

УДК 628.35

НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АЗОТНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

© М.А. Гладченко, С.В. Казюжский

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Данный обзор посвящен анализу последних достижений в области практического применения новых процессов биокаталитической очистки сточных вод от азотных загрязнений, а также тенденциям их развития. Рассмотрены такие новые биокаталитические схемы очистки сточных вод от азотных загрязнений, как ANAMMOX, SHARON, CANON, OLAND. Показаны фундаментальные и технологические особенности этих процессов, а также их преимущества по производительности, энергосбережению и экономическим затратам по сравнению с традиционными решениями (на основе процессов нитрификации и денитрификации).

The given review analyzes the latest achievements in practical application of new processes of biocatalytic nitrogen removal from wastewater and their tendencies in development. Such new biocatalytic schemes of wastewater treatment from nitrogen pollution as ANAMMOX, SHARON, CANON, and OLAND are considered. Fundamental and technological features of the processes as well as their advantages in productivity, energy saving, and economic expenses as compared with the conventional decisions (based on the nitrification and denitrification processes) are shown.

Проблема защиты окружающей среды от влияния высокоинтенсивных технологий — одна из важнейших задач современного общества. Необходимость удаления азотных загрязнений из сточных вод сегодня признается во всем мире. Многие страны предпринимают значительные усилия по снижению попадания азотных соединений (аммония, нитрата и др.) в поверхностные и грунтовые воды для предотвращения их эвтрофикации.

Так, например, сточные воды, образующиеся на действующих заводах пищевых производств, содержат очень высокие концентрации азотных соединений (табл. 1), в основном — в виде аммонийного азота. Сброс подобного рода «аммонийных» стоков в открытые водоемы приводит: во-первых, к обескислороживанию водоемов, так как природное биологическое окисление аммония требует значительного количества кислорода, а аммиак является сильным ядом для рыбы; во-вторых, к заражению близлежащих грунтовых вод; в-третьих, к заиливанию водоемов, так как азот наряду с фосфором является наиболее важным элементом питания растений, обеспечивающим их рост.

В связи с этим сброс в открытые водоемы сточных вод, загрязненных азотными соединениями выше предельно допустимых концентраций (ПДК), запрещен на большей территории России. Более того, на сегодняшний день большинство отечественных водоканалов требуют проведения предобработки сточных вод на предприятиях перед сбросом последних в городскую канализацию.

При этом ПДК для различных форм азота все более и более приближаются к исключительно жестким нормам ПДК рыбного хозяйства, мг/л:

Соединение	Типичный водоканал РФ	Рыбное хозяйство [5]
$N-NH_4^+$	<30	0,4
$N-NO_2^-$	<1,0	0,02
$N-NO_3^-$	<50	9,1

Таким образом, решение проблемы удаления соединений азота и разработка эффективных технологий очистки имеют большое практическое и природоохранное значение.

Таблица 1

Содержание общего азота в сточных водах некоторых пищевых производств

Промышленность	Общий азот, мг/л	Лит. источник
Крахмалопаточная	204–1042	[1]
Спиртовая	1300–1450	[2]
Ликероводочная	700–850	[2]
Дрожжевая	250–1200	[3]
Пивоваренная	30–50	[4]

Классический микробный процесс нитрификации в комбинации с последующей денитрификацией до сих пор повсеместно является наиболее распространенным методом очистки сточных вод от таких загрязнений. Так как большинство существующих биологических станций с активным илом или изначально были спроектированы без стадии денитрификации (например, в странах СНГ и Восточной Европы), или уже испытывают перегрузки по азоту (в густонаселенных городах), муниципальные очистные станции часто накладывают очень строгие ограничения по аммонии для сброса небытовых стоков в их канализационные сети. В этой ситуации разработка технологий эффективного удаления азотных загрязнений из концентрированных по данным компонентам стоков (фильтраты после сбраживания коммунальных осадков или полигонов ТБО, стоки пищевой и текстильной промышленности, гидросмыв животноводческих ферм и др.) привлекла первостепенное внимание ученых и технологов в течение последних 15 лет. В результате в этом сегменте очистки сточных вод появился ряд новых процессов (частичная нитрификация, или нитритация, денитрификация с помощью нитрифицирующих бактерий, анаэробное окисление аммония, деаммонификация, нитрификация-денитрификация метанотрофными бактериями и др.), получивших названия ANAMMOX, SHARON, CANON, OLAND и др.

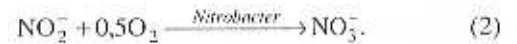
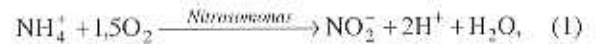
В данном обзоре рассмотрено современное состояние в области биокаталитических процессов очистки сточных вод от азотных загрязнений. Существенное внимание уделено научным и технологическим аспектам применяемых процессов, а также перспективам их развития.

Для удаления соединений азота могут использоваться физические, химические и биологические методы [6], а именно:

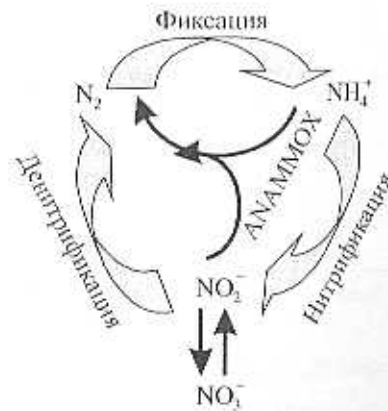
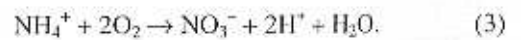
- ионный обмен (питьевая вода);
- обратный осмос (питьевая вода);
- выдувание аммиака в газовую фазу (сточные воды);
- химическая денитрификация (сточные воды);
- химическое осаждение с образованием, например, струвита $MgNH_4PO_4$ (сточные воды);
- микробиологическая денитрификация и анаэробное окисление аммония (питьевая и сточные воды);
- ассимиляция азота для роста биомассы (сточные воды).

На практике для обработки сточных вод в подавляющем числе случаев применяется только

микробиологическая денитрификация, которую в дальнейшем будем называть просто денитрификацией, так как ее химический аналог представляет скорее теоретический интерес, чем имеет практическое значение. Прежде чем приступить к анализу традиционных биокаталитических систем удаления азота на основе процессов нитрификации и денитрификации, кратко рассмотрим биологический цикл азота. Основной путь попадания азота в биосферу — это фиксация молекулярного азота рядом бактерий с образованием аммонийного азота, который в дальнейшем ассимилируется многими другими бактериями, водорослями и растениями для накопления биомассы. Существенным источником формирования аммонийного азота в окружающей среде является также распад ранее накопленной биомассы. Биологическое окисление аммония (процесс нитрификации) происходит под действием автотрофных бактерий, например родов *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*, конвертирующих его в нитрит, а затем в нитрат [7] (см. рисунок):



Сложение этих реакций даст суммарное уравнение процесса нитрификации:

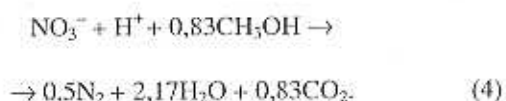


Биологический цикл азота

Денитрификация — это процесс превращения нитрата и других окисленных форм в молекулярный азот под действием различных хемоорганом-

трофных и фототрофных бактерий в анаэробных условиях [8, 9]. Поскольку в сточных водах азот в основном представлен восстановленной формой (аммонием), то, прежде чем проводить денитрификацию, аммонийный азот должен быть подвергнут нитрификации (см. рисунок). Следовательно, в традиционных процессах очистки сточных вод денитрификацию чаще всего рассматривают в связи с предшествующей ей нитрификацией и лишь в редких случаях — отдельно как таковую.

При денитрификации окислителем органического вещества выступает нитрат; другими словами, этот процесс следует рассматривать как одну из стадий удаления органических загрязнений из сточных вод. Таким образом, для эффективной конверсии нитрата в молекулярный азот требуются не только анаэробные условия, но и донор электронов (в приведенной ниже реакции таковым выступает метанол):



Взаимосвязь между нитрификацией, денитрификацией и удалением органических веществ очень важна при разработке технологий удаления азотных загрязнений. Схемы очистки окажутся успешными только при оптимальном сочетании этих процессов [6]. Однако даже в благоприятных условиях традиционный (нитрификация-денитрификация) способ микробиологического удаления азота не лишен некоторых недостатков. В первую оче-

редь, это высокие энергозатраты для поддержания требуемой концентрации кислорода в среде при нитрификации, а во-вторых, необходимость в легкобиоразлагаемом доноре электронов (ХПК) для эффективного осуществления процесса денитрификации.

Современные достижения в области анаэробного окисления аммония планктомицетами и протеобактериями открыли новые возможности для удаления азотсодержащих соединений из сточных вод [10]. В связи с этим в последние 15 лет в мире бурное развитие получили альтернативные способы биологической очистки [11, 12]. В данном обзоре представлены новейшие комбинированные биокаталитические системы по удалению азота на основе автотрофных процессов частичной нитрификации и анаэробного окисления аммония. Подобного рода системы не нуждаются в источнике углерода, имеют низкий прирост биомассы, и на их эксплуатацию требуется меньше энергетических ресурсов для поддержания режима так называемой мягкой аэрации (ср. реакции (1) и (3)) по сравнению со стандартными системами, основанными на нитрификации и гетеротрофной денитрификации (табл. 2).

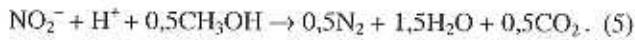
Ниже кратко рассмотрим наиболее важные черты этих новых процессов. Как было описано ранее, нитрификация протекает в две стадии (1) и (2): сначала образуется нитрит, который далее в избытке кислорода окисляется в нитрат. Это означает, что в условиях так называемой мягкой аэрации можно конвертировать аммоний в нитрит, не допуская его дальнейшего окисления в нитрат по реакции (2). Комбинация предложенного процесса нитри-

Таблица 2

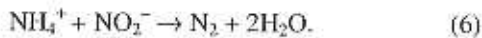
Сравнение характеристик современных процессов удаления азота с традиционным подходом [12]

Характеристики	Биокаталитические системы			
	SHARON	ANAMMOX	CANON	Нитрификация-денитрификация
Условия	Аэробные	Анаэробные	Ограниченная подача кислорода	Аэробно-анаэробные
Образуемые продукты	NH_4^+ , NO_2^-	N_2 , NO_3^-	N_2 , NO_3^-	NO_3^- , N_2O , N_2
Контроль значений pH	Нет	Нет	Нет	Да
Потребность в кислороде	Низкая	Нет	Низкая	Высокая
Потребность в ХПК	Нет	Нет	Нет	Да
Производительность реакторов, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$	1	6–12	1–3	0,05–4,0

тации с последующим процессом денитрификации позволит удалять азот с существенным снижением энергозатрат на аэрацию (ср. (1) и (3)) и потребностей в источнике органического углерода (ХПК) (ср. (4) и (5)):



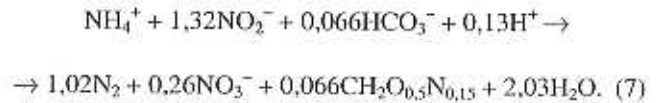
В Технологическом университете г. Делфта (Нидерланды) процесс частичной нитрификации усовершенствовали [13, 14] путем создания условий для преимущественного роста *Nitrosomonas* по сравнению с *Nitrobacter*, у которого он подавляется, и назвали SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite). Наиболее перспективным его применение представляется в комбинации с открытым в начале 1990-х годов [15–17] процессом анаэробного окисления аммонийного азота, получившим название ANAMMOX (ANaerobic AMMonium OXidation). Без учета прироста биомассы ANAMMOX-реакция выглядит следующим образом:



В соответствии с предлагаемым подходом весь сток, содержащий высокие концентрации аммония, должен разделяться пополам. Одна его часть направляется в SHARON-реактор, где аммоний превращается в нитрит по реакции (1). Образовавшийся эфлюент далее подается в ANAMMOX-реактор совместно со второй половиной стока, где аммоний в присутствии специальных бактерий, также называемых ANAMMOX, анаэробно окисляется с помощью нитрита до молекулярного азота по реакции (6) [18]. В оптимизированных версиях SHARON-процесса с помощью регулирования величины pH и температуры оказалось возможным достигать ~ 50 %-ной конверсии аммония в нитрит по реакции (1), т.е. сразу получать готовую смесь на всем стоке для работы ANAMMOX-реактора [18].

В настоящее время в литературе описаны несколько автотрофных микроорганизмов, способных осуществлять анаэробное окисление аммония. Две наиболее изученные культуры предлагается назвать *Brocadia anammoxidans* и *Kuenenia stuttgartiensis* [20]. Более тщательное изучение их метаболизма показало, что анаэробное окисление аммонийного азота проходит с образованием промежуточных продуктов, таких, как гидроксилламин и гидразин, и частичным накоплением нитрата (по-

мимо образования молекулярного азота) и очень незначительным — биомассы:



Из данной реакции следует, что для удаления 1 моль аммонийного азота требуется 1,32 моль нитрита, при этом образуется 0,26 моль нитратного азота [20].

В лабораторном масштабе процесс ANAMMOX исследовался в реакторах различных конструкций, например: в биофильтре, реакторе с псевдооживленным слоем, SBR (периодическом реакторе последовательного действия) и UASB (с восходящим потоком жидкости через слой анаэробного ила) [21–23]. Все они в принципе подходят для процесса, однако тип реактора следует выбирать исходя из степени загрязнения обрабатываемого стока и месторасположения будущего реактора. Кроме того, следует учитывать особенности процесса ANAMMOX. К ним можно отнести низкие скорости роста ANAMMOX-бактерий (время удвоения — 11 сут) [20]. Столь медленный рост биомассы означает длительные периоды запуска реакторов — от 100 до 200 сут [17, 23] и необходимость использования аппаратов с высоким удержанием биомассы [22] или культивирования гранулированной биомассы с высокими седиментационными свойствами [23]. Кроме того, следует отметить высокую чувствительность ANAMMOX-бактерий к растворенному кислороду и большим концентрациям нитрита. Так, присутствие кислорода в обрабатываемом стоке в такой низкой концентрации, как 0,032 мг/дм³, уже вызывает обратимое ингибирование процесса [20], в то время как нитрит в количестве 70 и 180 мг/дм³ необратимо ингибирует культуру *Brocadia anammoxidans* и *Kuenenia stuttgartiensis* соответственно [11]. Тем не менее, несмотря на указанные выше узкие места, преимущества процесса ANAMMOX очевидны: он не нуждается ни в кислороде, ни в органическом доноре электронов. Однако необходимо присутствие достаточного количества нитрита. В связи с этим данную технологию можно применять только в сочетании с процессами, осуществляющими конверсию аммония в нитрит, например, как указывалось выше, совместно с SHARON.

Но, несмотря на экономическую эффективность методов, основанных на принципе частичной нитрификации, они обладают существенным недос-

татком. Такие системы (например, SHARON) недостаточно стабильны, так как требуют создания условий, в которых не происходило бы дальнейшее окисление нитрита в нитрат. Таковыми могут быть высокие температуры ($> 26\text{ }^{\circ}\text{C}$) и короткие времена удержания обрабатываемой среды в реакторе (~ 1 сут) [14]. В этих условиях рост микроорганизмов, окисляющих нитрит (например, бактерий рода *Nitrobacter*), будет подавляться, а сами они будут постепенно вымываться из реактора. Однако получить такую биомассу или биопленку, свободную от микроорганизмов, окисляющих нитрит, технологически очень сложно [10, 13].

Дальнейшие исследования в области анаэробного окисления аммония привели к разработке технологии, позволяющей в одном реакторе удалять аммонийный азот через нитрит с помощью сообщества автотрофных нитрификаторов и ANAMMOX-бактерий. Разработанная технология получила название CANON (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite), и ее концепция заключается в комбинировании процессов частичной нитрификации и ANAMMOX в одном ограниченно аэрируемом реакторе [11, 24, 25]. Нитрификаторы, окисляя аммоний в нитрит в условиях ограниченной подачи кислорода (реакция (1)), потребляют последний и тем самым создают благоприятные анаэробические условия для жизнедеятельности ANAMMOX-микроорганизмов (реакция (6)).

При осуществлении процесса CANON в лабораторном газ-лифтном реакторе максимальная нагрузка по азоту составила только $1,5\text{ кг}_\text{N}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$, т.е. существенно ниже по сравнению с достигнутыми величинами для процесса ANAMMOX в аналогичном реакторе ($\leq 8,9\text{ кг}_\text{N}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$) [25]. Тем не менее к преимуществам CANON можно отнести протекание всех необходимых реакций в одном реакторе, а это значит, что он более экономичен по капитальным вложениям при строительстве, а также по расходу кислорода, что может быть более выгодно, чем высокие нагрузки на реактор в случае SHARON–ANAMMOX [11, 25]. Однако следует отметить, что технология CANON, так же как и SHARON, нуждается в строгом контроле подачи кислорода в реактор в целях предотвращения окисления нитрита в нитрат [24, 25].

Упомянем еще один процесс — OLAND (Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification), позволяющий в одну стадию удалять аммоний в условиях ограниченной подачи кислорода ($\leq 0,8\text{ мг}_\text{O}_2/\text{л}$) и в отсутствие какого-либо источника углерода [26]. Наблюдаемые нагрузки по аммонийному азоту были

невысокими ($0,13\text{ кг}_\text{N}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$) с эффективностью его удаления в виде молекулярного азота около 40%. Следует отметить, что, кроме основного факта участия автотрофных нитрифицирующих микроорганизмов, механизм процесса OLAND до конца не изучен и его авторы не предпринимают попыток по его оптимизации [11]. Возможно, эта технология является одной из разновидностей CANON (комбинирование аэробных и анаэробных методов окисления аммонийного азота) или вариантом NO_x -процесса (одновременного протекания нитрификации и денитрификации в присутствии NO_x).

И наконец, следует рассмотреть еще один вариант процесса одностадийного удаления аммонийного азота, не зависящего от источника углерода и названного аэробной деаммонификацией [27]. Он исследовался на протяжении 6 лет: сначала в пилотно-масштабной установке, затем в промышленном реакторе (г. Ганновер, Германия); при этом происходила конверсия аммония в молекулярный азот с частичным образованием нитрата. Было обнаружено, что технология аэробной деаммонификации базируется на идее, подобной CANON и основанной на процессе нитрификации с последующим анаэробным окислением аммония в режиме лимитации по кислороду. Следует отметить, что условия, в которых развивался этот процесс, не были оптимальными, так как использовался реактор, разработанный для классической нитрификации, — вращающийся биоконтактор. В связи с этим и нагрузки по аммонийному азоту в промышленном реакторе были невысокими ($1\text{--}2\text{ кг}_\text{N}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$) с эффективностью его удаления $\sim 60\%$.

В заключение следует отметить относительно короткий период лабораторных и пилотных исследований, лежащих в основе изложенных выше новых технических решений микробиологического удаления азотных загрязнений из сточных вод. Однако, невзирая на это, предложенные новые технологии уже начали применяться на практике в промышленном масштабе, что свидетельствует о их перспективности и дальнейшем развитии. Так, например, за рубежом комбинированный процесс SHARON–ANAMMOX внедрен на городских очистных сооружениях г. Роттердам (Нидерланды) для обработки фильтратов после сбрасывания коммунальных осадков (рабочие объемы SHARON- и ANAMMOX-реакторов — 1800 и 75 м^3 соответственно) [28]. Стоимость удаления 1 кг азота оценивается в $0,75$ евро, что существенно ниже по сравнению с традиционными решениями ($2\text{--}5$ евро/ кг_N) [28]. В России же на сегодняшний день все еще

наиболее распространенной схемой очистки сточных вод от азотных загрязнений является комбинация классических процессов нитрификации и денитрификации.

Авторы надеются, что данный обзор будет способствовать распространению знаний о современных биокаталитических методах очистки сточных вод от азотных загрязнений, а также благодарят компанию «Биотан Системс Интернейшнл» (г. Делфт, Нидерланды) за частичное финансирование данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sklyar V., Epov A., Gladchenko M. et al. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2003. Vol. 109. P. 253.
2. Гладченко М.А., Скляр В.И., Калюжный С.В., Щербачев С.С. // Пр-во спирта и ликероводочных изделий. 2002. № 1. С. 22.
3. Калюжный С.В., Гладченко М.А., Старостина Е.А. и др. // Там же. 2003. № 3. С. 16.
4. Rebac S., van Lier J.B., Marcel G. et al. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1997. Vol. 68. P. 135.
5. Правила приема производственных сточных вод в системы канализации населенных пунктов. М.: Академия коммунального хозяйства, 1987.
6. Henze M., Harremoës P., La Cour Jansen J., Arvin E. // *Wastewater Treatment: biological and chemical processes.* Heidelberg: Springer, 1997. P. 195.
7. Wood P.M. // *Nitrification* / Ed. J.L. Prosser. Oxford: IRL Press, 1986. P. 63.
8. Zumft W.G. // *The Prokaryotes.* 2-nd ed. / Ed. A. Balows. N.Y.: Springer, 1992. P. 554.
9. Zumft W.G. // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 1997. Vol. 61. P. 533.
10. Verstraete W., Philips S. // *Environ. Pollution.* 1998. Vol. 102. P. 717.
11. Schmidt I., Sliemers O., Schmid M. et al. // *FEMS Microbiol. Rev.* 2003. № 27. P. 481.
12. Jetten M.S.M., Schmid M., Schmidt I. et al. // *Rev. Environ. Sci. & Bio/Technol.* 2002. Vol. 1. P. 51.
13. Hellinga C., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. // *Mededelingen Faculteit Landbouwwetenschappen. Univ. Gent.* 1997. Bd. 62 (4d). S. 1743.
14. Hellinga C., Schellen A.A.J.C., Mulder J.W. et al. // *Water Sci. Technol.* 1998. Vol. 37, № 9. P. 135.
15. Van de Graaf A.A., Mulder A., Slikhuis H. et al. // *Proc. 5-th Eur. Congr. on Biotechnology (Copenhagen, Denmark, 8–13 July 1990).* Copenhagen, 1990. Vol. 1. P. 338.
16. Pat. 5 078 884 (USA). Anoxic Ammonium Oxidation / A. Mulder. 1992.
17. Mulder A., van de Graaf A.A., Robertston L.A., Kuenen J.G. // *FEMS Microbiol. Ecol.* 1995. № 16. P. 177.
18. Van Dongen U., Jetten M.S.M., van Loosdrecht M.C.M. // *Water Sci. Technol.* 2001. Vol. 44, № 1. P. 153.
19. Schmidt I., Hernelink C., van de Pas-Schoonen K. et al. // *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. Nov. P. 5351.
20. Jetten M.S.M., Strous M., van de Pas-Schoonen K. et al. // *FEMS Microbiol. Rev.* 1999. № 22. P. 421.
21. Strous M., van Gerven E., Ping Z. et al. // *Water Res.* 1997. № 31. P. 1955.
22. Strous M., Heinen J.J., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1998. № 50. P. 589.
23. Imajo U., Tokutomi T., Furukawa K. // *Water Sci. Technol.* 2004. Vol. 49, № 5-6. P. 155.
24. Sliemers A.O., Derwort N., Gomez J.L.C. et al. // *Water Res.* 2002. № 36. P. 2475.
25. Sliemers A.O., Third K.A., Abma W. et al. // *FEMS Microbiol. Lett.* 2003. № 218. P. 339.
26. Kuai L., Verstraete W. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1998. Nov. P. 4500.
27. Hipenn A., Helmer C., Kunst S. et al. // *Water Sci. Technol.* 2001. Vol. 44, № 2-3. P. 39.
28. Kariäl B., van Niftrik L., Sliemers O. et al. // *Rev. Environ. Sci. & Bio/Technol.* 2004. Vol. 3. P. 255.