, як сучасного, ефективного та малозатратного методу очищення стічних вод від азотовмісних сполук. Доведено ефективність використання природного цеоліту, як носія для іммобілізації бактерій, які забезпечують протікання ANAMMOX – процесу. В результаті проведених досліджень було отримано позитивні результати щодо вилучення сполук азоту із стічних вод. Отримані експериментальні залежності протікання ANAMMOX-процесу на дослідній установці. Довготривалий характер досліджень підтверджує стабільність процесу в часі. Проведена робота та отримані результати вказують на високу ефективність досліджуваного процесу.

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

### ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ANAMMOX ПРИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

**В. Т. Шандрович, М. С. Мальований, А. М. Мальований**

Национальный университет «Львовская политехника»

пл. Св. Юра ¾, г. Львов, 79013, Украина. Email: mmal@polynet.lviv.ua.

Проанализированы основные источники попадания в сточные воды загрязняющих веществ и их влияние на окружающую среду. Идентифицировано прохождение ANAMMOX-процесса в исследованной системе. Проведено исследование ANAMMOX - процесса, как современного, эффективного и малозатратного метода очистки сточных вод от азотсодержащих соединений. Доказана эффективность использования природного цеолита как носителя для иммобилизации бактерий, которые обеспечивают прохождение ANAMMOX-процесса. В результате проведенных исследований были получены положительные результаты по очистке сточных вод от соединений азота. Получены экспериментальные зависимости протекания ANAMMOX-процесса на опытной установке. Длительный характер исследований подтверждает стабильность процесса во времени. Проведенная работа и полученные результаты указывают на высокую эффективность исследуемого процесса.

**Ключевые слова:** биологическая очистка, сточная вода, ANAMMOX-процесс.

**АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ.** В результаті розвитку промислових технологій та збільшення селітебних міських та сільських зон загострюється вплив антропогенного навантаження на гідросферу. Одними із основних забруднювачів виступають сполуки азоту, які містяться у промислових та побутових стічних водах у вигляді сполук амонію, нітритів та нітратів. Потрапляючи у поверхневі водойми вони спричиняють бурхливий розвиток рослин та збільшення чисельності зоопланктону. Як наслідок, відбувається евтрофікація, різко знижується кількість кисню та прозорість води, глибина проникнення сонячних променів зменшується, що призводить до загибелі флори й фауни водойми. [1]

Вищенаведені факти пояснюють підвищені вимоги до забезпечення видалення біогенних елементів зі стічної води та жорсткі норми, встановлені на вміст біогенних елементів у стічній воді, яка скидається у водойми як в Україні, так і в інших країнах (табл. 1). [2]

У процесі біодеструкції органічних речовин на очисних станціях виникає трансформація форм азоту, а також їх асиміляція мікроорганізмами, якщо не застосовувати певні біологічні методи очищення. Застосовані технічні рішення для біологічного очищення стічних вод не

забезпечують ефективного видалення сполук азоту до потрібної гранично - допустимої концентрації для скиду у водойми. Тому актуальним є пошук нових ефективних методів очищення стічних вод саме від сполук азоту. [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 <sub>3</sub> )	45,0	40,0

Основою біологічного очищення стічних вод, яке на сьогоднішній день залишається найбільш перспективним в економічному та екологічному плані процесом, є аеробна і/або анаеробна деградація та мінералізація органічних речовин мікроорганізмами. Розвиток та вдосконалення сучасних методів біологічного очищення стічних вод, особливо від азотних забруднень, є нагальним

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

завданням, оскільки потрапляння їх у водойми, в ґрунтові і підземні води, катастрофічно погіршує якість прісної води, необхідної для постачання населення [3].

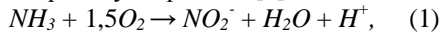
На сьогоднішній день широко застосовується нова технологія очищення побутових стічних вод, коли анаеробний блок видалення азоту (денітрифікатор) розташовується на початку процесу, і здійснюється рецикл очищеної в аеротенках води, збагаченої нітратами та нітритами ("Кейптаунська схема"). Це дозволяє зняти істотну частину азотних забруднень на початку процесу, скоротити час очищення та витрату енергії [4].

Значну увагу дослідників привертає процес анаеробного окиснення амонію нітритом з утворенням молекулярного азоту, можливість якого була доведена термодинамічними розрахунками трохи більше 30 років тому [5]. Теоретично передбачений процес отримав експериментальне підтвердження тільки в 90-х роках 20-го століття і отримав назву ANAMMOX процес (ANAMMOX – AnaerobicAMMoniumOXidation) [6].

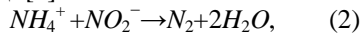
На даний момент встановлено, що з світового океану в результаті анаеробного окиснення амонію за участю ANAMMOX-бактерій видалається до 60% зв'язаного азоту [7].

Відомо як мінімум три види бактерій, що забезпечують ANAMMOX процес: Brocadia, Kuenenia і Scalindua. Перші два знайдені в стічних водах, третій (Scalindua) був знайдений в морських екосистемах, як наприклад, в Чорному морі [8].

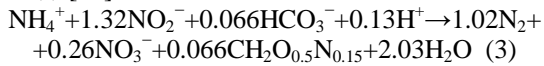
Першим кроком до вилучення амонію у системах, що базуються на процесі ANAMMOX, є трансформація приблизно половини амонію, що міститься у воді, у нітрит із використанням добре відомого процесу нітритатії [9]:



Другим кроком є процес ANAMMOX, де залишок амонію окиснюється до газоподібного азоту з використанням нітриту, що вироблений на першому кроці [9]:



Розглядаючи масовий баланс залишків для різних збагачених культур ANAMMOX загальну стехіометричну реакцію можна представити у вигляді [10]:



ANAMMOX-процес має кілька незаперечних переваг у порівнянні з класичними нітрифікацією та денітрифікацією, а саме: економія електроенергії на аерацію стічних вод (до 60 %) та повна відмова від використання додаткових органічних сполук. Також до переваг процесу можна віднести невелику кількість необхідного обладнання, а отже і малу енергозатратність на проведення такого очищення.

**Мета роботи.** Завданням роботи було дослідження ефективності процесу ANAMMOX щодо вилучення сполук азоту із стічної води із використанням мікробіологічних культур. Метою роботи була реалізація процесу окиснення амонію до газоподібного азоту із використанням нітриту, повинно підтвердити проходження ANAMMOX-

процесу. У відомих дослідженнях як носії мікроорганізмів, які забезпечували ANAMMOX-процес, використовували штучну насадку, волокнистий носій типу «ВІЯ». У цьому дослідженні як носій використовувався цеоліт – клиноптилоліт.

**МАТЕРІАЛИ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.**

Матеріали і методи.

**Експериментальна установка.** Для вирішення поставленого завдання було змонтовано експериментальну установку, схема якої наведена на рис. 1.

Згідно із приведеною схемою з ємностей 1 та 2 за допомогою насоса 4 штучно створене водне середовище, забруднене сполуками азоту, подається в нижню частину колони 7. В колоні вода проходить через шар мікроорганізмів та цеоліту, очищається і очищене водне середовище відводиться із вершу колони.

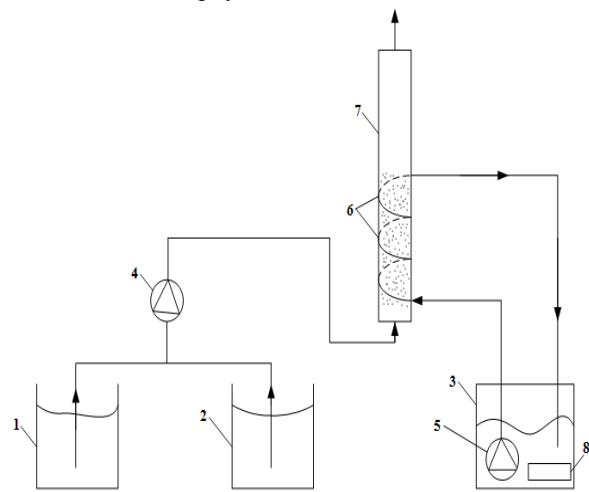


Рисунок 1 – Схема експериментальної установки, для очищення стічних вод від азотовмісних сполук:

- 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.

Із ємності 3, де знаходиться теплоносій (вода), за допомогою насоса 5 відбувається постійна його циркуляція трубкою 6 для підтримання постійної температури в колоні, оскільки для ефективної роботи біомаси температура повинна бути сталою в межах 25 – 32 °С. Для нагрівання води в ємності 3 використовується нагрівач 8.

**Живильне середовище.** Для дослідження процесу використовувалось штучно створене водне середовище, яке містило в собі іони амонію та нітриту [11]. Середовище містило в собі такі речовини з відповідними концентраціями: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – 59 мг/л; NaNO<sub>2</sub> – 100 мг/л; NH<sub>4</sub>Cl – 70 мг/л; NaHCO<sub>3</sub> – 714 мг/л; KCl – 373 мг/л; 1 мл/л розчину мікроелементів з наступним вмістом речовин в г/л: трилон Б – 19.1, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0.43, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 0.24, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O – 0.99, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 0.25, NaMoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – 0.22, NiNO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O – 0.18, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O – 0.098, H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> – 0.014.

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

Температура колони з мікроорганізмами була постійною в межах 25 – 32 °С. рН середовища на вході підтримувалося в межах 7,5 – 8,1. В процесі приготування водного середовища його рН було вищим від потрібного для нормального функціонування біомаси. Тому величина рН коригувалась до необхідного значення із використанням розведеної  $H_2SO_4$ . Витрата стічної води коливалась в межах 14,5 – 19,0 мл/хв.

*Методики за якими проводились визначення.* В процесі проведення досліджень проби на вході та на виході з колони відбирались із періодичністю 3 рази в 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, концентрації нітриту - згідно з КНД 211.1.4.023-95, а концентрації нітрату - згідно з ДСТУ 4078-200 із використанням фотоколориметру марки ФЭК-56.

*Результати дослідження.*

Отримані значення рН представлені на рис.2.

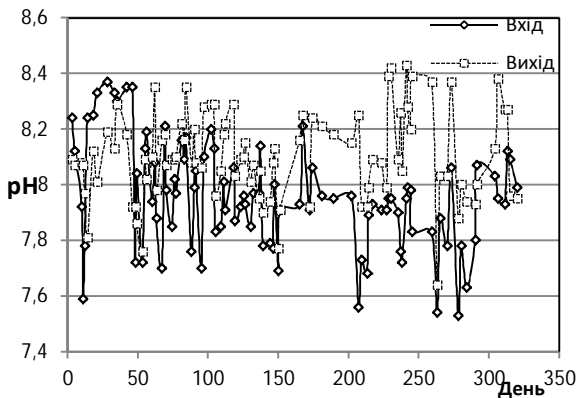


Рисунок 2 – Зміна значення рН на вході та на виході з експериментальної установки

Протягом експерименту вимірювалась величина електропровідності (ЕП) водного середовища на вході на виході з експериментальної колони. Отримані дані представлені на графіку нижче (рис. 3).

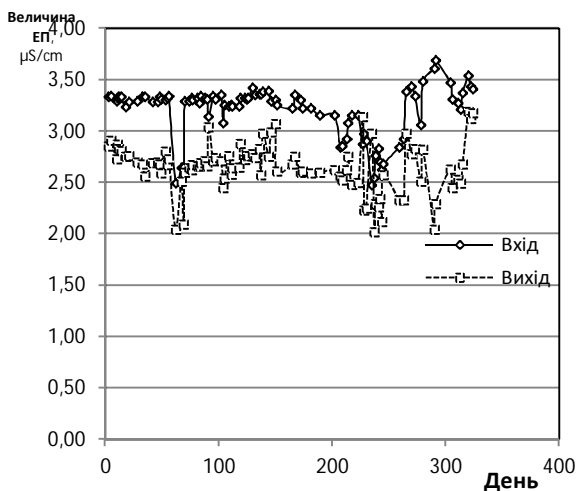


Рисунок 3 – Зміна величини електропровідності протягом дослідження

Як видно з рисунку (3) величина електропровідності на вході була вищою, ніж на виході, у зв'язку із збільшенням кількості електроносіїв.

Отримані протягом дослідження дані концентрацій іонів амонію, нітриту та нітрату представлені на графіках нижче (рис. 4, 5 та 6).

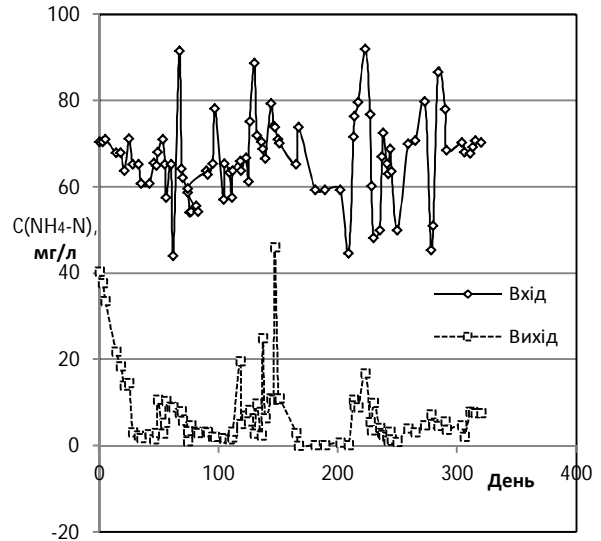


Рисунок 4 – Зміна концентрації амонійного азоту на вході та на виході з експериментальної колони

Концентрація іонів амонію у воді підтримувалась в межах 50 – 75 мг/л. Після очищення на виході з експериментальної колони концентрація іонів амонію зменшувалась до кількості від 1 до 10 мг/л (у більшості випадків).

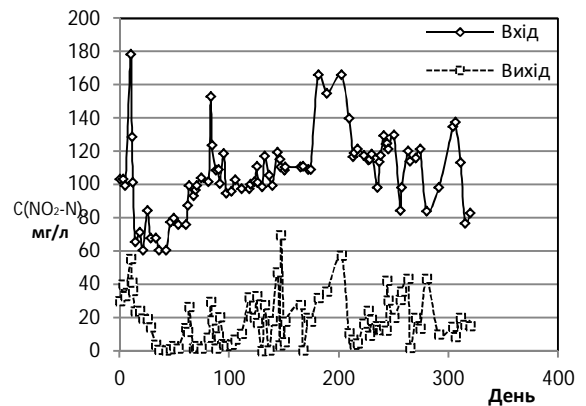


Рисунок 5 – Зміна концентрації нітриту на вході та на виході з експериментальної колони

Концентрація нітрит іонів у водному середовищі на вході в колону була в межах 80 – 120мг/л, а після колони з мікроорганізмами концентрація нітриту зменшувалась до 10 – 40 мг/л.

Спочатку визначались лише концентрації амонію та нітриту. Оскільки кисень в реактор не подавався, то процес нітрифікації не міг значно впливати на трансформацію азотовмісних сполук. Для доведення ANAMMOX-процесу і визначення

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

стехіометрії процесу, було проведено визначення концентрації нітрату впродовж 2 місяців.

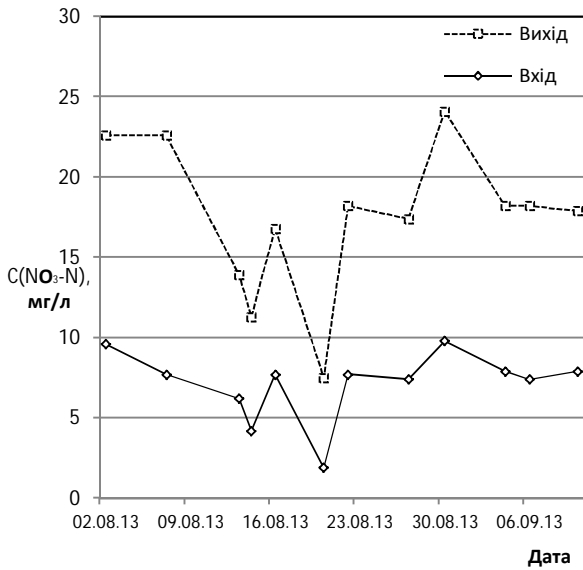


Рисунок 6 – Зміна концентрації нітрату на вході та на виході з експериментальної колони

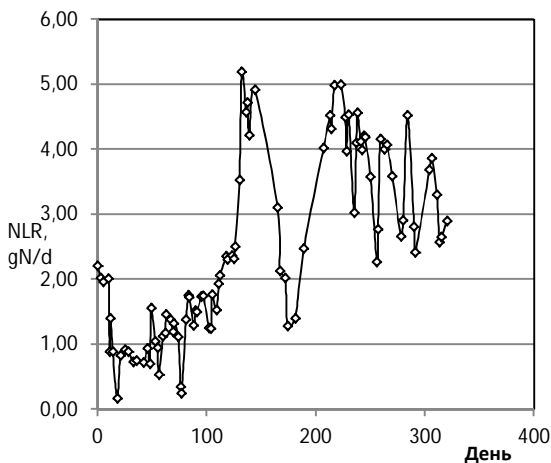


Рисунок 7 – Графік навантаження по азоту, гN/день

Ефективність ANAMMOX-процесу щодо загального вилучення азотовмісних сполук із стічної води наведена на рис. 8.

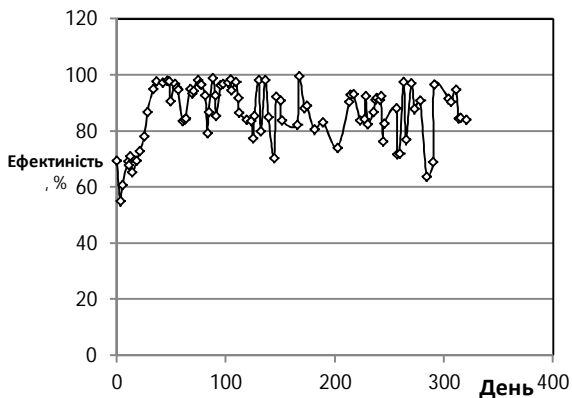


Рисунок 8 – Ефективність вилучення сполук азоту із води ANAMMOX-процесом

Як видно з рис. 6, концентрація нітратів на вході є незначною, а на виході підвищується на значення, приблизно 10% від вилучених амонію та нітриту. Представлені результати свідчать про проходження саме ANAMMOX-процесу.

**ВИСНОВКИ.** Аналіз отриманих даних показує, що амоній окиснюється до газоподібного азоту з використанням нітриту і продуктами очищення є газ (N<sub>2</sub>) та вода. Це дозволяє стверджувати про те, що дійсно проходить ANAMMOX-процес, а не просто нітрифікація (хоча нітрифікація є неможливою і тому, що відсутнє джерело кисню).

Довготривалі спостереження за процесом дозволяють зробити висновок, що ANAMMOX-процес є високоефективним та перспективним методом очищення стоків від азотовмісних сполук. Ще одним позитивним моментом в досліджуваній установці є те, що як носій використовується цеоліт (клиноптилоліт), у сукупності з яким, мікроорганізми ефективно видаляють сполуки азоту із забрудненої води.

Як видно із рис. 8, ефективність досліджуваного процесу становила більше 80 %, що говорить про можливість застосування цього методу у промислових масштабах.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Саблій Л.А., Жукова В.С. Сучасні біотехнології видалення азоту із стічних вод // Рівненський Національний університет водного господарства та природокористування: Водопостачання та водовідведення. –2009. – с. 25-32.
2. Державний комітет будівництва, архітектури та житлової політики України : Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України № 37 від 19.02.2002, м. Київ.
3. А.Н. Ножевникова, Ю.В. Литти, В.К. Некрасова, И.С. Куличевская, Н.В. Григорьева, Н.И. Куликов, М.Г. Зубов Анаэробное окисление аммония (Анаммокс) в биопленках иммобилизованного активного ила при очистке сточных вод с низкой концентрацией загрязнений // Микробиология. – 2012. том 81, № 1, с. 28–38.
4. Загорский В.А., Данилович Д.А., Козлов М.Н., Мойжес О.В., Белов Н.А., Дайнеко Ф.А., Мухин В.А. Опыт промышленного внедрения технологий биологического удаления азота и фосфора // Водоснабжение и санитарная техника. 2001. № 12.
5. Broda E. Two kind softlitho trophsmis singin nature //Z. Allg. Mikrobiol. 1977. V. 17. P. 491–493.
6. 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.
7. 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.

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

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

9. А.М. Мальований, Й.Й. Ятчишин, М.С. Мальований Оцінка факторів, що впливають на специфічну активність процесу Анамокс//Вісник НУ«ЛП». – 2009. – 285-289.

10. Stijn W.H. Van Hulle, Helge J.P. Vandeweyer, B., Boudewijn D. Meesschaert, Peter A. Vanrolleghem, D., Pascal Dejans, Ann Dumoulin Engineering aspects and practical application of

autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams // Chemical Engineering Journal 162. – 2010. – P. 1–20.

11. Koops H.P., Buttcher B., Muller 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.

**EFFICIENCY OF ANAMMOX PROCESS FOR WASTEWATER TREATMENT FROM NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS**

**V. Shandrovych, M. Malovanyy, A. Malovanyy**

Sq. St. George ¾, National University "Lviv Polytechnic", Lviv, 79013, Ukraine. Email: mmal@polynet.lviv.ua.

Analyzed the main sources of getting nitrogen compounds in the effluent and their impact on the environment. The course of Anammox process was identified in the studied system. The research ANAMMOX - process, as the latest, effective and low-cost method of wastewater treatment from nitrogen-containing compounds. It was proven that natural zeolite can be used as a carrier for Anammox bacteria immobilization. A result of the studies have provided positive results in removal of nitrogen from wastewater. The experimental relations of Anammox process course were obtained. The long term performance of reactor confirms the stability of the process in time. The work and the results indicate the high efficiency of the process under study.

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

**REFERENCES**

1. Sablij, L.A. and Zhukova, V.S. (2009) "Modern biotechnology nitrogen removal from wastewater", *Rivnenkyj Nacional'nyj universytet vodnogo gospodarstva ta pry'rodokory'stuvannya: Vodopostachannya ta vodovidvedennya*, pp. 25-32.

2. Derzhavnyj komitet budivny'cztva, arxitektury ta zhy'tlovoyi polityky Ukrainy : Pravy'la pry'jmannya stichny'x vod pidpr'yemstv u komunal'ni ta vidomchi sy'stemy kanalizaciyi naseleny'x punktiv Ukrainy, no. 37 dated February 19, 2002, Kyiv.

3. Nozhevnikova, A.N., Litt, Yu.V., Nekrasova, V.K., Kulichevskaya, I.S., Grigoreva, N.V., Kulikov, N.I. and Zubov, M.G. (2012) "Anaerobic ammonium oxidation (anammox) in biofilms with immobilized activated sludge for wastewater treatment with low concentrations of contaminants", *Mikrobiologiya*, volume 81, no. 1, pp. 28-38.

4. Zagorskiy, V.A., Danilovich, D.A., Kozlov, M.N., Moyzhes, O.V., Belov, N.A., Dayneko, F.A. and Muhin, V.A. (2001) "Experience of industrial technology adoption biological removal of nitrogen and phosphorus", *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tehnika*, no. 12, pp. 21-27.

5. Broda E. (1977) "Two kind softlithotrophism in nature", *Z. Allg. Mikrobiol.*, Vol. 17., pp. 491–493.

6. Mulder, A., Vande Graaf, A.A., Robertson, L.A. and Kuenen, J.G. (1995) "Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed

reactor", *FEMS Microbiology Ecology*, Vol. 16., pp. 177–183.

7. Beskrovnaya, M.V. and Byikovskaya, N.V. (2009) "Modern biotechnology wastewater from mineral nitrogen compounds", *Transactions of Donetsk National University, Ser. A: Pry'rodny'chi nauky*, issue 2, pp. 345-348.

8. Anyusheva, M.G. and Kalyuzhnyi, S.V. (2007) "Anaerobic ammonium oxidation: Microbiological, biochemical and biotechnological aspects", *Uspehi sovremennoy biologii*, volume 127, no. 1, pp. 34-43.

9. Mal'ovanyj, A.M., Yatchy'shy'n, J.J. and Mal'ovanyj, M.S. (2009) "Evaluation of factors affecting the specific activity of the Anammox process", *Transactions of Lviv Polytechnic National University*, pp. 285-289.

10. Stijn, W.H., Van Hulle, Helge, J.P. Vandeweyer, B., Boudewijn, D. Meesschaert, C., Peter, A. Vanrolleghem, D., Dejans, P. and Dumoulin, A. (2010) "Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams", *Chemical Engineering Journal*, no. 162, pp. 1–20.

11. Koops, H.P., Buttcher, B., Muller, U., Pommerening Ruser, A. and Stehr, G. (1991) "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.*, Vol. 13., pp. 1689–1699.