



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 90347

(13) C2

(51) МПК (2009)

C02F 3/12

C02F 3/30

C02F 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) СПОСІБ ОЧИСТКИ АМОНІЙВІСНИХ СТИЧНИХ ВОД

1

(21) а200804953  
(22) 20.09.2006  
(24) 26.04.2010  
(86) РСТ/АТ2006/000384, 20.09.2006  
(31) А 1550/2005  
(32) 20.09.2005  
(33) АТ  
(46) 26.04.2010, Бюл.№ 8, 2010 р.  
(72) ВЕТТ БЕРНГАРД, АТ  
(73) УНІВЕРСИТЕТ ІННСБРУК ІНСТИТУТ ФЮР УМ-ВЕЛЬТТЕХНИК, АТ  
(56) US 4537682 А, 27.08.1985  
US 5160621 А, 03.11.1992  
EP 0751098 А1, 02.01.1997  
(57) 1. Спосіб очистки амонійвмісних стічних вод за допомогою однієї системи мулу в SBR-реакторі, де під час першої реакції амоній перетворюють на нітрит, а під час другої реакції, що протікає паралельно, амоній та нітрит перетворюють на молекулярний азот, причому концентрацію кисню в реакторі підтримують на низькому рівні, який відрізняється тим, що регулюють значення рН системи та підтримують його постійним шляхом контрольованої навіперемінної аерації таким чи-

2

ном, щоб коливання величини рН становило максимум 0,05, переважно максимум 0,02, а концентрацію  $O_2$  підтримують у межах від 0,2 до 0,4 мг/л, переважно від 0,25 до 0,35 мг/л.  
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що по закінченні фази реакції здійснюють фазу видалення амонію, на якій величину рН зменшують.  
3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що по закінченні фази реакції здійснюють фазу видалення амонію, на якій провадять грубу барботажну аерацію.  
4. Спосіб за пп. 1-3, який відрізняється тим, що встановлюють задане значення рН у залежності від ефективності перенесення кисню (ОТЕ) у межах, визначених рівнянням  $pH=7,55-3*ОТЕ/100\pm0,05$ .  
5. Спосіб за пп. 1-4, який відрізняється тим, що подають постійну кількість стічної води, що надходить, вище рівня води під час фази аерації і розподіляють її по якомога більшій площі.  
6. Спосіб за пп. 1-5, який відрізняється тим, що вік мулу становить щонайменше 20 і щонайбільше 35 днів.

Цей винахід стосується способу очистки амонійвмісних стічних вод за допомогою однієї системи мулу в реакторі SBR (з продуванням парою), де під час першої реакції амоній перетворюється на нітрит, а під час другої реакції, що протікає паралельно, амоній та нітрит перетворюються на молекулярний азот, причому концентрацію кисню в реакторі підтримують на низькому рівні.

На відомих очисних спорудах амоній перетворюють на азот при двоступеневому окисленні, коли азот спершу перетворюється на нітрит, а потім на нітрат (нітрифікація), а одержані нітрати відновлюють у дві стадії - спочатку до нітриту, а потім до молекулярного азоту (денітрифікація). У залежності від прийнятого способу нітрифікацію та денітрифікацію можна виконувати в одному реакторі послідовно або у різних реакторах.

Відомо, що з точки зору енергоефективності доцільніше замість повної нітрифікації та денітрифікації застосовувати процес, у якому одержаний спочатку нітрит не окислюють до нітрату, а одразу відновлюють до азоту. Тоді нітрифікація та денітрифікація відбуваються або по черзі, або одночасно. Труднощі при такому енергоефективному метаболізмі азоту полягають у тому, що другу стадію окислення від нітриту до нітрату треба постійно пригнічувати. В умовах, які переважають на очисних спорудах при обробці "нормальних", тобто побутових або промислових, стічних вод, мікроорганізми, що окислюють нітрит, зростають скоріше й реагують активніше, ніж ті, що окислюють амоній. Через те нітрит як проміжний продукт майже не утворюється. Однак факторами, які обумовлюють переважання першої стадії окислення над другою,

(13) C2

(11) 90347

(19) UA

є високі температури, висока концентрація амонію й низька концентрація кисню. Такі способи, у тему числі і спосіб за винаходом, отже, є більш придатні для біологічної очистки стічних вод з високим вмістом амонію, наприклад, технологічних вод, фільтраційних вод із звалищ або рідкого навозу зі свиноферм. Стічні води такого типу мають високий вміст амонію і, як правило, відносно високу температуру.

У EP 0 826 639 A описано спосіб, який дозволяє значною мірою уникнути другої стадії окислення. У хемостаті, тобто у реакторі без затримання шламу, вік шламу регулюють так, що мікроорганізми, які окислюють амоній, мають сприятливе середовище, тоді як мікроорганізми, що окислюють нітрит, вимиваються.

Спосіб, про який йдеться, можна зробити ще більш енергоефективним. Частину амонію окислюють до нітриту, а решту перетворюють на азот з використанням одержаного нітриту. У літературі цей процес називається Anammox.

Спосіб, де використовується цей енергоефективний шлях, описаний у патенті US 6383390. Часткове нітритування виконують у першому реакторі, а подальше перетворення на азот за допомогою мікроорганізмів Anammox - у другому реакторі.

Із заявки WO 00/05176 відомо також, що обидві реакції відбуваються одночасно в одному реакторі.

Спільним недоліком усіх наведених способів є відсутність задокументованого втілення у промисловому масштабі. Причина полягає у тому, що мікроорганізми, які окислюють амоній анаеробно (або відновлюють нітрит автотрофічно) необоротно інгібуються навіть відносно низькими концентраціями нітриту. Внаслідок надзвичайно повільного зростання цих мікроорганізмів найменші коливання умов реакції можуть призводити до повного розладу процесу. Зниження концентрації кисню само по собі теж не вирішує цю проблему.

Згідно з винаходом запропоновано регулювати значення рН системи й підтримувати його постійним шляхом контрольованої навіперемінної аерації таким чином, щоб коливання величини рН становило максимум 0,05, переважно максимум 0,02, а концентрацію  $O_2$  підтримувати у межах від 0,2 до 0,4 мг/л, переважно від 0,25 до 0,35 мг/л.

Відомо, що на величину рН можна вплинути аерацією, тобто з метою контролю рН проводити аерацію у залежності від значення рН. Про це йдеться, наприклад, у EP 0 872 451 B у зв'язку із способом, який відрізняється від способу за винаходом.

Автором винаходу несподівано встановлено, що величину рН можна регулювати у дуже вузькому інтервалі, причому концентрація кисню має бути якомога нижчою і в дуже вузьких межах, а аерація має бути навіперемінною. Тоді утворення нітриту переважатиме над відновленням нітриту під час аерації, тоді як у проміжках аерації переважатиме відновлення нітриту. Оскільки утворення нітриту супроводжується виділенням іонів  $H^+$  (Fig.1c), а при відновленні нітриту іони  $H^+$  зв'язуються, максимальну концентрацію нітриту в реакторі можна визначати, регулюючи інтервал конт-

ролю рН. Встановлення низької межі концентрації кисню під час аерації уможливорює одночасне відновлення нітриту, а тому можна уникнути надто частого вмикання та вимикання аерації.

Також несподівано встановлено, що за зазначених умов можна забезпечити стабільний процес, значною мірою уникаючи порушень внаслідок інгібування анаеробних окислювачів амонію. Система буде стійкою проти коливань вмісту амонію у стічній воді, що надходить. Як зазначалося вище, процес згідно з винаходом одностадійний, тобто являє собою одну систему мулу в реакторі з продуванням парою. У порівнянні з відомими способами нітрифікації-денітрифікації споживання кисню для повної конверсії амонію в азот можна скоротити стехіометрично на 60%. Споживання ж органічного вуглецю можна скоротити навіть на приблизно 90%.

Особливо доцільно по закінченні фази реакції здійснювати фазу видалення амонію, на якій величина рН зменшується. У фазі реакції концентрацію амонію треба підтримувати якомога вищою, тобто, при відносно високому значенні рН біля 7,3 має бути висока концентрація амонію. Тим самим інгібується окислення нітриту з іншого боку, в очищеній стічній воді вміст амонію має бути якомога низьким. Для цього на наступній стадії видалення амонію величину рН знижують на 0,1-0,3. Одержана лужність може використовуватися для нітрифікації. Тривалість фази видалення амонію може становити від близько 5% до близько 25% тривалості фази реакції.

Або можна після фази реакції провадити фазу видалення амонію, на якій здійснювати грубу барботажну аерацію, не змінюючи інтервал контролю рН. Це інтенсифікує відгонку  $CO_2$ , а наявна лужність також використовується для нітрифікації.

Особливо високу швидкість реакції можна забезпечити, встановлюючи завдане значення рН у залежності від ефективності перенесення кисню ОТЕ у межах, визначених рівнянням

$$pH_s = 7,55 - 3 \cdot OTE / 100 \pm 0,05.$$

Ефективність перенесення кисню ОТЕ тут наводиться у відсотках. Її значення залежить, наприклад, від геометрії застосованого реактора; для мілких реакторів вона зазвичай становить біля 10%. У цьому випадку вищенаведена формула дає оптимальне значення рН 7,25 з інтервалом коливань 0,1, тобто рН у межах від 7,2 до 7,3. У глибоких реакторах ОТЕ може доходити до 20%. Тоді розрахункову величину рН 6,95 переважно можна встановлювати лише у фазі видалення амонію.

Оскільки піна становить серйозну проблему при очистці висококонцентрованих стічних вод, у цьому винаході визнано доцільним подавати стічну воду, що надходить, з постійною витратою вище рівня води й розподіляти її по якомога більшій площі, таким чином зменшуючи вже утворену піну. З цією метою можна застосовувати розприскувачі та розподіл води крізь вхідні сопла та відхилні перегородки.

Щоб одержати стабільну популяцію повільно зростаючих анаеробних окислювачів амонію, вік шламу має становити принаймні 20 діб. Достатнє

утримання шламу мають гарантувати заглибні стінки, складані греблі, відповідні труби освітленої води поблизу поверхні або мембрани. Водночас не можна надто збільшувати кількість сухої речовини шламу (максимум 10г сухої речовини/л), щоб запобігти значному падінню ефективності кисню на вході. Отже, кількість видаленого надлишкового шламу (або час осідання шламу в реакторі, з якого надлишок шламу не виводиться) обирається так, щоб вік шламу не перевищував 35 діб.

Далі винахід пояснюється докладніше з доданням креслень.

Фіг.1а, 1b, 1с - діаграми, які показують масовий баланс різних систем очистки;

Фіг.2 - діаграма, яка пояснює ефективність способу згідно з винаходом;

Фіг.3 - робоча схема, де наведена послідовність операцій способу;

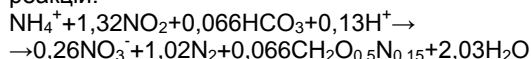
Фіг.4 - схема, яка відбиває вплив грубої барботажної аерації.

На Фіг.1а зображений звичайний процес нітрифікації-денітрифікації, у якому, як описано вище, амоній спочатку окислюють до нітриту, потім до нітрату, який на першій стадії відновлення відновлюють до нітриту, а на другій стадії - до азоту. Як видно, на моль обробленого амонію витрачається 1,9 моля кисню та значна кількість органічного вуглецю.

На Фіг.1b показаний спосіб, у якому запобігається утворення нітрату, що зменшує витрату кисню до 1,4 моля кисню на моль амонію. Витрата органічного вуглецю при цьому також менша, ніж у способі за Фіг.1а.

Фіг.1с зображує реакцію, на якій базується спосіб згідно з винаходом. У цьому способі відбувається лише часткове нітритування з автотрофним відновленням нітриту, що утворюється. Витрата кисню зменшується до приблизно 0,8 моля на моль амонію.

Сутність процесу описується наступним рівнянням реакції, з урахуванням неминучих бічних реакцій:



Згідно з цим рівнянням, анаеробне автотрофне окислення амонію нітритом вимагає попереднього автотрофного окислення принаймні 57% загальної кількості амонію, щоб його можна було видалити. Труднощі при розробці системи за винаходом полягають у переході від відомої, широко застосованої системи нітрифікації-денітрифікації, тобто системи, що вимагає додання органічного вуглецю та обробки гетеротрофної біомаси, до системи з повільно зростаючою автотрофною біомасою. У ході розробки системи здійснено багато-стадійний перехід від лабораторної установки до великого промислового масштабу. Ми почали з 4л інокуляту на пілотній установці, які засіяли до 300-л реактора. Після того розмір реактора з кожним

кроком збільшувався на один або два порядки величини, аж доки не дійшли до реактора на 500м<sup>3</sup>. На кожному етапі збагачення біомаси було дуже тонким процесом, доки на було досягнуто стабілізації після виходу на критичну масу, котра далі ставала засівом для наступного, більшого реактора.

На Фіг.2 представлена діаграма, на якій обсяг конверсії амонію на добу (у кг одержаного азоту на добу) накладений на час. Також показана питома витрата енергії у кВт-год на кг азоту.

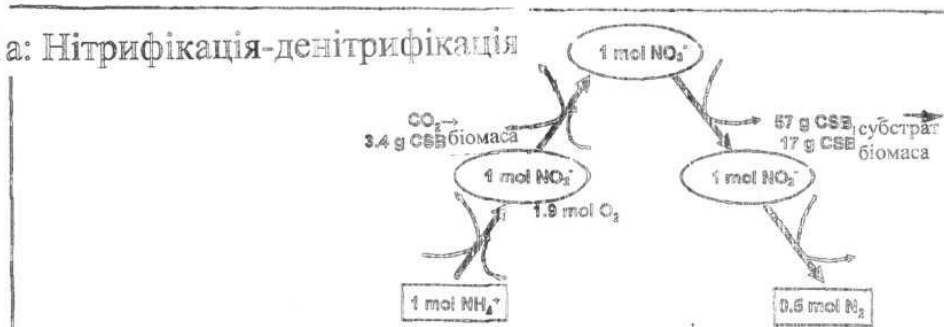
На діаграмі видно, що у перший період, від 11 листопада 2003 до 15 травня 2004, тобто у період, що передував інокуляції системи, обсяг конверсії амонію здебільшого становив від 200 до 300кг азоту на добу. Середня питома витрата енергії у цей період, коли відбувалася нітрифікація-денітрифікація (Фіг.1b), становила 2,2кВт-год/кг азоту. У правій частині діаграми виміряні величини після інокуляції накладені на період часу з 16 липня 2004 до 18 січня 2005. Як видно, конверсія амонію після дуже низьких початкових значень знову зросла до 250кг азоту на добу. Водночас витрата енергії після дуже високих початкових значень скоротилася до кінцевого значення 0,79кВт-год/кг азоту. Отже, споживання енергії поступово знизилося до приблизно третини початкової величини.

На Фіг.3 наведена діаграма, на якій різні робочі параметри накладені на період часу 24 години. Починаючи знизу, представлені величина рН, надходження води на очищення у л/с, далі накопичений обсяг очищеної води у м<sup>3</sup>, вище - рівень заповнення реактора у мм і, нарешті, концентрація кисню в мг/л. Послідовність операцій поділена на три SBR-цикли 8 годин кожний. Під час 6-годинної фази аерації спостерігається постійний обсяг надходження води при безперервному зростанні рівня води. Періоди аерації відбуваються у межах інтервалу рН 0,01 між верхнім та нижнім завданими значеннями. Насправді коливання величини рН трохи більші завдяки інерційності процесу. Після фази аерації шлам осідає, а очищена вода стікає, так що її рівень знижується до початкового значення.

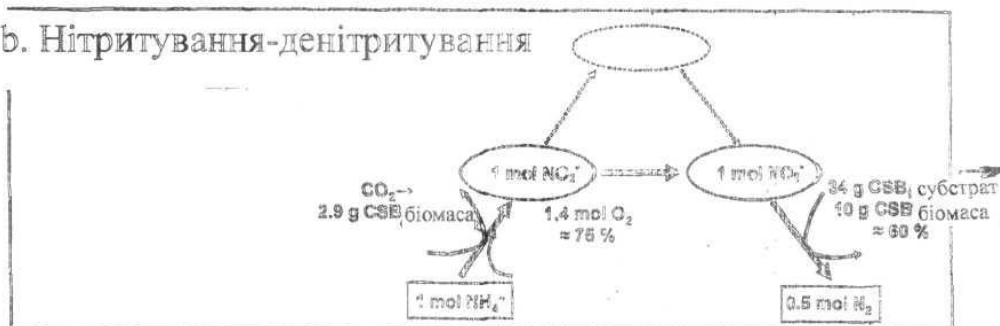
Фіг.4 демонструє, який вплив чиниться на концентрації амонію та бікарбонату в реакторі, коли тонка барботажна аерація наприкінці фази реакції змінюється грубою барботажною аерацією. Це призводить до інтенсифікації відгонки СО<sub>2</sub>, причому обсяг повітря та інтервал контролю рН (у даному випадку 7,25-7,26) лишаються незмінними, а супутнє кислотне зв'язування використовується для нітритування.

Спосіб згідно з винаходом дозволяє обробляти стічні води з високою концентрацією амонію при надзвичайно низькій витраті ресурсів, причому гарантується стабільний та безперебійний хід процесу.

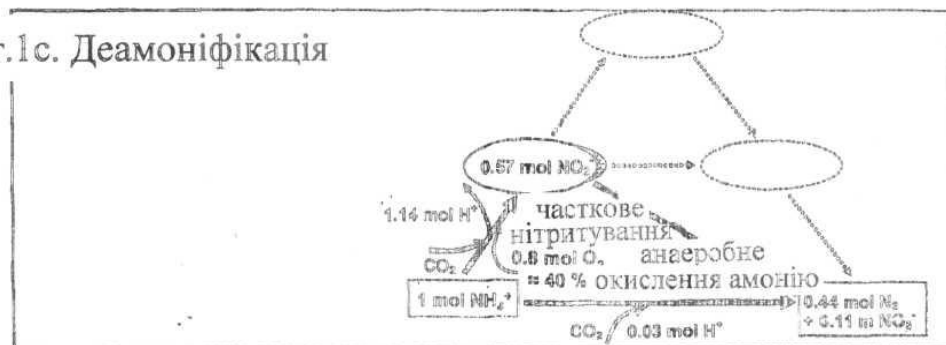
Фіг.1а: Нітрифікація-денітрифікація

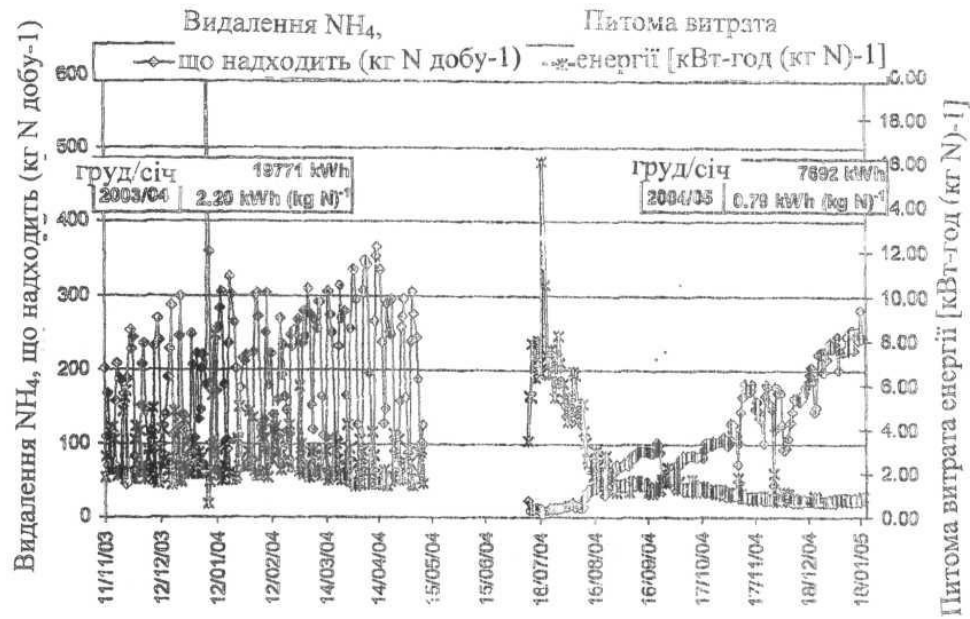


Фіг. 1б. Нітритування-денітритування

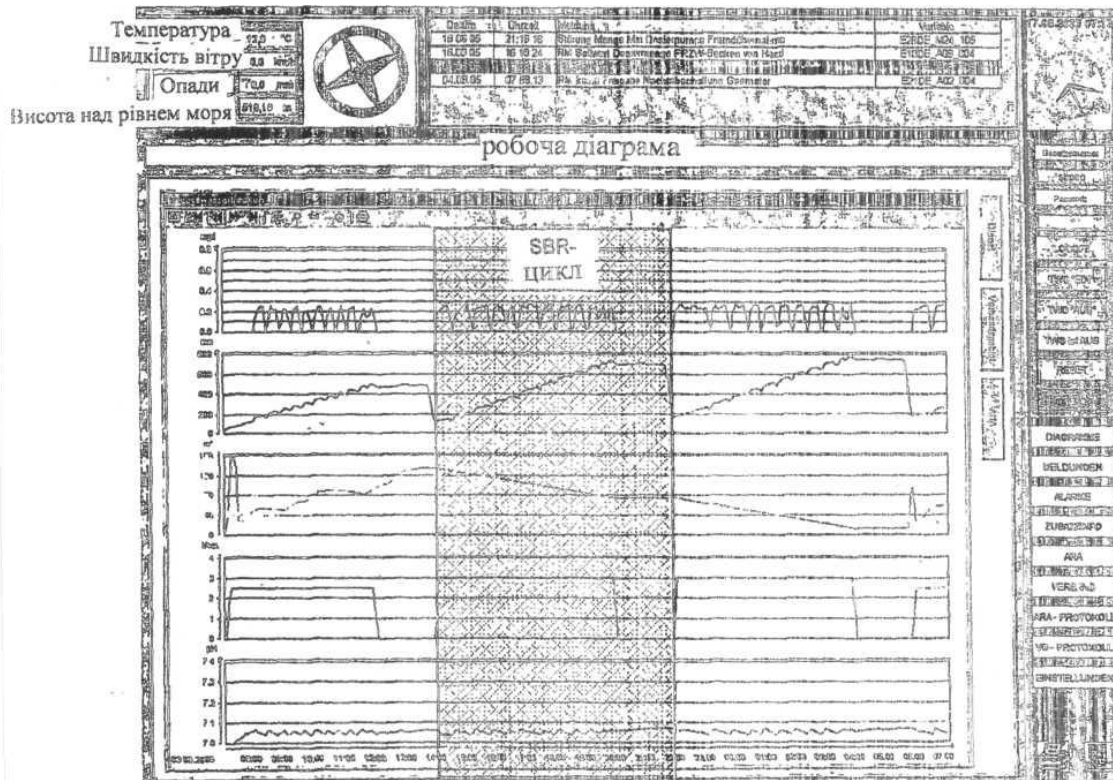


Фіг.1с. Деамоніфікація

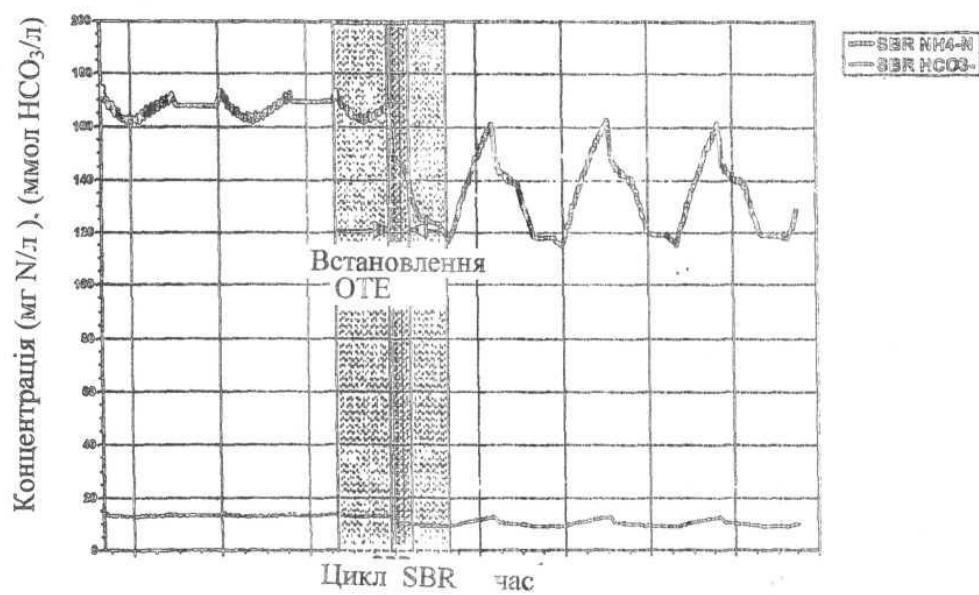




Фіг.2.



Фіг.3.



Фіг.4