

О. Р. Попович, Н. Ю. Вронська, В. Т. Слюсар, Я. М. Захарко
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра екології та збалансованого природокористування,

ЗАСТОСУВАННЯ ANNOMOX ПРОЦЕСУ ДЛЯ БІОЛОГІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВОД

© Попович О. Р., Вронська Н. Ю., Слюсар В. Т., Захарко Я. М., 2018

Серед точкових джерел забруднення водного середовища муніципальними стічними водами є одним із найвагоміших. Сьогодні більшість каналізаційних очисних споруд в Україні відпрацювала термін амортизації. У результаті багато станцій очищення виведено з експлуатації і стічні води потрапляють у довкілля неочищеними, що викликає серйозне занепокоєння, адже вони становлять потенційну загрозу для здоров'я та життя людей. Більшості працюючих каналізаційних очисних споруд притаманні певні недоліки. Головною причиною їх виникнення є застарілі технології, що використовуються в системах очищення. Зокрема, характерними ознаками для більшості станцій є низька енергоефективність, недостатній рівень очищення промислових і муніципальних вод. А також проблеми переробки і утилізації активного мулу. Вивчено та досліджено стічні води станцій очисних споруд з метою інтенсифікації схеми очищення промислово-побутових стічних вод з використанням біологічних технологій. Виділено джерела екологічної небезпеки для гідросфери.

Ключові слова: стічні води, мул, біологічне очищення, якість води.

O. R. Popovych, N. Yu. Vronska, V. T. Sliusar, Y. M. Zaharko

APPLICATION ANNOMOX PROCESS FOR BIOLOGICAL PURIFICATION WASTEWATER

© Popovych O. R., Vronska N. Yu., Sliusar V. T., Zaharko Y. M., 2018

According to experts, today in Ukraine a quarter of sewage treatment plants and networks worked in value term depreciation. As a result, a large number of cleaning stations decommissioned and wastewater that must be disposed of at these sites, get into the environment completely untreated, causing serious concern because they pose a potential threat to health and life. Most operating sewage treatment plants has a number of drawbacks. The main reason for their occurrence is obsolete technologies used in treatment systems. In particular, the characteristics of most plants is the low efficiency, poor sewage treatment and disposal of unresolved issues sludge. In order to intensify parameters of the industrial wastewater treatment scheme investigation of wastewater quality and activated sludge at wastewater treatment plant was carried out, using biotechnological methods according to principles of sustainable development.

Key words: wastewater, sludge, biological treatment, quality water.

Постановка проблеми. Сьогодні більшість каналізаційних споруд в Україні відпрацювали термін амортизації. Велику кількість станцій очищення виведено з експлуатації, і стоки, що повинні бути знешкоджені на цих об'єктах, потрапляють у навколишнє природне середовище неочищеними, що викликає серйозне занепокоєння, адже вони становлять загрозу для здоров'я та життя людей.

Більшість працюючих очисних споруд мають багато недоліків. Однією з причин їх виникнення є застарілі технології, що використовуються для очищення стічних вод. Для більшості станцій характерна низька енергоефективність, недостатній ступінь очищення стоків та проблема утилізації відпрацьованого активного мулу. Існує проблема забруднення відхідних стоків фільтратами сміттєзвалищ.

Існуючі технології очищення не забезпечують потрібної ефективності очищення промислових та побутових вод, а також не відповідають сучасним вимогам щодо забезпечення умов її очищення.

Моніторинг забруднення природних вод дає можливість зробити висновок, що необхідно впроваджувати нові технології, які дадуть змогу одержати воду для господарсько-побутових потреб, що відповідатиме санітарно-гігієнічним нормативам.

Важливу роль мають біологічні процеси та технології для очищення промислових вод. Очищення з використанням мікроорганізмів забезпечує високий ступінь очищення стоків.

Біотехнологічні методи можуть забезпечити потрібний рівень очищення, не вимагають значних економічних затрат і передбачають можливість отримання побічних корисних продуктів.

Точкові джерела забруднення водного середовища промисловими і муніципальними водами є найвагомішими. Як наслідок, це незадовільна робота КОС. Варто відзначити, що стандартна схема очищення міських очисних споруд є другого покоління і довгий час працює без модернізації. Дослідження проводилися з метою аналізу роботи муніципальних споруд та моніторингу якості очищення побутових і стічних вод на очисних спорудах міста Львова.

Провівши аналіз роботи муніципальних споруд та динаміку зміни забруднень води, виділено джерела екологічної небезпеки, а саме: понаднормативне забруднення очищених стоків сполуками азоту, відсутність стадії очищення від сполук фосфору, залишкове забруднення відхідних очищених стоків ПАР та фільтратами сміттєзвалища.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Очищені стічні води містять значну кількість біогенних елементів. Тому важливим є пошук сучасних ефективних методів очищення стічних вод від сполук азоту. Ефективність біологічних технологій очищення залежить від таких факторів, як температура, рівень живлення, вміст біогенних елементів, концентрації кисню, наявність токсичних речовин.

Комбінування процесів нітрифікації та денітрифікації є найпоширенішим для видалення сполук азоту. Сьогодні застосовується нова технологія очищення побутових стічних вод, коли анаеробний блок видалення азоту (денітрифікатор) розташовується на початку процесу, і здійснюється рецикл очищеної води в аеротенках, яка збагачена нітратами та нітритами ("Кейптаунська схема").

Це дає змогу знизити певну кількість азотних забруднень на початку процесу, скоротити час очищення. Також використовуються такі процеси: часткова нітрифікація або нітритація, денітрифікація за допомогою нітрифікуючих бактерій, анаеробне окиснення амонію, деамоніфікація, нітрифікація-денітрифікація метанотрофними бактеріями тощо, що отримали назви ANAMMOX, CANON, OLAND, SHARON та ін.

Одним із ефективних процесів очищення стоків від амонійного азоту є адсорбція іонів амонію природним цеолітом. Для сорбційних процесів використовували китайський кліноптилоліт, сардинський, закарпатський природні цеоліти. З отриманих результатів цих досліджень можна стверджувати про доволі високу іонообмінну здатність сорбентів..

Процес нітрифікації відбувається у два етапи. Перший етап – це перетворення амонію у нітрит, що здійснюється за допомогою мікроорганізмів-нітрифікаторів родів *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosolobus*, *Nitrosovibrio*.

За допомогою мікроорганізмів *Nitrobacter*, *Nitrospira*, *Nitrococcus* здійснюється другий етап нітрифікації – перетворення нітриту у нітрат.

Промислові стічні води очищають з використанням біологічних методів. Сполуки азоту фактично не видаляються. Біологічні процеси глибокого очищення стічних вод від азоту можна здійснювати з використанням біомаси (активного мулу), яка знаходиться у завислому стані, або ж із використанням прикріпленої (імобілізованої) біомаси. Це уможливує видалити частину азотних забруднень на початку процесу та скоротити час очищення і витрати енергії.

Таблиця 1

Порівняння характеристик процесів вилучення амонійного азоту, що ґрунтуються на ANAMMOX-реакції, з традиційними процесами

Системи	SHARON	ANAMMOX	CANON	DEAMOX	Нітрифікація-денітрифікація
Умови	аеробні	анаеробні	обмежена подача кисню	анаеробні	аеробно-анаеробні
Утворювані речовини	NH_4^+ , NO_2^-	N_2 , NO_3^-	N_2 , NO_3^-	N_2	NO_3^- , N_2O , N_2
Контроль pH	немає	немає	немає	немає	є
Потреба у кисні	низька	немає	низька	низька	висока
Потреба у ХПК	немає	немає	немає	низька	є
Продуктивність реакторів, кг N/м ³ /добу	1	6 – 12	1 – 3	1	0,05 – 4

Сьогодні ANAMMOX-процес використовують для очищення стічних вод, що містять високі концентрації амонію.

Оскільки ANAMMOX-бактерії є автотрофними, перетворення аміаку у газ N_2 може відбуватися без додавання органічної речовини. ANAMMOX-бактерії є чітко автотрофними і тому умови їхнього існування повинні бути безкисневими. Для ефективного функціонування ANAMMOX-бактерій є величина температури та pH.

Досліджено, що максимальна активність неадаптованої ANAMMOX-біомаси коливалася від 35 до 40 °C, а температура 45 °C викликає незворотне зниження активності ANAMMOX-бактерій. Оптимальний інтервал значень pH для ANAMMOX-процесу – від 6,7 до 8,3 з оптимальним значенням, що дорівнює 8,0.

Мета роботи – дослідити роботу очисних споруд та нових методів очищення стічних вод від амонійного азоту, що є актуальним і важливим для підвищення екологічної безпеки гідросфери.

Експериментальні дослідження та їх аналіз. Об'єктом експериментальних досліджень було очищення міських стічних вод від забруднювачів різної природи (оптимізація процесу очищення стічних вод від сполук амонію в аеротенках, очищення висококонцентрованих амонійних стоків – фільтратів обезводнення відпрацьованого активного мулу, очищення від ПАР).

Розроблення заходів зниження рівня екологічної небезпеки очищенням муніципальних стоків від сполук азоту, ПАР і було предметом досліджень.

Основним процесом очищення стічних вод від іонів амонію є процес нітрифікації. Проте цей процес є доволі енергозатратним у зв'язку із високою витратою кисню на аерацію. Тому доцільно було б мінімізувати енергозатрати за допомогою впровадження автоматичного регулювання подачі кисню залежно від концентрації амонійного азоту у стоках, які очищаються. Забруднення відхідних очищених стоків ПАР відбувається, коли період біологічного розкладу ПАР перевищує період перебування їх у муніципальних очисних спорудах. Тому необхідно було дослідити період біорозкладу ПАР. Це дає можливість регулювати подачу забруднених такими сполуками стоків із підприємств на очисні споруди. Процес можна здійснити попереднім очищенням стоків із вмістом ПАР та з великим періодом біологічного розкладу, спочатку на локальних очисних спорудах

підприємств, а після цього скиданням їх у міські каналізаційні очисні споруди. Фільтрат від центрифугування відпрацьованого активного мулу має високу концентрацію азоту амонійного (до 1500 мг/л). Сьогодні поширений процес ANAMMOX. Можливість його впровадження на міських каналізаційних очисних спорудах дала б змогу б очищати такі висококонцентровані амонійні стоки з мінімальною кількістю енергозатрат. Присутність нітратів у воді свідчить про давність забруднення органічними сполуками. Тому важливо використовувати сучасні методи та технології для усунення сполук азоту з води.

Для проведення іммобілізації бактерій необхідно було вибрати сорбенти. Для іммобілізації ANAMMOX-бактерій використовували природні цеоліти. Досліджувався природний цеоліт клиноптилоліт Сокирницького родовища (Хустський район, Закарпатської області). Сокирницьке родовище природних цеолітів є одним із найбільших у світі.

Мінеральний склад цеолітової породи представлений клиноптилолітом 60–90 %, кварцом та польовим шпатом 6–7 %, глинистими мінералами – 2–6 %, плагіоклазом – до 2 %.

Хімічний склад та фізико-хімічні властивості цеоліту клиноптилоліту наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Хімічний склад клиноптилоліту

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	CaO+ MgO
Вміст, %	70,21	12,27	1,2	0,55	0,14	0,073	0,033	3,05	1,77	0,10	10,604

Хімічний склад відповідає формулі для цеоліту клиноптилоліту: $0,2\text{Na}_2\text{O} \times 0,26\text{K}_2\text{O} \times 0,43\text{CaO} \times 0,2\text{MgO} \times 9,57\text{SiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,09\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Клиноптилоліт має високі термостійкість, кислотостійкість та стійкість до дії лугів, що дає змогу використовувати його у різних технологічних процесах. Стійкість кристалічної ґратки значною мірою збільшує ефективність їхньої дії.

Крім фізіологічних груп у бактеріальному складі активного мулу розрізняють екологічні групи, кожна з яких об'єднує мікроорганізми, що існують у певному температурному діапазоні і за певних концентрацій розчиненого кисню. Концентрація активного мулу каналізаційних очисних споруд (КОС-II) м. Львова становить приблизно 2 г/л.

Найширше застосовуються у мийних засобах аніонні, неіоногенні та амфотерні ПАР, які і були предметом наших досліджень.

Для дослідження були вибрані найхарактерніші для відповідних класів ПАР, інформація по яких наведена у табл. 3.

Усі перераховані та описані у табл. 3 ПАР виступають сировиною для виробництва промислових та побутових мийних засобів. ПАР, особливо амфотерної групи, виступають базовим компонентом косметичних, побутових та індустріальних очищувачів та забезпечують високу піноутворювальну здатність.

Для дослідження ANAMMOX-процесу використовувалось штучно створене водне середовище, яке містило іони амонію та нітриту. Модельний розчин готувався у чотирьох 60-літрових бочках, відповідно до потреби (залежно від витрати). Середовище містило речовини з відповідними концентраціями: Na₂HPO₄ – 59 мг/л; NaNO₂ – 100 мг/л; NH₄Cl – 70 мг/л; NaHCO₃ – 714 мг/л; KCl – 373 мг/л; розчин мікроелементів – 1 мл/л. У модельні розчини додавали необхідну кількість активного мулу з діючої очисної станції КОС-2.

Розчин мікроелементів, що забезпечував нормальний розвиток ANAMMOX-бактерій, готували за такою методикою і з використанням таких 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.

Температура колони з мікроорганізмами була постійною у межах 25–32 °С. pH середовища на вході підтримувалось у межах 7,5–8,1. У приготованому водному середовищі pH було вищим від

потрібного для нормального функціонування біомаси. Тому його величина коригувалась до необхідного значення додаванням розведеної H_2SO_4 . Витрата стічної води коливалась у межах 14,5–19,0 мл/хв.

Таблиця 3

Характеристика ПАР

Номер ПАР	Хімічна назва	Хімічна формула
Неіоногенні ПАР		
1	Алкілполіглюкозид (C8-C10, C10-C16) (AlkylPolyglucoside)	Не визначена
2	Алкіглюкозид (C8-C10) (Alkylglucoside)	Не визначена
3	Етоксильований жирний спирт (C13-C15), EO8 Alkoxyatedfattyalcohol	Не визначена
4	Етоксильований спирт (C9-C11), EO8 (Alcholethoxylate)	Не визначена
Аніонні ПАР		
5	Додecilбензосульфокислота (Dodecylbenzenesulfonicacid)	$C_{18}H_{30}SO_3$
6	Натрію лаурет сульфат (Sodiumlaurethsulphate)	$C_{12}H_{25}SO_4Na$
Амфотерні ПАР		
7	Динатрійкоамфодіпропіонат (Disodiumcocoamphodipropionate)	$C_{10}H_{18}N_2Na_2O_5$
8	N-алкіламінопропіл гліцин (N-Alkylaminopropylglycine)	Не визначена

З метою оцінювання здатності до повного аеробного біологічного розкладання ПАР у водному середовищі, у склянках аналізували біохімічне споживання кисню (БСК). Тривалість дослідження становила 28 діб.

Розчин випробовуваної ПАР у водному середовищі як єдине джерело вуглецю і енергії інокулювали порівняно малою кількістю мікроорганізмів і зберігали у заповнених доверху закритих склянках у темряві. Температура становила 21 °C.

Для проведення досліджень були відібрані проби стічної води із вторинних відстійників Львівських міських очисних споруд (без пластівців мулу) з оптимальною кількістю активних клітин від 10^3 до 10^5 см³. Як стандартну сполуку використовували ацетат натрію (CH_3COONa). Температура інкубування становила $21 \pm 0,5$ °C;

Методика експериментального дослідження проводилась за двома стадіями.

Перша стадія – це виконання на експериментальній установці біологічного очищення періодичної дії дослідження впливу фільтрату Львівського полігону ТПВ на процес біологічного очищення. Процес аерації тривав 6 год для різних значень концентрації фільтрату.

Другий етап – це виконання на експериментальній установці біологічного очищення *неперервної дії*. Проводили дослідження впливу фільтрату Львівського полігону твердих побутових відходів на процес біологічного очищення протягом 10–14 діб з метою вивчення тривалого у часі впливу суміші стічних вод Львівських КОС-II з фільтратом на активний мул аеротенків КОС-II та на ефект очищення стічних вод. Були проведені хімічні аналізи стічних вод на вході та на виході експериментальної установки.

Висновки. Проведено моніторинг ефективності роботи КОС міста Львова та оцінка роботи аеротенків тощо.

Вивчена можливість очищення господарсько-побутових стоків від поверхнево активних речовин за допомогою експериментальних досліджень їх здатності до біорозкладу. Запропоновано використання ANAMMOX- процесу для очищення висококонцентрованих стоків, що утворюються після стадії зневоднення відпрацьованого активного мулу.

1. Broda E. Two kinds of lithotrophs missing in nature / E. Broda // *Zeitschrift fur Allgemeine Mikrobiologie*. – 1977. – No. 17. – P. 491–493. 2. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam / van der Star W. R. L., Abma W. R., Blommers D. [et al.] // *Water Research*. – 2007. – No. 41. – P. 4149–4163. 3. Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configuration / Strous M., Van Gerven E., Zheng P. [et al.] // *Water Research*. – 1997. – No. 31(8). – P. 1955–1962. 4. Методика фотометричного визначення нітрит-іонів з реактивом Грісса в поверхневих та очищених стічних водах: КНД 211.1.4.023-95. – К., 1995. – 14 с. – (Керівний нормативний документ). 5. Якість води. Визначення нітрату. Частина 3: Спектрометричний метод із застосуванням сульфосаліцилової кислоти (ISO 7890-3: 1988, MOD) : ДСТУ 4078-2001. – [Чинний від 2001-12-28]. – К.: Держстандарт України, 2002. – 7 с. – (Національний стандарт України). 6. Якість води. Визначення розчиненого кисню. Йодометричний метод (ISO 5813:1983, IDT): ДСТУ ISO 5813:2004. – [Чинний від 2004-08-02]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 7 с. – (Національний стандарт України). 7. Оцінювання здатності до повного аеробного біологічного розкладання органічних сполук у водному середовищі. Метод із застосуванням аналізу біохімічного споживання кисню (метод закритої склянки) (ISO 10707:1994, MOD): ДСТУ 4175:2003. – [Чинний від 2004-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 12 с. – (Національний стандарт України). 8. Якість води. Визначання хімічної потреби в кисні (ISO 6060:1989, IDT): ДСТУ ISO 6060:2003. – [Чинний від 2003-10-06]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 6 с. – (Національний стандарт України). 9. Шандрович В. Т. Застосування процесу Апаттох для очищення стічної води / В. Т. Шандрович, М. С. Мальований // *Матер. XXI (щорічної) Міжнар. наук.-техн. конф. “Екологічна і техногенна безпека. Охорона водного і повітряного басейнів. Утилізація відходів”* (Харків, 21–22 листопада 2013 р.). – Харків, 2013. – 113 с. 10. Проблема негативного впливу на гідросферу поверхнево-активних речовин та синтетичних мийних засобів / Мальований М. С., Дедик Л. М., Мараховська С. Б. та ін. // *Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України: зб. наук.-техн. пр.* – Львів: РВВ НЛТУ України, 2015. – № 25.2. – С. 96–103.