

## МЕТОДИ ЗА ДЕНИТРИФИКАЦИЯ НА ОТПАДНИ ВОДИ

**Цв. Първанова-Манчева, В. Бешков**

*Институт по инженерна химия, Българска академия на науките, ул. "Акад. Г. Бончев",  
бл.103 , 1113 София, България*

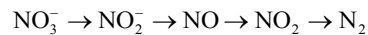
## METHODS FOR WASTEWATER DENITRIFICATION

**Ts.I. Parvanova-Mancheva, V. Beschkov**

*Institute of Chemical Engineering, Bulgarian Academy of Sciences, str. "Acad. G. Bonchev" bl.103,  
1113 Sofia, Bulgaria*

### ABSTRACT

Various are the methods for water purification from nitrates, but in significant part of them secondary products are produced. An exception is the biological denitrification in which nitrates are reduced to harmless nitrogen gas in accordance with the following reactionary scheme:



The potential of this method is significant.

**Key words:** nitrate denitrification, denitrifying microorganisms

### 1. Въведение

Водата е от основно значение за живота, метаболизмът на организмите е в тясна връзка със специфичните и характеристики. Преносът на хранителни вещества в клетките и взаимодействието им с околната среда са невъзможни без вода. От друга страна, водните ресурси са много ограничени само 2.66% от общите са прясна вода. Освен това, само малка част от прясна вода, около 0.6%, може да се използва за питейна вода. Поради тази причина, пречистването на отпадъчни води трябва да се осъществи ефективно и водните ресурси да се използват разумно [19]. Урбанизацията на хората, индустриализацията и селското стопанство, са една от причините за замърсяване на околната среда.

Азот-съдържащите съединения са примери за тези замърсители, те могат да създадат сериозни проблеми, в околната среда, като еутрофикация на реките и представляват потенциална опасност за човешкото здраве и здравето на животните.

Нитратите се определят като един от най-опасните замърсители в питейна вода, в стомаха те се преобразуват в нитро-амини който могат да причинят рак. Риск представлява тяхната редуцирана форма (нитритите), която се получава вследствие на биохимичната редукция в човешкия организъм [7]. Когато нитратите попаднат в организма на бременни жени, те се редуцират в стомаха до нитрити след, което преминават в ембриона. Нитритите превръщат хемоглобина от кръвта в метхемоглобин, който вече не може да пренася кислород до клетъчните тъкани. В резултат, на което се получава т. нар. в медицината синдром на синьо бебе [19].

Няколко са начините по които могат да се замърсят водните ресурси (подземните и повърхностните води) с нитрати. Прекомерното използване на азотни торове в селското стопанство, неконтролирано изхвърляне на отпадни води от бита, промишлеността и животновъдството.

Съществуват много методи за пречистване на водите, при които се получават почти цялостно отстраняване на нитратите, но с получаване на вторични замърсители. Изключение прави биологичната денитрификация, при която нитратите се редуцират до безвреден газообразен азот, а странични отпадни продукти практически не се получават. Този метод е много ефективен. Неговата гъвкавост го прави приложим за пречистване на отпадъчни води

от бита, селското стопанство и индустрията от нитрати с различна концентрация. Ограничения върху по-широкото му практическо приложение е бавния растеж на микроорганизмите и тяхното измиване от биореакторите при непрекъснати промишлени процеси.

## 2. Изложение

### 2.2. Методи за денитрификация

**Традиционни методи за отстраняване на нитрати.** Традиционните процеси за обработка на водата са: коагулация, филтрация и дезинфекция (прилага се задължително при питейните води). Обаче всички тези процеси не отстраняват ефективно нитратния йон от водата. Поради тази причина, прилагането на допълнителни методи е задължително. Отстраняването на нитратния йон от природните и от отпадъчните води се осъществява от две главни групи процеси: физикохимични и биологични. Най-общо традиционните физикохимични процеси включват – обратна осмоза, йонна екстракция (йонообмен), електро-диализа и адсорбция върху активен въглен с регулиране на рН [19, 2, 13]. Това са конвекционални методи за редуция на нитрати [11, 2, 3, 5, 10, 12].

Йонообменът се ограничава от няколко проблема: недобрата селективност по отношение на нитратите и с регенерацията на смолата [9].

Някои от недостатъците на тези конвекционални методи са причина за ограничената им употреба. Те са много скъпи, и при тях се отделят отпадни потоци с високо съдържание на нитрати или вторични продукти. Например при йонната екстракция става едновременно отстраняване на нитратните и на сулфатните йони от третираната вода, но след това е необходимо използването на допълнителен метод за регенериране на смолата [19, 9]. Проблемът при обратната осмоза е, че използваните мембрани не са подходящи за нитратите. Степента на отстраняване на солите директно зависи от валентността на йоните им. Освен това с обратната осмоза се отстраняват много видове йони и така значително се намаляват минералните компоненти във водата, което я прави неподходяща за питейни цели [4]. Използването на този метод се ограничава от това, че е много скъп и получените концентрирани отпадни потоци представляват голям проблем с последващото си обработване [19].

Общо взето, при физико-химичните методи се получават малки по обем отпадни потоци, но с висока концентрация на нитратни йони, които изискват следващо обезвреждане.

#### **Биологична денитрификация.**

Много подходяща е биологичната денитрификация. Този процес се използва от години за третиране на отпадни води. Биологичната денитрификация е високо селективна към нитратните йони. Ефективността на процесите е много висока и може да достигне до 100%, което не се наблюдава при някои от използваните други методи за почистване на отпадни води от нитрати.

В сравнение с традиционните методи, които не успяват да отстранят нитратите, а само ги отделят в нови по-концентрирани потоци, съпътствани от странични продукти, биологичните методи осигуряват пълно елиминиране на замърсителя посредством пълна редуция на нитратите. Отстраняване на нитратите се съобщава чрез аеробна денитрификация [4, 17, 22, 1], като повечето от изследванията по денитрификация са проведени с факултативно анаеробни организми в отсъствие на кислород [16]. При биологичната денитрификация, денитрифициращите бактерии използват нитратите като краен електронен акцептор в техния дихателен процес в отсъствие на кислород.

Денитрифициращите бактерии редуцират неорганичните азотни съединения, такива като нитратите и нитритите до газообразен молекулен азот. Също така, обратно на някои замърсители за чиято преработка е необходимо внасянето на точно определен вид бактерии, денитрифициращите бактерии се срещат навсякъде в природата [8, 20]. Нещо повече,

микробиологичното елиминиране на нитратите може да бъде много икономична стратегия за обработване на замърсените и отпадъчни води. В резултат на това се наблюдава огромен интерес към биологичната денитрификация, защото тя е евтин метод, въпреки че е много бавен процес и изисква време, за да протече напълно, особено когато се обработват отпадъчни води с много високи концентрации на нитрати [13]. За повишаване на скоростта на денитрификация е предложено пречистването да се води, чрез прилагане на нов метод, който да доведе до постигане на по-добър контакт между нитратните йони и микроорганизмите във водния поток. Също така много усилия са насочени в създаване на нови методи, включващи биологични и конвекционални начини за обработка на замърсените води. Такъв е реакторът с мембранен биофилм, за който скоро бе съобщено [21].

Недостатък на биологичната денитрификация е риска от бактериално заразяване на обработваните води. Този риск е очакван и дезинфекцията е абсолютно задължителна. Друг недостатък на биологичните методи е ниската скорост на растеж на микроорганизмите.

### ***Био-електрохимична денитрификация в био-електро реакторите***

При биологична денитрификация, протичаща под действието електрически ток, теоретично може да се осъществи *in situ* получаване на водород директно върху катодната повърхност. Използвайки катодно произведения водород хидрогенотрофните микроорганизми редуцират нитратите в газообразен азот [23, 18].

Добрият контакт между микроорганизмите и водорода подобрява биологичната денитрификация. В някои случаи в био-електро-реакторите директно се прилага имобилизация на денитрифициращите микроорганизми върху повърхността на катода, където се произвежда водорода [15]. В био-електро-реакторите, осигуряващи имобилизиране на микроорганизмите върху катода, денитрификацията протича с много по-голяма скорост от колкото при случайния контакт между тях и водорода. Това е в допълнение към предимствата на хидрогенотрофния метод и *in situ* производството на водород, чрез електролиза на водата. В био-електро-реакторите могат да се използват като източници на въглерод органични или неорганични субстрати, в зависимост от което да се провежда хетеротрофна или автотрофна хидрогенотрофна денитрификация.

### **3. Заключение**

От известните методи за осъществяване на практическа денитрификация най-подходящи и прогресивни са биологичните, съчетани със стимулиращо въздействие на постоянно електрично поле. Те се характеризират с висока скорост и отсъствие на вторични и отпадни продукти.

### **Литература**

1. Chiu, Y.C., L.L. Lee, C.N. Chang, A.C. Chao, "Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor", Int. Biodeterior. Biodegrad., 59 (2007) 1-7.
2. Choe, S., Y.Y. Chang, K.Y. Hwang, J. Khim, "Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron", Chemosphere, 41(8) (2000) 1307-1311.
3. Choe, S.H., H.M. Ljestrang, J. Khim, "Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes", Appl. Geochem., 19(3) (2004) 335-342.
4. Dahab, M.F., "Treatment alternatives for nitrate contaminated groundwater supplies", J. Environ. Syst., 17 (1987-88) 65-75.
5. Devlin, J.F., R. Eedy, B.J. Butler, "The effects of electron donor and granular iron on nitrate transformation rates in sediments from a municipal water supply aquifer", J. Contam. Hydrol., 46(1/2) (2000) 81-97.

6. Feleke, Z., Y. Sakakibara, "A bio-electrochemical reactor coupled with adsorber for the removal of nitrate and inhibitory pesticide", *Water Res.*, 36 (2002) 3092-3102.
7. Foglar, L., F. Briski, L. Sipos, M. Vukovic, "High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture", *Biores. Technol.*, 96 (2005) 879-888.
8. Gamble, T.N., M.R. Betlach, J.M. Tiedje, "Numerically dominant denitrifying bacteria from world soils", *Appl. Environ. Microbiol.*, 33 (1977) 926-939.
9. Hoek, J.P.van der, P.J.M. Latour, A.A. Klapwijk, "Denitrification with methanol in the presence of high salt concentrations and at high pH levels", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 27(2) (1987) 199-205.
10. Hu, H.Y., N. Goto, K. Fujie, "Effects of pH the reduction of nitrate in water by metallic iron", *Water Res.*, 35(11) (2001) 2789-2793.
11. Huang, C.P., H.W. Wang, P.C. Chu, "Nitrate reduction by metallic iron", *Water Res.*, 32(8) (1998) 2257-2264.
12. Huang, Y.H., T.C. Zhang, P.J. Shea, S.D. Comfort, "Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal", *J. Environ. Qual.*, 32(4) (2003) 1306-1315.
13. Islam, S., M.T. Suidan, "Electrolytic denitrification: long term performance and effect of current intensity", *Water Res.* 32(2) (1998) 528-536.
14. Joo, H.Z., M. Hirai, M. Shoda, "Characteristics of ammonium removal by heterotrophic nitrification-aerobic denitrification by *alcaligenes fecalis* no 4", *J. Biosci. Bioeng.*, 100(2) (2005) 184-191.
15. Park, H.I., D.K. Kim, Y. Choi, D. Pak, "Nitrate reduction using an electrode as direct electron donor in a biofilm-electrode reactor", *Proc. Biochem.*, 40 (2005) 3383-3388.
16. Rijn, V.L., Y. Tal, Y. Barak, "Influence of volatile fatty acids on nitrate accumulation by *Pseudomonas stutzeri* strain isolated from a denitrifying fluidized bed reactor", *Appl. Environ. Microbiol.*, 62 (1996) 2615-2620.
17. Robertson, L.A., J.G. Kuenen, "Aerobic denitrification: a controversy revived", *Arch. Microbiol.*, 139 (1984) 351-354.
18. Sakakibara, Y., M. Kuroda, "Electric prompting and control of denitrification", *Biotechnol. Bioeng.*, 42 (1993) 535-557.
19. Shimali, M., K.P. Singh, "New methods of nitrate removal from water", *Environ. Pollut.*, 112 (2001) 351-359.
20. Szekeres, S., I. Kiss, T.T. Bejerano, M.I.M. Soares, "Hydrogen-dependent denitrification in a two-reactor bio-electrochemical system", *Water Res.*, 35(3) (2001) 715-719.
21. Terada, A., K. Hibiya, J. Nagai, S. Tsuneda, A. Hirata, "Nitrogen removal characteristics and biofilm analysis of a membrane-aerated biofilm reactor applicable to high-strength nitrogenous wastewater treatment", *J. Biosci. Bioeng.*, 95(2) (2003) 170-178.
22. Zart, D., B. Eberhard, "High rate of aerobic nitrification and denitrification by *Nitrosomonas eutropha* grown in a fermentator with complete biomass retention in the presence of gaseous NO<sub>2</sub> and NO", *Arch. Microbiol.*, 169 (1998) 282-286.
23. Zhang, L.H., J.P. Jia, D.W. Ying, N.W. Zhu, Y.C. Zhu, "Electrochemical effect on denitrification in different microenvironments around anodes and cathodes", *Res. Microbiol.*, 156 (2005) 88-92.