УДК 628. 33

Саблій Л.А., к.т.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ВИДАЛЕННЯ СПОЛУК АЗОТУ ПРИ ОЧИЩЕННІ СТІЧНИХ ВОД В СИСТЕМІ АНАЕРОБНО-АЕРОБНИХ БІОРЕАКТОРІВ

Для очищення висококонцентрованих за органічною речовиною стічних вод запропонована ефективна технологія ступеневого анаеробно-аеробного очищення. Досліджено перетворення сполук азоту в процесі очищення стічних вод. Одержані високі ефекти очищення від різних форм азоту і висока якість очищеної води.

The effective stage anaerobic-aerobic treatment technology of high concentrated for organic matters wastewater is proposed. The azotes reduction at wastewater treatment process is investigated.The high treatment effects from different azotes forms and high quality of treated water is received.

Стічні води, що утворюються на молокопереробних заводах, містять високі концентрації сполук азоту у вигляді високомолекулярних речовин – білків і продуктів їх розпаду: амінокислот, аміаку, солей амонію.

Концентрація азоту загального в стічних водах молокозаводів може досягати 60-100 мг/л, азоту амонійного – 15-50 мг/л [1 - 4].

Скид у водойми стічних вод, що містять сполуки амонію, призводить до зменшення кількості розчиненого кисню, який буде витрачатись на окислення іонів амонію, до отруєння риби, до забруднення близько розташованих ґрунтових вод, до посилення процесів «цвітіння» і заростання (евтрофікації) водойм.

Для очищення стічних вод від сполук азоту використовують методи нітрифікації та денітрифікації [5, 6]. Недоліками традиційної біотехнології нітрифікації-денітрифікації є високі енерговитрати на проведення нітрифікації і забезпечення потрібної для денітрифікації кількості органічної речовини, яка легко біологічно розкладається.

Видалення сполук азоту в традиційних аеротенках здійснюють в процесах нітрифікації і денітрифікації. Якщо стічні води містять велику кількість органічних речовин, то кисень, який подається в споруди, поглинають гетеротрофні мікроорганізми, що беруть участь у процесі окислення органічних речовин. Тоді нітрифікатори, які присутні в біоценозі активного мулу разом із гетеротрофами, знаходяться у невигідному становищі, адже їм не вистачає кисню для окислення амонійного азоту, яке вони розпочинають тільки після

того, як органічні речовини використані, діяльність гетеротрофів вийшла на стаціонарний режим, і в стічній воді є розчинений кисень [5].

Задачею досліджень було встановити можливість і ефективність видалення сполук азоту з стічної води на запропонованій моделі анаеробно-аеробної технології очищення, установити технологічні показники роботи споруд: навантаження за сполуками азоту на мул, швидкість процесів, окисну потужність біореакторів за сполуками азоту для досягнення необхідної якості очищеної води.

Для біологічного очищення висококонцентрованих стічних вод молокозаводів пропонується багатоступеневе анаеробно-аеробне очищення з використанням багатомулової системи, реалізованої на п'яти модельних біореакторах: двох анаеробних (I та II ступенів), двох аноксидних (I, II ступенів) і аеробного, устаткованих носіями «ВІЯ» для іммобілізації і утримування мікроорганізмів. Використання спочатку анаеробного процесу дозволяє суттєво знизити концентрацію органічних речовин у стічній воді. На основі матеріального балансу можна встановити, що в анаеробних процесах азот загальний при розщепленні утворює аміак, виділяє 15-18% газу (N_2), близько 2% йде на приріст мулу. Продуктами взаємодії аміаку із водою і вуглекислотою є гідрооксид амонію і двовуглекислий амоній, які на виході з анаеробної стадії обумовлюють слабо лужне середовище (pH 7,6-8,0). В аноксидних і аеробному біореакторах амонійний азот окислюється в процесі нітрифікації до нітритів і нітратів. Видалення газоподібного азоту збільшується в аноксидних біореакторах за рахунок анамокс-процесу, а в аеробному біореакторі – денітрифікації в товщі біомаси обростань.

Розділення процесів очищення на ступені дозволяє при зменшенні концентрації органічних речовин на кожному наступному ступені здійснити ефективне видалення сполук азоту із стічної води. Зменшення концентрації органічних речовин на аноксидних і в аеробній ступенях біореакторів створює умови для розвитку нітрифікаторів, які окислюють амонійний азот в нітрити і в нітрати.

На кожному ступені відбувається розвиток специфічного біоценозу за рахунок автоселекції мікроорганізмів, найбільш пристосованих до даних умов. З метою збільшення концентрації біомаси в біореакторах установлено носії «ВІЯ» з штучного волокна з високорозвиненою поверхнею, на яких прикріплюються і утримуються селекціоновані на даному ступені очищення гідробіонти [7].

В анаеробних біореакторах розщеплення органічних речовин, в тому числі сполук азоту, здійснювали гетеротрофні бактерії-анаероби. В аноксидних продовжувалось розкладення органічного азоту гетеротрофами і нітрифікація амонійного азоту, який утворився в анаеробних біореакторах. Розділення процесу на ступені дозволяє при зменшенні концентрації органічних речовин створити умови для життєдіяльності нітрифікаторів, конкуруючих за кисень з

гетеротрофними мікроорганізмами. Наявність в аноксидних біореакторах одночасно аміаку і нітритів сприяє розвитку автотрофних анамокс-бактерій, які окислюють аміак з допомогою нітритів до N_2, інтенсивно видаляючи сполуки азоту із стічної води вже після аноксидних ступенів. Ефективному перебігу анамокс-реакцій сприяє і pH середовища в цих біореакторах (7,6-8,0). Отже зменшення концентрації азоту загального на виході з аноксидних біореакторів можна пояснити в основному утворенням і видаленням з розчину газоподібного азоту і частковою витратою азоту на приріст клітинної маси мікроорганізмів (до 2 %).

В аеробному біореакторі завершуються процеси розкладення органічних сполук азоту, відбувається нітрифікація в процесі життєдіяльності автотрофних бактерій-нітрифікаторів. В товщі біомаси, іммобілізованої на носіях, в аноксидних умовах відбувається процес денітрифікації під дією гетеротрофних бактерій. Присутність мікроорганізмів різних трофічних ланок призводить до саморегулювання чисельності біоценозів, мінералізації органічної речовини біомаси і, як результат, зменшення кількості біомаси.

Дослідження проводили при сталій витраті модельного розчину молочної сироватки, яка становила 125 мл/год. Концентрацію азоту загального на вході в модельну установку змінювали від 18,4 до 90 мг/л шляхом розбавлення молочної сироватки відстояною водопровідною водою. Для аналізу ефективності очищення стічної води від сполук азоту в біореакторах визначали концентрації сполук азоту на вході і виході з біореакторів за азотом загальним ($N_{заг}$), азотом амонійним (N_{NH3}), нітритами (N_{NO2}) і нітратами (N_{NO3}) [8]. Азот органічний визначали за формулою

$$N_{орг} = N_{заг} - (N_{NH3} + N_{NO2} + N_{NO3}).$$

Таблиця 1

Ефективність очищення стічних вод від сполук азоту в анаеробному біореакторі I ступеня

Показник	№ досліду				
	1	2	3	4	5
Концентрація на вході в споруду $N_{заг}^{поч}$, мг/л	18,4	32,1	40,5	76,3	90
Концентрація на виході, мг/л: $N_{заг}^{кін}$,	15,2	26,7	33,6	63,4	74,7
$N_{орг}^{кін}$,	6,4	11,8	15,6	30,8	37,8
$N_{NH3}^{кін}$	8,8	14,9	18	32,6	36,9
Ефект очищення, %: від $N_{заг}$,	17,4	16,8	17	16,9	17
від $N_{орг}$	65,2	63,2	61,5	59,6	58

На проточній моделі проведено серію досліджень анаеробно-аеробної технології очищення стічних вод від сполук азоту.

Таблиця 2

Ефективність очищення стічних вод від сполук азоту в анаеробному біореакторі II ступеня

Показник	№ досліду				
	1	2	3	4	5
Концентрація на вході в споруду, мг/л: $N_{заг}^{поч}$,	15,2	26,7	33,6	63,4	74,7
$N_{орг}^{поч}$,	6,4	11,8	15,6	30,8	37,8
$N_{NH3}^{поч}$	8,8	14,9	18	32,6	36,9
Концентрація на виході, мг/л: $N_{заг}^{кін}$,	12,6	22,2	27,9	52,6	62
$N_{орг}^{кін}$,	2,2	4,2	5,8	11,9	15,3
$N_{NH3}^{кін}$	10,4	18	22,1	40,7	46,7
Ефект очищення, %: від $N_{заг}$,	17,1	16,9	17	17	17
від $N_{орг}$	65,6	64,4	62,8	61,4	59,5

Таблиця 3

Ефективність очищення стічних вод від сполук азоту в аноксидному біореакторі I ступеня

Показник	№ досліду				
	1	2	3	4	5
Концентрація на вході в споруду, мг/л: $N_{заг}^{поч}$,	12,6	22,2	27,9	52,6	62
$N_{орг}^{поч}$,	2,2	4,2	5,8	11,9	15,3
$N_{NH3}^{поч}$	10,4	18	22,1	40,7	46,7
Концентрація на виході з споруди, мг/л: $N_{заг}^{кін}$,	8,52	16,61	21,72	42,03	51,5
$N_{орг}^{кін}$,	1,32	1,77	2,45	5,41	7,28
$N_{NH3}^{кін}$	3,96	7,33	9,26	17,9	21,74
$N_{NO2}^{кін}$	0,13	0,3	0,4	1,42	2,28
$N_{NO3}^{кін}$	3,11	7,21	9,61	17,3	20,2
Ефект очищення, %: від $N_{заг}$,	32,4	25,2	22,2	20,1	16,9
від $N_{орг}$,	60,2	57,9	57,7	54,5	52,4
від N_{NH3}	61,9	59,3	58,1	54,8	47,5

Концентрацію біомаси, іммобілізованої на носіях, і вільно плаваючого активного мулу визначали ваговим методом за сухою і беззольною речовиною.

Результати досліджень в анаеробних біореакторах наведено в табл. 1 і 2.

Таблиця 4

Ефективність очищення стічних вод від сполук азоту
в аноксидному біореакторі II ступеня

Показник	№ досліду				
	1	2	3	4	5
Концентрація на вході в споруду, мг/л: $N_{заг}^{поч}$,	8,52	16,61	21,72	42,03	51,5
$N_{орг}^{поч}$,	1,32	1,77	2,45	5,41	7,28
$N_{NH3}^{поч}$,	3,96	7,33	9,26	17,9	21,74
$N_{NO2}^{поч}$,	0,13	0,3	0,4	1,42	2,28
$N_{NO3}^{поч}$	3,11	7,21	9,61	17,3	20,2
Концентрація на виході з споруди, мг/л: $N_{заг}^{кін}$,	5,76	11,66	15,89	30,73	41,23
$N_{орг}^{кін}$,	0,4	0,69	1,04	2,38	3,58
$N_{NH3}^{кін}$	1,86	3,85	4,98	10	12,67
$N_{NO2}^{кін}$	0	0,12	0,37	0,6	1,48
$N_{NO3}^{кін}$	3,5	7,0	9,5	17,75	23,5
Ефект очищення, %: від $N_{заг}$,	32,4	29,8	26,8	26,9	19,9
від $N_{орг}$,	69,7	61	57,6	56	50,8
від N_{NH3}	53	47,5	46,2	44,1	41,7

Як видно, в анаеробних умовах за участю мікроорганізмів-гетеротрофів відбувається розщеплення органічного азоту з утворенням аміаку – концентрація амонійного азоту на виході з біореакторів збільшується. Ефект розкладення органічного азоту в анаеробному біореакторі I ступеня складає 58-65%, в анаеробному II ступеня – 60-66%. Загалом в двох анаеробних біореакторах кількість органічного азоту знижується на 83-88%, що свідчить про високий ступінь розпаду білкових сполук в біореакторах з іммобілізованими мікроорганізмами, порівняно з метантенками (54% [5]). Зменшення концентрації азоту загального (~ на 17%) пов’язане з виділенням газів N_2, NH_3 і витратою азоту на приріст біомаси мікроорганізмів.

Результати досліджень в аноксидних біореакторах наведено в табл. 3 і 4.

В аноксидних умовах за участю мікроорганізмів-гетеротрофів також відбувається розщеплення органічного азоту з утворенням амонію, який частково окислюється до нітритів і нітратів мікроорганізмами-нітрифікаторами в присутності обмеженої кількості кисню. Інша частина амонію в анаеробних умовах окислюється до газоподібного азоту анамокс-бактеріями, які використовують утворений в результаті нітрифікації азот нітритів. Ефект розкладення органічного азоту в аноксидному біореакторі I ступеня складає 52-60%, в аноксидному II ступеня – 51-70%. Загалом в двох аноксидних біореакторах кількість органічного азоту знижується на 77-82%. Зменшення рівня азоту загального до 32% в кожному ступені аноксидної обробки і до 52% в обох ступенях пов'язане з виділенням газів N_2 (в анамокс-процесі), NH_3 і витратою азоту на приріст біомаси мікроорганізмів.

В табл. 5 наведено результати досліджень в аеробному біореакторі – останньому ступені анаеробно-аеробного очищення.

Таблиця 5

Ефективність очищення стічних вод від сполук азоту в аеробному біореакторі

Показник	№ досліду				
	1	2	3	4	5
Концентрація на вході в споруду, мг/л: $N_{заг}^{поч}$,	5,76	11,66	15,89	30,73	41,23
$N_{орг}^{поч}$,	0,4	0,69	1,04	2,38	3,58
$N_{NH3}^{поч}$,	1,86	3,85	4,98	10	12,67
$N_{NO2}^{поч}$,	0	0,12	0,37	0,6	1,48
$N_{NO3}^{поч}$	3,5	7,0	9,5	17,75	23,5
Концентрація на виході з споруди, мг/л: $N_{заг}^{кін}$,	4,66	9,46	13,09	25,53	34,63
$N_{орг}^{кін}$,	0,17	0,3	0,52	1,31	2,08
$N_{NH3}^{кін}$	0,1	0,4	0,62	1,4	1,8
$N_{NO2}^{кін}$	0	0,03	0,15	0,2	0,25
$N_{NO3}^{кін}$	4,39	8,73	11,8	22,62	30,5
Ефект очищення, %: від $N_{заг}$,	19,1	18,9	17,6	16,9	16
від $N_{орг}$,	57,5	56,5	50	45	42
від N_{NH3}	94,6	89,6	87,6	86	85,8

В аеробних умовах за участю мікроорганізмів-гетеротрофів відбувається розщеплення залишків органічного азоту, що міститься в стічній воді на виході з аноксидного біореактора II ступеня, з утворення аміаку, який окислюється до нітритів і нітратів мікроорганізмами-нітрифікаторами в присутності

кисню. Ефективність окислення аміаку досягає високих величин – 86-95%. Ефект розкладення органічного азоту досягає 57,5%. Зменшення вмісту азоту загального до 19% пов'язане з виділенням газоподібного N_2 в процесі денітрифікації, який відбувається в товщі біомаси обростань на «Віях», і витратою азоту на приріст біомаси мікроорганізмів.

В табл. 6 наведено технологічні показники роботи установки анаеробно-аеробного очищення, визначені за азотом загальним і азотом органічних сполук.

Таблиця 6

Технологічні показники роботи установки

Показник	Анаеробний біореактор I ступеня	Анаеробний біореактор II ступеня	Аноксидний біореактор I ступеня	Аноксидний біореактор II ступеня	Аеробний біореактор
Концентрація на вході в споруду, мг/л: $N_{заг}^{поч}$,	18,4-90	15,2-74,7	12,6-62	8,52-51,5	5,76-41,23
$N_{орг}^{поч}$	18,4-90	6,4-37,8	2,2-15,3	1,32-7,28	0,4-3,58
Концентрація на виході з споруди, мг/л: $N_{заг}^{кін}$,	15,2-74,7	12,6-62	8,52-51,5	5,76-41,23	4,66-34,63
$N_{орг}^{кін}$	6,4-37,8	2,2-15,3	1,32-7,28	0,4-3,58	0,17-2,08
Навантаження за $N_{заг}$ на мул, мг/(г·год)	0,42-2,04	0,35-1,7	0,96-4,7	0,75-4,56	0,61-4,37
Окисна потужність за $N_{орг}$, г/(м^3·добу)	45,8-199,2	16-85,9	3,36-30,6	3,51-14,12	0,88-5,72
Швидкість окислення $N_{орг}$, мг/(г·год)	0,27-1,19	0,1-0,51	0,07-0,61	0,08-0,33	0,02-0,16

Навантаження за $N_{заг}$ і швидкість окислення $N_{орг}$ визначено в мг з розрахунку на 1 г беззольної речовини мулу за 1 годину.

Як свідчать результати досліджень, використання анаеробних біореакторів з іммобілізованими на волокнистих носіях мікроорганізмами для очищення висококонцентрованих за органічною речовиною стічних вод дозволяє одержати високу окисну потужність споруд за органічним азотом до 200 г $N_{орг}$/(м^3·добу) на I ступені і до 90 г $N_{орг}$/(м^3·добу) на II ступені при високому

навантаженні за $N_{заг}$ на мул відповідно до 2,04 мг/(г·год) і до 1,7 мг/(г·год). По мірі очищення стічної води окисна потужність біореакторів зменшується. В технологічному ланцюгу в наступних за анаеробними біореакторами аноксидних I і II ступеня та аеробному біореакторах окисна потужність зменшується від 30,6 (в аноксидному I ступеня) і 14,12 (в аноксидному II ступеня) до 6 г $N_{орг}$/($м^3$·добу) (в аеробному) при навантаженні за $N_{заг}$ на мул відповідно від 4,7 мг/(г·год) і 4,56 мг/(г·год) до 4,37 мг/(г·год), що можна пояснити зменшенням концентрації біомаси в зазначених спорудах. Така сама залежність спостерігається і для швидкості окислення $N_{орг}$, яка зменшується від 1,19 в анаеробному біореакторі I ступеня до 0,16 мг/(г·год) в аеробному біореакторі.

Отже, використання анаеробно-аеробної технології, яка реалізується за допомогою багатоступеневої проточної системи біореакторів з анаеробними умовами на перших ступенях, аноксидними – на наступних і аеробними – наприкінці, обладнаними волокнистими носіями для іммобілізації мікроорганізмів різних трофічних рівнів з метою трансформації та видалення сполук азоту із висококонцентрованих за органічними речовинами стічних вод (на прикладі стічних вод молокозаводів) дозволяє одержати високі показники окисної потужності очисних споруд, особливо на анаеробних ступенях, швидкості окислення сполук азоту, досягти високих показників очищення: ефекту видалення азоту органічних сполук – 98-99%, концентрацій сполук азоту в очищеній воді на виході з останнього – аеробного біореактора: азоту амонійного до 0,5-1,8 мг/л, азоту нітритів до 0,03-0,25 мг/л і азоту нітратів до 9-31 мг/л, які відповідають вимогам до скиду очищених стічних вод у водойму.

1. Саблій Л.А., Жукова В.С. Вдосконалення роботи каналізаційних очисних споруд // Водопостачання та водовідведення. – № 5. – 2008. – С. 33-36. **2**. Саблій Л.А., Кононцев С.В. Біотехнологія очищення стічних вод підприємств молочної промисловості // Вісник УДУВГП. Вип. 2 (21). – 2003. – С. 142-150. **3**. Горбань Н.С. Очистные сооружения предприятий мясной и молочной промышленности // Матеріали науково-практичної конференції «Вода та Довкілля» V Міжнародного Водного Форуму «AQUA UKRAINE - 2007», 9-11 жовтня 2007, Київ. – К.: 2007, С. 109-110. **4**. Дятлова Т.В., Певнев С.Г., Федоровская Т.Г. Очистка сточных вод молокозаводов // Водоснабжение и санитарная техника. – № 2. – 2008. – С. 12-15. **5**. Яковлев С.В., Скир- дов И.В., Швецов В.Н. и др. Биологическая очистка производственных сточных вод: Процессы, аппараты и сооружения / под ред. С.В. Яковлева. – М.: Стройиздат, 1985. – 208 с. **6**. Хенце М. Очистка сточных вод: пер. с англ. /Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. – М.: Мир, 2009. – 480 с. **7**. Гвоздяк П.І. За принципом біоконвеєра (Біотехнологія охорони довкілля) // Вісн. НАН України. – № 3. – 2003. – С. 29-36. **8**. Унифицированные методы анализа воды / под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия. – 376 с. **9**. Мацнєв А.І., Проценко С.Б., Саблій Л.А. Моніторинг та інженерні методи охорони довкілля. – Рівне: ВАТ "Рівненська друкарня", 2000. – 504 с.

Рецензент: к.т.н., доцент Сівак В.М. (НУВГП)