



УКРАЇНА

(19) UA (11) 33353 (13) U  
(51) МПК (2006)  
C02F 3/30МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ БІОЛОГІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД АМОНІЙНОГО АЗОТУ

1

2

(21) u200712571

(22) 13.11.2007

(46) 25.06.2008, Бюл. № 12, 2008 р.

(72) ГВОЗДЯК ПЕТРО ІЛЛІЧ, UA, БЕЗКРОВНА  
МАРИНА ВІКТОРІВНА, UA, МИХАЙЛОВСЬКА МА-  
РИНА ВІКТОРІВНА, UA(73) ГВОЗДЯК ПЕТРО ІЛЛІЧ, UA, БЕЗКРОВНА  
МАРИНА ВІКТОРІВНА, UA, МИХАЙЛОВСЬКА МА-  
РИНА ВІКТОРІВНА, UA(57) 1. Спосіб очищення стічних вод від амонійного азоту, що включає двостадійну біологічну очистку у біореакторах із іммобілізаційними насадками, з залученням нітрифікуючих бактерій та анаммох-бактерій, який **відрізняється** тим, що під час першої стадії очистки стічні води розподіляються на два потоки у заданому співвідношенні по об'єму,

при цьому один із них подають в аеробний біореактор, де він обробляється нітрифікуючими бактеріями, а другий - в анаеробний біореактор, де відбувається обробка гетеротрофними анаеробними бактеріями, з наступним об'єднанням розподіленого потоку в апаммох-біореакторі, де відбувається друга стадія очистки.

2. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що час обробки першого потоку води нітрифікуючими бактеріями співпадає з часом обробки другого потоку анаеробними гетеротрофними бактеріями.

3. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що всі задіяні в процесі бактерії іммобілізують на підходящих носіях, наприклад, з супертонкого хімічного волокна, - носіях типу "ВІЯ".

Корисна модель відноситься до біологічного очищення води від амонійного азоту і може бути використана в очищенні промислових, сільськогосподарських, побутових, міських стічних вод, вод, що витікають з-під сміттєзвалищ побутових відходів, зливових, поверхневих і підземних вод.

Очищення води від неорганічних сполук азоту, зокрема, амоніаку, є складною проблемою, яка вирішується, головним чином, в результаті біологічних процесів нітри- і денітрифікації. Класична схема такого очищення включає три ступені: 1) окиснення амонію до нітриту (нітрифікація) ( $\text{NH}_3^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ ); 2) окиснення нітриту до нітрату (нітратація) ( $\text{NC}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ ) і на кінець; відновлення нітрату до молекулярного азоту (денітрифікація) ( $\text{NO}_3^- + \text{органіка} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

Перші два ступені здійснюються спочатку автотрофними мікроорганізмами (роду *Nitrosomonas* та ін.), потім автотрофними ж бактеріями (роду *Nitrobacter* та ін.) при інтенсивній аерації та подачі  $\text{CO}_2$  (для нарощування біомаси), а у третьому ступені задіюються різноманітні мікроорганізми (родів *Pseudomonas*, *Flavohacterium*, *Bacillus*, *Corynebacterium* тощо), які в анаеробних умовах при інтенсивному перемішуванні та при наявності легкодоступних органічних сполук, наприклад, ме-

танолу, відновлюють нітрати до вільного азоту, що у газовому стані покидає воду і надходить в атмосферу [Михайловська, Гвоздяк, 2007р.; Ковальчук, 2003р.].

Останнім часом, завдяки відкриттю так званого апаммох-процесу (Anaerobic Ammonia Oxidation) з'явилася можливість значно спростити і здешевити біологічне очищення води від амонійного азоту [патент США 5078884].

На основі апаммох-бактерій запропоновано ряд технологічних схем: SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite), CANON (Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite), BABE (Bio Augmentation Batch Enhanced), OLAND (Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification) та інші [Михайловська, Гвоздяк, 2007; US Patent 6,183,642 B1 EP 0826639 B1; WO 98/07664; WO 00/05176 тощо].

Відомі способи здійснюються активним мулом, збагаченим нітрифікуючими бактеріями, при постійному контролі відбору мулу таким чином, щоб гідравлічний час перебування стічних вод в очисній споруді був меншим від віку ("возраста") мулу (the Sludge Retention Time), та апаммох-бактеріями, що проводять реакцію  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Процеси аеробної нітрифікації та анаеробної апаммох-стадії відбуваються з усією стіч-

(13) U

(11) 33353

(19) UA

ною водою в одному і тому ж реакторі, де на твердих носіях іммобілізуються як нітрифікуючі мікроорганізми (у верхніх шарах біоплівки), так і денітрифікуючі бактерії (у глибинних, внутрішніх шарах біоплівки), або послідовно у двох різних біореакторах - аеробному нітрифікаторі та наступному денітрифікаційному реакторі [WO 00/05176; WO 98/07664; US 6,183,642 B1; US 2005/0087489 A1].

Загальним і дуже суттєвим недоліком описаних вище способів є необхідність безперервно, ретельно і чітко контролювати концентрацію нітритів, що утворюються при нітрифікації, з тим, щоб підтримувати стехіометрію наступного апаттох-процесу, тобто, щоби цих нітритів утворилося якраз стільки, скільки потрібно для анаеробного окислення ними того амонію, що залишився у стічній воді без змін.

З цією метою застосовуються засоби вимірювання та контролю певних параметрів (аерації, pH, температури), концентрації  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  тощо. Так, наприклад, вдаються до підвищення pH (до 7,2) - додають в певний момент луг або стічні води, що містять бікарбонат для пригнічення нітрифікації тощо.

Все це суттєво ускладнює процес і вимагає для його обслуговування висококваліфікованого персоналу (a person skilled in the art).

Загальновідомо, що хімічний склад будь-яких (промислових, сільськогосподарських, побутових і т.д.) стічних вод безперервно і хаотично (непередбачувано) коливається, у тому числі і за таким показником, як концентрація амонію у цих водах. Тому дуже важко (а практично неможливо) настільки точно контролювати мікробний аеробний процес, щоби рівно половина (чи точно визначена частина) амонію окислилася, а друга половина/частина залишилася в стічній воді без змін, з тим, щоби на наступній - анаеробній - стадії денітрифікуючі апаттох-бактерії здійснили реакцію  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  із переходом вільного азоту з води в атмосферу. То ж не дивно, що співробітники Московського державного будівельного університету (колишнього знаменитого МІСИ - Московського інженерно-будівельного інституту) після ретельного вивчення апаттох-процесу дійшли висновку: "Опыт показывает, что его осуществление достаточно проблематично из-за сложностей, возникающих при эксплуатации биологической системы" [Макиша, Голина, 2007, стр.376].

Найбільш близьким до способу, що пропонується, є процес двостадійної фільтраційної очистки, описаний в патенті США No 2005/0087489A1. Згідно цього патенту, вода, що містить амонійний азот, проходить спочатку нітрифікаційний погружений фільтр (біореактор) з іммобілізованими на носіїв (пористих або непористих зернах (кульках), що рухаються у біореакторі) нітрифікуючими мікроорганізмами, а потім через другий біореактор - апаттох-фільтр, населений вже іншими - апаттох-бактеріями роду *Planctomycetales*, іммобілізованими на таких же кульках, що рухаються у другому фільтрі. Перший фільтр функціонує в аеробних умовах із малим часом перебування води в ньому, що дає можливість нітрифікуючим бактеріям окислити амоній до нітриту (WO 98/07664), а в

другому фільтрі, в анаеробних умовах, відбувається апаттох-процес наступного окислення залишкового амонію нітритами.

Недоліками відомого способу (прототипу) є те, що вся забруднена амонієм вода проходить послідовно спочатку через перший - аеробний - біореактор (фільтр), а потім через другий - анаеробний - фільтр. Система функціонує нормально тільки при постійній концентрації амонію у воді, що очищається, і при постійному розході води. Якщо ж хоча б один з цих двох параметрів змінюється - весь процес розбалансовується і відновити його дуже важко.

Наприклад, якщо концентрація амонію у стічній воді зменшується, то у першому фільтрі відбудеться повніше його окислення, і на другий фільтр поступить вода з більшою кількістю нітриту, ніж це потрібно для окислення амонію, кількість якого суттєво зменшилася у першому фільтрі. Така ж ситуація настане, якщо зменшити розхід води на очищення: час перебування її в першому фільтрі збільшиться, концентрація амонію дуже впаде, а концентрація нітриту - відповідно збільшиться, і у воді після другого фільтру залишиться надлишковий (зайвий) нітрит, що є вкрай небажаним результатом.

Навпаки, при підвищенні концентрації амонію у стічній воді, чи збільшенні розходу стічної води через систему, в очищеній воді залишиться недоокислений амоній, що теж погано.

Другим недоліком відомого способу є використання у біофільтрах нерегулярного, плаваючого носія (кульок) для іммобілізації нітрифікуючих та апаттох-бактерій. На такому носіїв не може нарости велика кількість біомаси бактерій, бо вони зриваються при терті кульок між собою.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення способу очищення стічних вод за рахунок розподілення вхідного потоку стічних вод, що містять аміачний азот, на два потоки у певному співвідношенні за допомогою паралельного розташування аеробного біореактору з нітрифікуючими бактеріями та анаеробного біореактору з гетеротрофними анаеробними бактеріями та подальшим об'єднанням цих потоків в один і обороту його в біореакторі населеним апаттох-бактеріями.

Технічний результат корисної моделі полягає в розділенні стічних вод, що містять аміачний азот, на два потоки у заданому співвідношенні (наприклад, 1:1, чи 4:5 тощо) та у застосування іммобілізаційної волокнистої насадки типу «ВІЯ».

Споживчі властивості корисної моделі пов'язані з технічним результатом - підвищення стійкості процесу до змін концентрацій забрудників та швидкості потоку вхідних стічних вод, та відсутність необхідності втручання обслуговуючого персоналу у процес очистки.

Поставлена задача вирішується в ході двостадійної біологічної очистки у біореакторах за допомогою розділення вхідних стічних вод на два регулярні потоки у певному, заданому співвідношенні (наприклад, 1:1 чи 4:5), причому перший потік поступає в аеробний біореактор, де за допомогою розпилювачів повітря відбувається аерація

забрудненої води і окиснення всього наявного амонію нітрифікуючими бактеріями, іммобілізованими на носіях типу «ВІА». Другий потік поступає в анаеробний біореактор і очищається від органічних сполук-забруднень води анаеробними гетеротрофними бактеріями, іммобілізованими на носії «ВІА». При цьому будь-яких змін з присутнім у воді амонійним азотом не відбувається. Далі ці два потоки знову об'єднуються і поступають в анаеробний апаттох-реактор, де відбувається окислення амонію, що без перешкод і змін пройшов через анаеробний біореактор, нітритом (чи нітратом), що утворився в біореакторі-нітрифікаторі, з утворенням вільного газу азоту ( $N_2$ ), що покидає воду.

Новизна полягає в тому, що під час першої стадії очистки стічні води розподіляються на два потоки у заданому співвідношенні по об'єму, при цьому один із них подають в аеробний біореактор, де він обробляється нітрифікуючими бактеріями, а другий - в анаеробний біореактор, де відбувається його обробка гетеротрофними анаеробними бактеріями, при цьому в процесі очистки стічних вод використовуються іммобілізаційні насадки, виконані, наприклад, із супертонкого хімічного волокна типу „ВІА”.

Такий спосіб не потребує жодного регулювання параметрів процесу, не боїться часових змін концентрації амонію у стічних водах, бо співвідношення кількості нітритів, що утворюються у першому, аеробному біореакторі, до залишкової кількості амонію, що транзитом проходить через другий, анаеробний біореактор, завжди абсолютно точно відповідає співвідношенню кількості стічної води, що розподіляється на перший і другий потік. Отже, достатньо один раз встановити і забезпечити розподіл загального потоку стічної води на два потоки у заданому співвідношенні (наприклад, 1:1, чи 4:5 тощо) і визначити час перебування розділених потоків у першому і другому біореакторах, а також у третьому біореакторі, то надалі процес очищення води здійснюватиметься в усталеному («автоматичному») режимі, без втручання зі сторони обслуговуючого персоналу. Система налаштовується на максимально можливу концентрацію амонію у стічній воді та на максимальний розхід стічної води. Тому при зменшенні розходу стічної води чи/та зменшенні концентрації амонію у стічній воді він теж весь окислиться до нітритів у першому біореакторі, а його концентрація в анаеробному другому біореакторі не може змінитися в принципі, тобто при об'єднанні цих двох роздвоєних спочатку потоків співвідношення  $NH_4^+$ :  $NO_2^-$  залишається постійним і саме таким, яке потрібне для здійснення нормального апаттох-процесу в третьому, апаттох-реакторі.

Таким чином, у запропонованому способі повністю відповідає необхідність поточного аналізу концентрації амонію і нітритів у вхідній воді та в процесі її очищення, постійного контролю та регулювання рН, аерації тощо. Для попередження вимивання з реакторів біомаси специфічної, адаптованої мікробіоти (в першому біореакторі - автотрофних нітрифікаторів, у другому - гетеротрофних анаеробних мікроорганізмів, у третьому - апаттох-бактерій), у кожному з біореакторів змо-

нтовано регулярний фіксований носій, наприклад, типу «ВІА», для іммобілізації мікроорганізмів.

Спосіб ілюструється фігурою, на якій показано загальний принцип способу що заявляється, де 1 - вода, що містить аміачний азот, 2 - система розподілу води на два потоки, 3 - перший аеробний біореактор - нітрифікатор, 4 - регулярний носій типу ВІА з іммобілізованими на ньому нітрифікуючими бактеріями, 5 - розпилювач повітря, 6 - другий анаеробний біореактор, 7 - регулярний носій типу ВІА з іммобілізованими анаеробними гетеротрофними бактеріями, 8 - перемішувач рідини у другому анаеробному біореакторі, 9 - третій апаттох-біореактор, 10 - регулярний носій типу ВІА з апаттох-бактеріями, 11 - перемішувач рідини в апаттох-біореакторі, 12 - вода, звільнена від неорганічних сполук азоту.

Спосіб реалізується наступним чином. Стічна вода, що надходить на очищення 1, розділяється за об'ємом на два потоки 2 у строго визначеній пропорції, наприклад, 1:1 чи 4:5 і один з цих потоків обробляється при інтенсивній аерації в першому аеробному біореакторі 3 іммобілізованими нітрифікуючими бактеріями (наприклад, роду *Nitrosomonas*) 4 певний час, достатній для повного окислення амонію у нітрит повітрям, що подається повітродувкою через розпилювач 5, а другий потік паралельно обробляється у другому, анаеробному біореакторі 6 точно такий же час іммобілізованими анаеробними гетеротрофними бактеріями 7, адаптованими до даних стічних вод з метою розкладу (деструкції) органічних забруднень і зменшення ХСК стічної води, при перемішуванні мішалкою 8, після чого обидва потоки знову з'єднуються і обробляються в безкисневих умовах іммобілізованими апаттох-бактеріями роду *Planctomycetales* 10, які окислюють амоній, що надходить з другим потоком стічних вод, нітритами, що утворилися в першому потоці стічних вод в результаті нітрифікації, з виділенням із води в атмосферу вільного азоту. Масообмін в апаттох-реакторі 9 забезпечується перемішувачем рідини 11. Очищена від неорганічних сполук азоту вода 12 покидає біореактори.

Джерела інформації:

1. Михайловська М.В., Гвоздяк П.І. Сучасні методи біологічного очищення води від сполук азоту / Наукові вісті НТУУ "КІП". - №2. - 2007. - С.109-117.
2. Ковальчук В.А. Очистка стічних вод: Навч. Посібник: Рівне, ВАТ «Рівненська друкарня».- 2003.- 622С.
3. Гвоздяк П.І., Михайловська М.В. ANAMMOX - альтернатива класичній нітри-денітрифікації. // Труды НПК «Сучасні проблеми охорони довкілля, раціонального використання водних ресурсів та очистки природних і стічних вод». 23-27 квітня, 2007р., Миргород. - Тов. «Знання». - С.28-31.
4. Макиша Н.А., Гогина Е.С. К вопросу об оптимизации процессов глубокой биологической очистки в аэротенках / Сборник докладов пятого международного конгресса по управлению отходами и природоохранными технологиями «Вэйст-Тэк-2007». 29 мая-1 июня 2007 г., Москва, стр.375-376.

5. United States Patent 5078884. A. Mulder.  
Issued 01/07/1992.

6. EP 0 826 639 Al. J. J. Heijnen, M. C M.van  
Loosdrecht. Issued 6/02/2001.

7. WO 98/07664 WO. H. Dijkman, M. Strous.  
Issued 04/02/1998.

