

# Usuwanie azotu ze ścieków o wysokim stężeniu azotu amonowego na drodze skróconej nityfikacji i denityfikacji

Joanna Surmacz-Górska

Andrzej Cichoń

Korneliusz Miłsch

Zakład Biotechnologii Środowiskowej

Politechnika Śląska

Gliwice

## 1. Wstęp

Tradycyjnym sposobem usuwania azotu ze ścieków jest połączenie nityfikacji z denityfikacją, polegające najpierw na utlenieniu azotu amonowego do azotanowego poprzez azot azotynowy, a następnie redukcji azotu azotanowego przez azot azotynowy do wolnego azotu. W zależności od układu technologicznego procesy te przebiegają naprzemiennie i współzależą od siebie. Dotychczasowe wysiłki zmierzające do optymalizacji obu procesów miały na celu dobór takich parametrów, które pozwalałyby na pełną nityfikację i denityfikację, nie powodując nagromadzenia produktów pośrednich tych procesów, jakim jest między innymi azot azotynowy.

W przeprowadzonych licznych pracach wyjaśniono mechanizmy stymulujące i hamujące poszczególne fazy obu procesów. Stwarza to dodatkową, nową korzyść, obok poprawy sprawności i stabilności tradycyjnej nityfikacji i denityfikacji, polegającą na skróceniu szlaku usuwania azotu (2). Skrócenie to polega na zahamowaniu aktywności i wzrostu bakterii *Nitrobacter*. Konsekwencją jest wyeliminowanie II fazy nityfikacji i skrócenie całego procesu utleniania azotu amonowego jedynie do azotu azotynowego. Następnie azot azotynowy staje się substratem dla bakterii denityfikacyjnych, redukujących go do wolnego azotu, co pozwoli wyeliminować z kolei pierwszy, tradycyjny etap denityfikacji — redukcję azotu azotanowego do azotynowego.

Skrócona nityfikacja i denityfikacja z wielu powodów jest ekonomiczniejsza w porównaniu z tradycyjnym szlakiem usuwania azotu (1,5,7). Wymaga o 40% mniejszej ilości ChZT w fazie denityfikacji, co pozwoli zrezygnować z wymaganego czasami dodatkowego zasilania węglem organicznym. Skrócenie hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków pozwoli na zmniejszenie objętości komór, a zatem zmniejszenie kosztów inwestycyjnych. Nato-

miast mniejsze o 25% zapotrzebowanie na tlen w fazie aeracji zmniejszy koszty eksploatacyjne.

## 2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej w przepływowym modelu osadu czynnego, w skład którego wchodziła komora napowietrzania o pojemności 30 l, osadnik wtórny o pojemności 2 l, pompa recyrkulująca osad czynny oraz układ do korekty odczynu w komorze napowietrzania.

Układ został zaszczerpiiony osadem czynnym pochodzącym z oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych, pracującej w systemie konwencjonalnego osadu czynnego.

Badania prowadzono z wykorzystaniem syntetycznej pożywki, w której źródłem węgla organicznego była glukoza w stężeniu 776 mg/l, co dawało BZT = 500 mgO<sub>2</sub>/l i ChZT = 776 mg O<sub>2</sub>/l. Wysokie stężenie azotu amonowego (500 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l) zapewniał chlorek amonowy o stężeniu 1900 mg/l. W skład pożywki wchodziły również fosforan potasu, siarczan magnezu, chlorek sodu oraz mikroelementy. Dopływ pożywki do układu założono na poziomie 25 l/d. Obciążenie osadu czynnego w komorze aerobowej ładunkiem zanieczyszczeń, przy stężeniu suchej masy organicznej 3 gsmo/l, wynosiło 0,215 g ChZT/gsmo d.

Stężenie tlenu w komorze aerobowej kształtowało się na poziomie powyżej 1,5 mg O<sub>2</sub>/l, co zapewniało prawidłowy przebieg procesów nityfikacji.

W celu wymuszenia inhibicji II fazy nityfikacji, założono stężenie wolnego amoniaku w komorze aerobowej na poziomie zbliżonym do wartości 5 mg NH<sub>3</sub>/l. Aby to osiągnąć, przyjęto wstępnie odczyn środowiska nityfikacji jako pH 8, co gwarantowałoby stężenie 5 mg NH<sub>3</sub>/l, gdyby utrzymywać początkowo stężenie azotu amonowego w odpływie z komory aerobowej na poziomie ok. 100 mgN/l, zgodnie z równaniem (3):

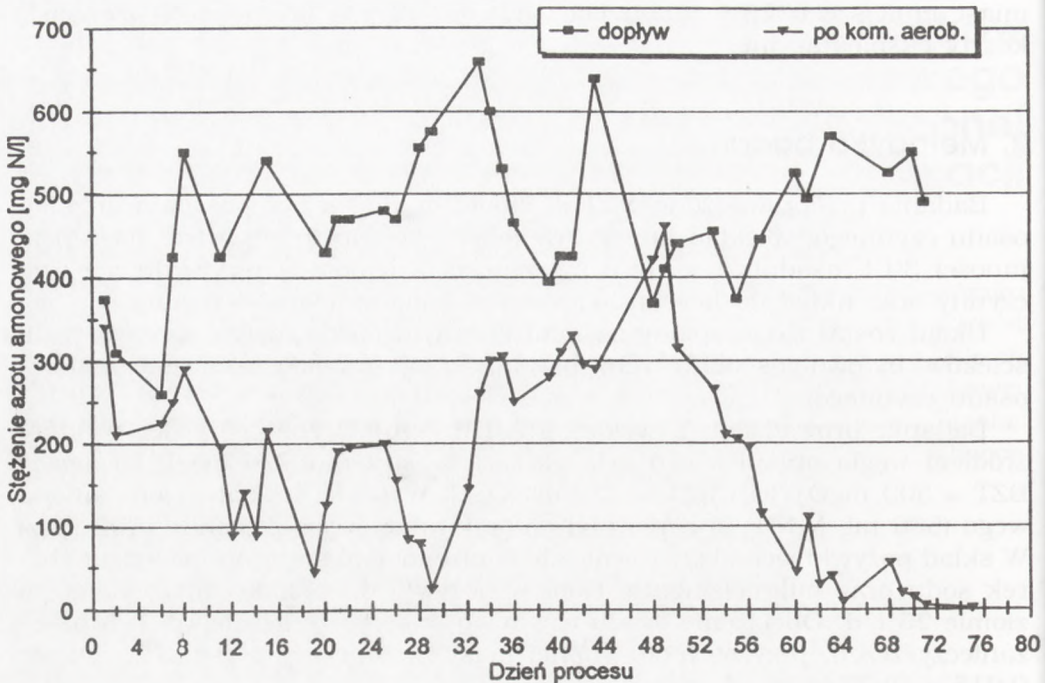
$$\text{wolny NH}_3 \text{ [mg NH}_3\text{/l]} = \frac{17}{14} \cdot \frac{\text{N - NH}_4 \text{ [mgN/l]} \cdot 10^{\text{pH}}}{e^{(6344/273 + ^\circ\text{C})} + 10^{\text{pH}}}$$

Przebieg procesów zachodzących w układzie był oceniany na podstawie standardowych oznaczeń ChZT, stężenia azotu amonowego, azotynowego i azotanowego, odczynu, temperatury, stężenia tlenu, stężenia suchej masy i suchej masy organicznej (4) oraz aktywności oddechowej poszczególnych faz nityfikacji (6).

## 3. Dyskusja wyników badań

Przebieg nityfikacji kontrolowano między innymi w oparciu na analizie ilościowej azotu amonowego w doprowadzanej pożywce i ściekach wypływających z komory aerobowej. Porównanie obu tych wielkości przedstawiono na



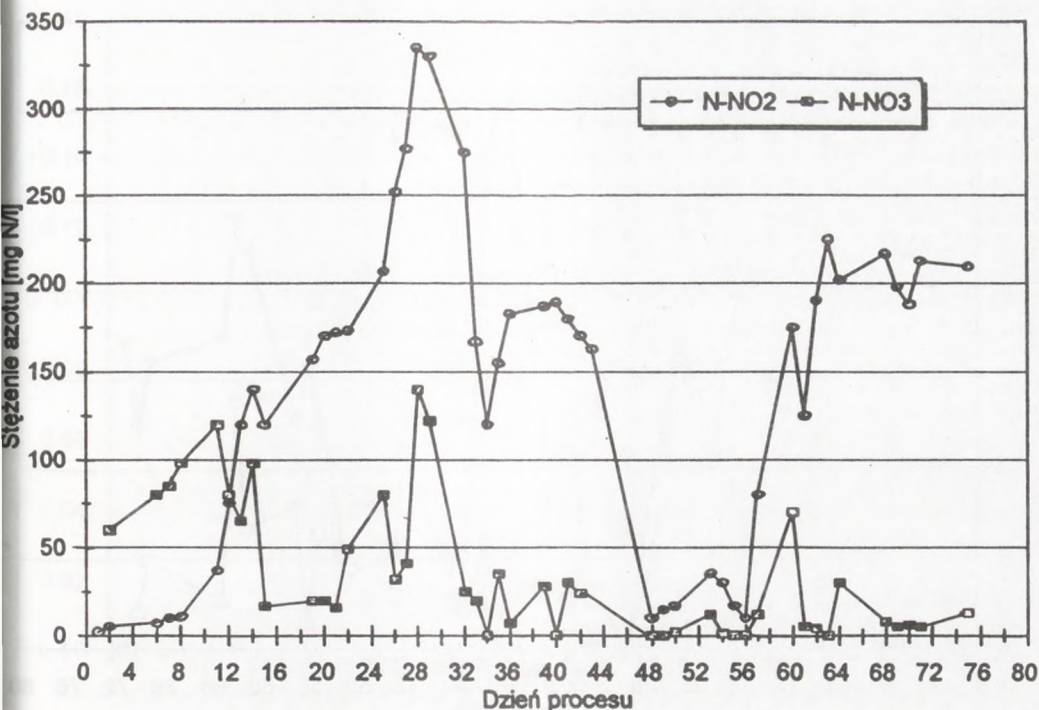


Ryc. 1. Stężenia azotu amonowego w dopływie i odpływie z komory aerobowej.

ryc. 1. W czasie pierwszych sześciu dni stężenie azotu amonowego w pożywce było nieco niższe od założonych 500 mg N/l i wahało się w okolicach 300 mg N/l. Od siódmego dnia prowadzenia procesu wartość stężenia azotu amonowego w dopływie oscylowała już wokół poziomu 500 mg N/l. W zasadzie od początku prowadzenia badań można było zauważyć ubytek azotu amonowego w komorze aerobowej. Przez pierwsze dni wynosił on od 30 do 100 mg N/l, tj. 6 do 20%, aby już od siódmego dnia osiągnąć poziom 200 + 300 mg N/l, co odpowiada 40 + 60% ubytkowi azotu amonowego. Około 48. dnia odnotowano zaburzenia procesu, które spowodowały zanik utleniania substratu. Następnie procent ubytku azotu amonowego stopniowo podwyższał się, aż do osiągnięcia stabilności na poziomie powyżej 90% w okolicach 65. dnia. Stabilność ta została utrzymana do końca prowadzenia procesu.

O przebiegu procesu nityfikacji świadczyły również stężenia, powstających w komorze nityfikacji, azotynów i azotanów. Przedstawiono je na ryc. 2.

W początkowym okresie ubytkowi azotu amonowego towarzyszył przyrost azotu w formie azotanowej, z jednocześnie kształtującym się na niskim poziomie azotem azotynowym. Odpowiadało to klasycznej nityfikacji, w której prędkość II fazy jest o wiele wyższa niż I fazy, zatem nie obserwuje się akumulacji azotynów. Jednakże po kilku dniach można było zauważyć, że stężenie azotynów zaczynało gwałtownie rosnać, by już w 12. dniu procesu przekroczyć poziom stężenia azotanów. Wyższe stężenie azotynów niż azotanów zostało zachowane przez cały dalszy okres prowadzenia badań. W szczy-

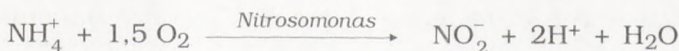


Ryc. 2. Stężenia azotu azotynowego i azotanowego w komorze aerobowej.

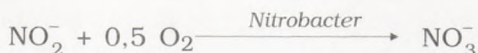
towym momencie koncentracja azotynów osiągnęła poziom 330 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/l. Niestety towarzyszyło jej jeszcze w tym momencie stosunkowo wysokie stężenie azotanów (ok. 140 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l). Po zakłóceniach w 48. dniu procesu, w końcowym etapie badań koncentracja azotynów kształtowała się na poziomie powyżej 200 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/l, przy stężeniu azotanów nie przekraczającym kilkunastu mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.

W celu pełniejszego zobrazowania procesów nityfikacji, oznaczano również aktywność oddechową mikroorganizmów z uwzględnieniem poszczególnych faz nityfikacji. Badania te rozpoczęto w dwudziestym dniu prowadzenia procesu, a ich wynik przedstawiono na ryc. 3.

Jeśli obie fazy nityfikacji przebiegają z tą samą prędkością, to ze względu na większe zapotrzebowanie tlenu, aktywność oddechowa I fazy jest trzykrotnie wyższa od aktywności oddechowej II fazy nityfikacji, zgodnie z równaniami: I faza

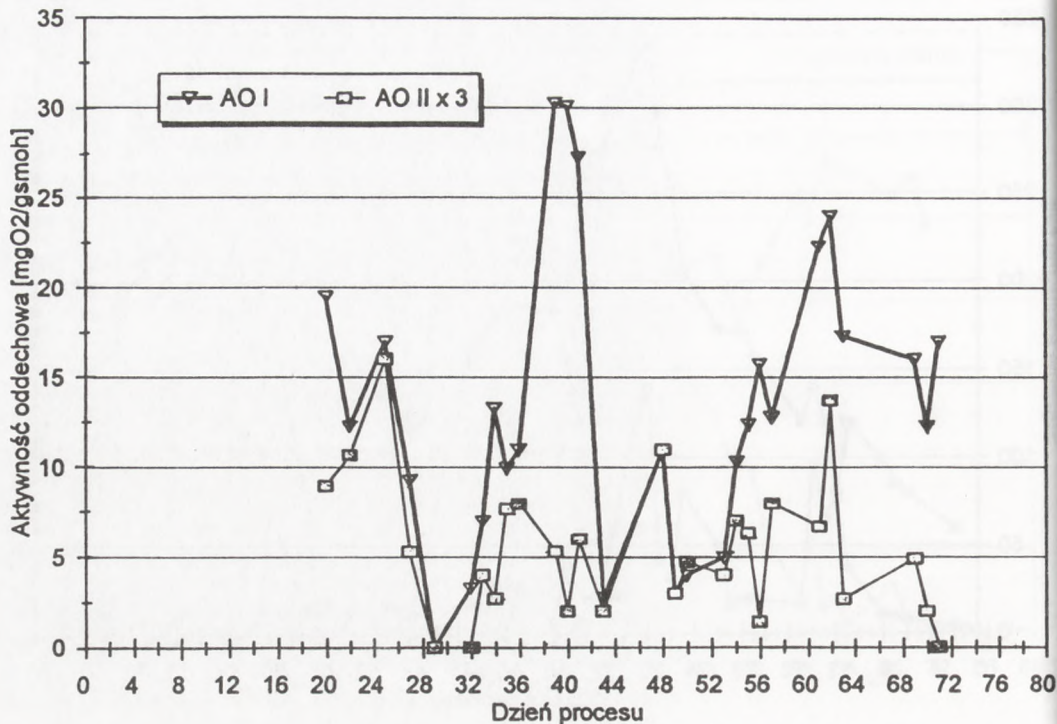


II faza



Aby można było porównać obie fazy nityfikacji, wartości aktywności oddechowej II fazy należy pomnożyć przez 3.



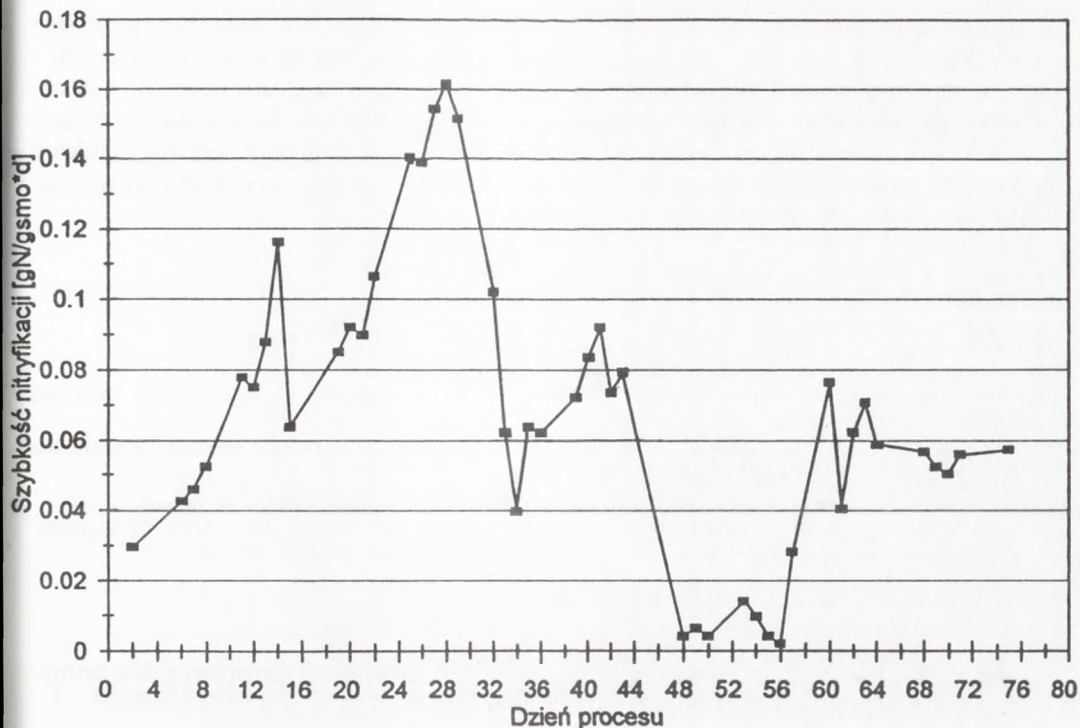


Ryc. 3. Aktywność oddechowa I fazy nityfikacji oraz II fazy przemnożonej przez 3.

Wykres aktywności oddechowej poszczególnych faz nityfikacji potwierdza fakt, że w warunkach stworzonych w laboratorium, udało się zahamować II fazę nityfikacji, prowadzoną przez bakterie *Nitrobacter*. Jednocześnie odnotowano wysoki poziom przemian I fazy nityfikacji, prowadzonej przez bakterie *Nitrosomonas*. Wyższą aktywność oddechową I fazy utrzymywano przez cały okres prowadzonych oznaczeń od dwudziestego do ostatniego dnia badań.

Prędkość nityfikacji można wyrazić jako sumę ilości powstającego azotu azotynowego i azotanowego przypadająca na jednostkę masy osadu czynnego w odniesieniu do jednostki czasu. W ten sposób przeliczaną szybkość nityfikacji przedstawiono na ryc. 4.

Zmiany szybkości nityfikacji wykazują te same tendencje, co zmiany aktywności oddechowej zilustrowane na ryc. 3. Można zauważyć, że tendencje wzrostowe aktywności oddechowej pokrywały się z odnotowanymi tendencjami wzrostu szybkości procesu przedstawionymi na ryc. 4. Szybkość nityfikacji wahała się w przedziale od 0,04 do 0,14 gN/gsmo · d (1,67 + 5,83 mg N/gsmo · h). W końcowym okresie, gdy proces przebiegał w sposób stabilny, wartość ta oscylowała na poziomie 0,06 gN/gsmo · d.



Ryc. 4. Szybkość nityfikacji jako szybkość powstawania azotu azotynowego i azotanowego w odniesieniu do 1 g osadu czynnego w ciągu doby.

#### 4. Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość skrócenia szlaku utleniania wysokich stężeń azotu amonowego w ściekach na drodze częściowej nityfikacji. Warunkiem skrócenia szlaku nityfikacji była inhibicja II fazy nityfikacji, prowadzonej przez bakterie *Nitrobacter*, czyli uniemożliwienie dalszego utleniania azotynów do azotanów.

Czynnikiem hamującym procesy, prowadzone przez bakterie *Nitrobacter*, był wolny amoniak. Występował on w ściekach, w których znajdował się azot amonowy, gdyż pozostaje on z nim w stanie równowagi według równania:



Stężenie wolnego amoniaku zależy od stężenia jonów amonowych, temperatury oraz odczynu (3). W stałej temperaturze, uwzględniając stężenia azotu amonowego i azotynowego, właśnie wartość pH decydowała o powstaniu warunków stymulujących zachodzenie i skrócenie procesu nityfikacji.

Warunkiem koniecznym, aby proces ten mógł zachodzić, była zatem kontrola i sterowanie odczynem w komorze aerobowej. Odczyn umożliwiający kumulację azotynów wynosił około 8 pH. Zapewniało to stężenie wolnego amoniaku na poziomie od 1 do 6 mg  $\text{NH}_3$ /l. Jednocześnie stężenie wolnego



kwasu azotawego nie przekraczało 0,04 mg  $\text{HNO}_2$ /l. Wielkości te powodowały skrócenie szlaku utleniania azotu amonowego na drodze nityfikacji.

Ze względu na swój charakter, proponowana skrócona nityfikacja i denityfikacja zalecana jest dla ścieków o wysokim stężeniu azotu amonowego, powodującym wymaganą inhibicję II fazy nityfikacji, jak również dla ścieków o niskim stosunku ChZT/N ze względu na zmniejszone zapotrzebowanie na ChZT w fazie denityfikacji.

## Literatura

1. Akunna J. C., Biazeau C., Moletta R., (1993), *Wat. Res.*, 27, 1303-1312.
2. Alleman J. E., (1984), *Wat. Sci. Tech.*, 17, 409-419.
3. Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasam T. B. S., Srinath E. G., (1976), *Journal WPCF*, 48, 835-852.
4. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Kozirowski B., (1976), *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa.
5. Kowal L., (1990), *Odnowa Wody*, Skrypt Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
6. Surmacz-Górska J., Miksch K., Grodzki J., Czerska B., (1993), *Mat. Konf. V Ogólnokrajowej Sesji Naukowej Postępy Inżynierii Bioreaktorowej*, Łódź, 37-48.
7. Turk O., Mavinic D. S., (1989), *Journal WPCF*, 61, 1440-1448.

## Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification

### Summary

Research carried out confirmed the possibility of nitrogen removal by means of shorter nitrification and denitrification in high ammonia nitrogen concentration wastewater. During nitrification ammonia nitrogen was oxidized to nitrite nitrogen only and further oxidation to nitrate nitrogen was stopped. Build-up of nitrite nitrogen was reduced to free nitrogen during denitrification process where reduction of nitrate nitrogen to nitrite nitrogen was avoided.

### Key words:

wastewater treatment, high ammonia nitrogen concentration removal, activated sludge activity, nitrification activity, nitrification inhibition.

### Adres do korespondencji:

Joanna Surmacz-Górska, Zakład Biotechnologii Środowiskowej,  
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska,  
ul. Konarskiego 18, 44-101 Gliwice.