

MARTA MAZURKIEWICZ\*

## NOWE SYSTEMY USUWANIA ZWIĄZKÓW AZOTU ZE ŚCIEKÓW

### *Streszczenie*

*Artykuł zawiera najnowsze dane literaturowe dotyczące nowych możliwości usuwania związków azotu ze ścieków. Nowe systemy znane pod skrótami ANAMMOX, CANON, SHARON, OLAND, BABE zostały przedstawione jako alternatywne metody do tradycyjnie prowadzonych procesów nitryfikacji i denitryfikacji w biologicznym oczyszczaniu ścieków. Systemy te charakteryzują się wyższą efektywnością i niskim zapotrzebowaniem na tlen.*

Słowa kluczowe: nitryfikacja, denitryfikacja, systemy usuwania azotu ze ścieków

### WSTĘP

Zanieczyszczenie wód substancjami biogennymi ma szczególny wpływ na jakość i przydatność wody do wykorzystania gospodarczego. Traktat akcesyjny Polski do Unii Europejskiej, zobowiązuje do przestrzegania Ramowej Dyrektywy Wodnej [Makowska 2010], wprowadzonej w 2000 r. Zgodnie z dyrektywą, Polska i inne kraje członkowskie muszą osiągnąć do 2015 r. dobry stan ekologiczny i chemiczny wód powierzchniowych oraz dobry stan chemiczny i ilościowy wód podziemnych. Osiągnięcie powyższego celu jest możliwe poprzez m.in. modernizację i/lub budowę systemów kanalizacyjnych. W Polsce obowiązującymi aktami prawnymi dotyczącymi gospodarki wodno-ściekowej są: Prawo ochrony środowiska, Prawo wodne, o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzeniu ścieków, wraz z licznymi rozporządzeniami w tym Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego z 2006 i 2009, które klasyfikuje oczyszczalnie ścieków według równoważnej liczby mieszkańców.

---

\* Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska, doktorantka w Zakładzie Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

Krajowy Program Oczyszczania Ścieków i jego aktualizacje (2005, 2009, 2010), określa konieczne zadania do realizacji postanowień Traktatu Akcesyjnego. Działania niezbędne w zakresie odprowadzania ścieków komunalnych określa dyrektywa 91/271/EWG:

- do 31 grudnia 2015 r. wszystkie aglomeracje  $\geq 2000$ RLM muszą być wyposażone w systemy kanalizacji zbiorczej i oczyszczalnie ścieków, o efekcie oczyszczania zgodnym z Rozporządzeniem uzależnionym od wielkości oczyszczalni,
- do 31 grudnia 2015 r. powinna być zapewniona 75% redukcja związków azotu i fosforu pochodzących ze źródeł komunalnych na terenie Polski i odprowadzanych do wód.

W oczyszczalniach ścieków równoległe z rozkładem zanieczyszczeń organicznych należy zgodnie z wymaganiami prawnymi zapewnić wysoką efektywność w zakresie usuwania związków biogenych: azotu i fosforu.

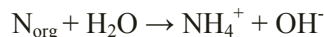
Coraz większe zainteresowanie metodami usuwania azotu ze ścieków doprowadziło do opracowywania nowych technologii. Największym zainteresowaniem objęto ścieki zawierające podwyższone stężenia związków azotowych, których usuwanie tradycyjną metodą nityfikacji-denitryfikacji może być utrudnione. Nowe możliwości związane z biologiczną transformacją związków azotu to przede wszystkim [Szewczyk 2005]:

- zdolność utleniania związków amonowych i azotynów przez bakterie heterotroficzne,
- możliwość prowadzenia denitryfikacji przy małych stężeniach rozpuszczonego tlenu przez autotroficzne bakterie utleniające związki azotowe,
- możliwość biologicznego utleniania związków amonowych w warunkach beztlenowych, z wykorzystaniem azotynów jako akceptorów elektronów.

#### PODSTAWY BIOLOGICZNEGO USUWANIA ZWIĄZKÓW AZOTU

Azot może występować w ściekach w różnej postaci. W ściekach surowych występuje jako azot organiczny, jako mocznik lub też jako wynik procesów rozkładu w postaci amoniaku. Procesy przemian azotu w ściekach mogą być ujęte ilościowo i przyporządkowane poszczególnym etapom oczyszczania.

Azot organiczny w środowisku wodnym ulega amonifikacji i hydrolizuje zgodnie z reakcją:

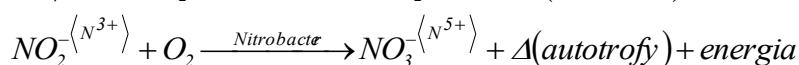
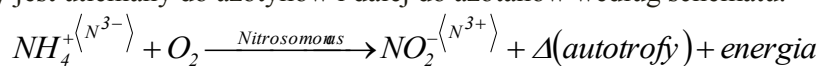


Warunkiem zaistnienia amonifikacji jest wystarczająca podaż azotu organicznego dla odpowiednich gatunków bakterii heterotroficznych. Proces hydrolizy może przebiegać w warunkach tlenowych i beztlenowych, a może być zapoczątkowany już w czasie transportu ścieków siecią kanalizacyjną. Jony amonowe w układzie technologicznym oczyszczania ścieków podlegają dalszej

przemianie: część azotu wykorzystywana jest w procesie asymilacji, pozostała część biochemicznemu utlenieniu w procesie nitryfikacji. Powstający w wyniku nitryfikacji azot azotanowy w warunkach beztlenowych ulega redukcji (denitryfikacji) do azotu gazowego. Układy technologiczne zazwyczaj zawierają połączenie procesów tlenowych z procesami beztlenowymi lub też procesów beztlenowych z tlenowymi [Sadecka 2010].

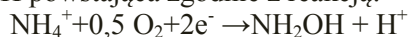
### Nitryfikacja

Biologiczna nitryfikacja jest procesem dwufazowym, w którym azot amonowy jest utleniany do azotynów i dalej do azotanów według schematu:

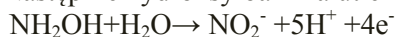


Bakterie *Nitrosomonas* i *Nitrobacter* należą do najważniejszych bakterii odpowiedzialnych za nitryfikację. Mikroorganizmy te są chemoautotrofami, w związku z tym nie potrzebują węgla organicznego do uzyskania energii. Ich jedynym źródłem węgla jest rozpuszczony dwutlenek węgla.

W procesie nitryfikacji, w której następuje zmiana stopnia utlenienia azotu z -3 do +5 powinny wystąpić jeżeli nie kilka, to co najmniej 2 związki pośrednie. Stwierdzono [Sadecka 2010], że utlenianie amoniaku do azotynów (czyli I faza nitryfikacji) przebiega w dwóch etapach. Pierwszym związkiem jest hydroksyloamina-  $NH_2OH$  powstająca zgodnie z reakcją:



Reakcja ta ma charakter endotermiczny i jest katalizowana przez enzym zawierający miedź – monoooksygenazę amoniaku (AMO), która jest zlokalizowana w błonie komórkowej. Następnie hydroksyloamina utleniana jest do azotynu:

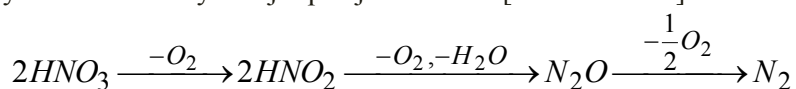


przy udziale oksydoreduktazy hydroksalylaminowej (HAO), która jest zlokalizowana w peryplazmie.

Proces utleniania azotu amonowego może przebiegać również w warunkach anoksydacyjnych czy też w warunkach beztlenowych [Sadecka 2010].

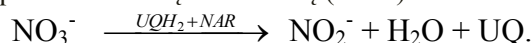
### Denitryfikacja

Denitryfikacja jest procesem redukcji azotanów lub azotynów do produktów gazowych. Proces ten wymaga warunków beztlenowych lub atoksycznych. Ogólny schemat denitryfikacji opisuje równanie [Sadecka 2010]:

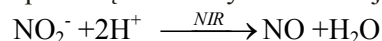


Z tego ogólnego schematu wynika, że denitryfikacja jest procesem wielo-stopniowym, który obejmuje:

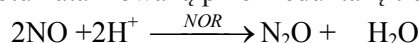
- redukcję azotanów z udziałem zredukowanej formy koenzymu Q-ubichinonu katalizowaną przez reduktazę azotanową (NAR):



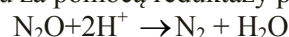
- redukcję azotynów za pomocą reduktazy azotanowej (NIR):



- redukcję tlenku azotu katalizowaną przez reduktazę tlenku azotu (NOR):



- redukcję podtlenku azotu za pomocą reduktazy podtlenku azotu:



Do denitryfikantów właściwych należą bakterie z rodzajów: *Bacillus*, *Pseudomonas stutzeri*, *Ps. Aeruginosa*, *Ps. celcis*, *Achromobacter denitryficans* [Sadecka 2010].

#### NOWOCZESNE MODYFIKACJE KLASYCZNEGO SYSTEMU NITRYFIKACJA-DENITRYFIKACJA

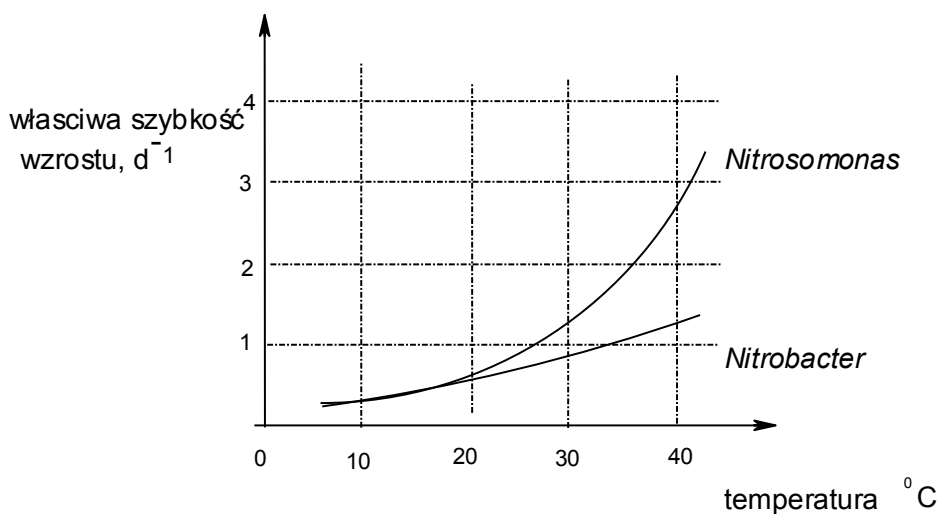
Dotychczasowe badania wykazały [Szewczyk 2005], że grupa bakterii, które mogą uczestniczyć w procesach biologicznego usuwania związków azotu ze ścieków znacznie się powiększyła i tak oprócz autotroficznych bakterii nitryfikacyjnych stwierdzono występowanie heterotroficznych bakterii zdolnych do utleniania związków amonowych i azotynów. Należą do nich: *Paracoccus denitryficans* i *Paracoccus pantotropha*. Natomiast autotroficzne bakterie utleniające związki amonowe: *Nitrosomonas europaea* i *Nitrosomonas eutropha*, są także w stanie prowadzić proces denitryfikacji w warunkach niskiego stężenia rozpuszczonego tlenu.

Najprostszą metodą zwiększenia sprawności usuwania związków azotu jest skrócenie procesu nitryfikacji. Pociąga to za sobą zmniejszenie zapotrzebowania na tlen oraz na źródło węgla. Skrócenie procesu nitryfikacji [Sadecka 2010] można uzyskać przez stosowanie wyselekcjonowanych szczepów bakterii *Nitrosomonas*, kontrolę namnażania bakterii *Nitrobacter*, wykorzystanie w układach różnej szybkości wzrostu bakterii utleniających azot amonowy i azotynowy w zależności od temperatury, czy też przez regulowany dopływ tlenu.

Biorąc pod uwagę wyżej wymienione zasady kontroli procesu nitryfikacji, biologiczne niekonwencjonalne systemy usuwania związków azotowych podzielono na procesy zwane pod skrótami technicznymi [Sadecka 2010, Makowska 2010]: Sharon, Anammox, Oland, Canon, Babe, jednoczesna (symultaniczna) nitryfikacja i denitryfikacja, czy tlenowa deamonifikacja.

Powyższe systemy polegają na skróceniu nityfikacji (zatrzymanie nityfikacji na etapie azotynów), w wyniku czego spada zużycie energii oraz zmniejszają się również koszty denityfikacji.

**Proces SHARON** (*Single Reactor System for High-Rate Ammonia Removal Over Nitrite*). W procesie tym wykorzystano zależny od temperatury różny wzrost bakterii utleniających związki amonowe i azotynowe (rys. 1). Udowodniono, że w temp. 25°C szybkość utleniania azotu azotanowego jest mniejsza niż azotu amonowego.

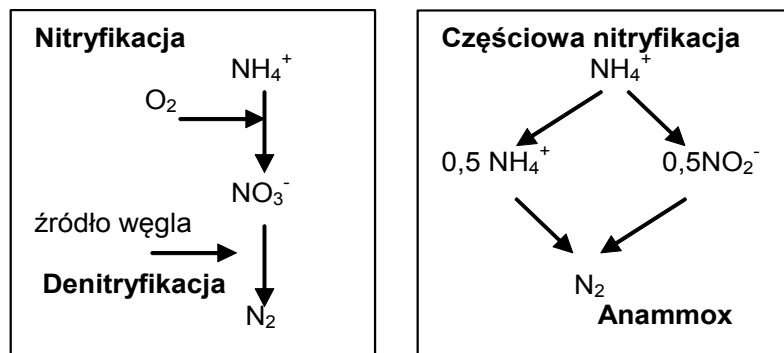


Rys. 1. Zależność szybkości wzrostu nityfikantów od temperatury [Sadecka 2010]  
Fig. 1. Dependence between the rate of growth of nitrifying bacteria and temperature [Sadecka 2010]

W wyniku zatrzymania nityfikacji na etapie azotynów zmniejsza się zużycie tlenu o 25%. Z kolei prowadzenie denityfikacji azotynów powoduje zmniejszenie zapotrzebowania na źródło węgla o co najmniej 40%, co znacznie ułatwia prowadzenie procesu w przypadku małych stężeń związków organicznych i eliminuje konieczność dodawania dodatkowego źródła węgla [Alleman 1984, Janosz-Rajczyk 2008].

**Proces ANAMMOX** (Anaerobic Ammonia Oxidation). Anaerobowe utlenianie związków azotowych polega na utlenianiu azotu amonowego do azotu gazowego w warunkach beztlenowych, w których akceptorem elektronów są azotyny. Bakterie prowadzące taki proces nazwano bakteriami anammox, które zidentyfikowano jako grupę *Planctomycetales*, a cały proces nazwano ANAMMOX. Anammox jest procesem 2-stopniowym [Sadecka 2010]. W pierwszym

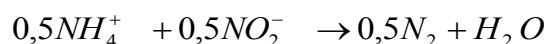
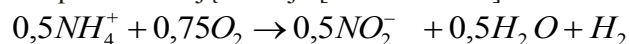
stopniu, w warunkach tlenowych amoniak zostaje częściowo utleniony do azotynów. Następnie w drugim, beztlenowym, amoniak utleniany jest powstałymi wcześniej azotynami do elementarnego azotu [Sadecka 2010]. Przebieg klasycznej nityfikacji i denityfikacji oraz przemiany związków azotu w procesie Anammox przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Klasyczna nityfikacja i denityfikacja a proces ANAMMOX [Sadecka 2010]  
Fig. 2. Classic nitrification and denitrification and the ANAMMOX process [Sadecka 2010]

Stosunek jonu amonowego do azotanowego powinien wynosić 1:1,32 [Sadecka 2010]. Proces ten wskazany jest do oczyszczania ścieków o znacznym stężeniu związków amonowych i niewielkim stężeniu związków organicznych. Wykorzystanie procesu ANAMMOX w miejsce tradycyjnej denityfikacji pozwala na zmniejszenie kosztów napowietrzania o połowę [Bresha 2010, Gubing 2008].

**Proces OLAND** (*Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification*) – polega na skróceniu procesu nityfikacji przez kontrolowane napowietrzanie. Przebieg procesu przedstawiają reakcje [Sadecka 2010]:



Prawdopodobny mechanizm nityfikacji podany przez autorów zachodzi w kilku etapach z hydroksyloaminą jako produktem pośrednim. Zużycie tlenu w procesie Oland wynosi 1,7 kg  $\text{O}_2/\text{kgN}$ , ale największym problemem w prowadzeniu procesu jest kontrola napowietrzania. W odróżnieniu od procesu ANAMMOX, proces OLAND może być prowadzony w warunkach mikroaerobowych [Lema 2009].

**Proces CANON** (*Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite*), Proces Cannon polega na usuwaniu związków azotu przez kontrolowane napo-

wietrzanie co umożliwia rozwój autotroficznych bakterii nityfikacyjnych, które utleniają azot amonowy do azotynów, w warunkach ograniczonej dostępności tlenu [Sadecka 2010]. Utlenianie azotynów jest inhibitowane przez wolny amoniak, co hamuje drugą fazę nityfikacji.

Azotyny redukowane są do azotu gazowego w procesie ANAMMOX. Tym właśnie proces CANNON różni się od procesu OLAND. Zachodzące reakcje są następujące:

- częściowa nityfikacja:  $\text{NH}_3 + 1,5 \text{O}_2 = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
- proces ANAMMOX:  $\text{NH}_3 + 1,32 \text{NO}_2 + \text{H}^+ = 1,02 \text{N}_2 + 0,26 \text{NO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Podstawową zaletą procesu CANON jest niskie zapotrzebowanie na związki węgla. Jest to związane z tym, że redukcji azotynów dokonują bakterie anamox, które są autotrofami [Sliekers 2006].

**Proces BABE** (*Bio-Augumentation Batch Enhanced*); Stosowanie tego procesu ma na celu zwiększenie skuteczności nityfikacji, przy minimalnym tlenowym wieku osadu czynnego. Proces zachodzi przez wydzieloną nityfikację wód osadowych za pomocą osadu czynnego powrotnego, prowadzoną w temp. 20-30°C. Stężenie azotu amonowego w takim reaktorze wynosi ok.1000 mg N/dm<sup>3</sup> [Makowska 2010]. W ten sposób uzyskuje się o kilkadziesiąt procent intensywniejszą nityfikację w reaktorach niskoobciążonych oraz zmniejszenie o 50% objętości reaktora, a tym samym zmniejszenie kosztów usuwania azotu [Makowska 2010].

### JEDNOCZESNA NITRYFIKACJA I DENITRYFIKACJA

W rzeczywistych układach reaktorów biologicznych obserwuje się w jednej komorze równoczesne występowanie procesu nityfikacji i denityfikacji. Istnienie tych dwóch różnych procesów tłumaczyć może występowanie w komorze zarówno stref tlenowych atoksycznych. Takie warunki stworzyć można przez [Sadecka 2010]:

- kontrolowane napowietrzanie cienkich warstw złoża biologicznego,
- uwięzienie drobnoustrojów w żelu polimeru,
- wykorzystanie zwieszonych oporów transportu tlenu wewnątrz cząsteczek osadu,
- stosowanie membranowych systemów napowietrzania.

Bakterie prowadzące proces nityfikacji to przede wszystkim autotrofy, denitryfikanty to głównie heterotrofy. Ze względu na bardzo powolny przyrost bakterii nityfikujących są one limitantem całego procesu. Przykładem jednoczesnej nityfikacji i denityfikacji jest proces zachodzący w reaktorze membranowym.

**Tlenowa deamonifikacja** Jest to proces utleniania związków amonowych oraz redukcji azotynów przez niektóre bakterie nitryfikujące w warunkach tlenowych w obecności tlenu azotu [Sadecka 2010]. Regulatorami procesu denitryfikacji w tym procesie są więc tlenki azotu. Ilość dodawanych tlenków azotu wynosi tysięczne części obecnego w ściekach azotu amonowego. Stymulowanie procesu denitryfikacji można uzyskać gdy iloraz  $\text{NH}_4/\text{NO}_2$  będzie wynosił od 1000/1 do 5000/1. Zużycie tlenu w procesie jest o 50% niższe, a zużycie węgla o 80% niższe w stosunku do tradycyjnego systemu usuwania azotu.

### PODSUMOWANIE

Badania prowadzone na przestrzeni ostatnich 20 lat w celu intensyfikacji sposobów usuwania związków azotu ze ścieków, zaowocowały wykazaniem nowych metod, będących modyfikacją procesu nitryfikacji i denitryfikacji.

Ogólnie scharakteryzowane w pracy procesy wymagają rygorystycznego utrzymania optymalnych warunków ich realizacji. Pomimo wysokich reżimów procesy te są coraz częściej rozważane do wprowadzenia w oczyszczalniach ścieków. Dominującym czynnikiem decydującym o wyborze danego systemu jest aspekt ekonomiczny.

Tab. 1. Porównanie procesów usuwania związków azotowych [Sadecka 2010]

Table 1. Comparison between processes of removing nitrogen compounds [Sadecka 2010]

Proces	Zużycie tlenu	Zużycie węgla organicznego	Szybkość usuwania azotu	Produkcja biomasy
	kg $\text{O}_2$ /kg N	kg ChZT/kg N	kg N/m <sup>3</sup> d	kg sm/kg N
Nitryfikacja i denitryfikacja	4,6	7,6	2-8	3,2
Skrócona nitryfikacja i denitryfikacja	2,3	4,6	1,5	2,0
Tlenowa deamonifikacja	2,3	1,5	4,7	2,0
Sharon	2,3	2,4	1,5	1,0
Oland	1,7	0	0,1	0,16
Anammox	0	0	5,1	0,12
Anammox + Sharon	1,9	0	0,745	0,3
Cannon	2,1	0	1,2-8,9	0,3
Babe	-	-	-	-

Z porównania procesów usuwania związków azotowych zawartych w tabeli 1 wynika, że proces Anammox charakteryzuje się wysoką skutecznością usuwania azotu, a jednocześnie jest tańszy w porównaniu z innymi metodami, ponieważ nie wymaga dostarczenia do układu tlenu jak również węgla organicznego.



Warto podkreślić, że odkrycie anaerobowego utleniania amoniaku dało nowe możliwości oczyszczania ścieków o wysokim stężeniu związków amonowych.

Badania naukowe i uzyskane dotychczas dane są podstawą do dalszego pogłębiania podstaw teoretycznych procesów jednostkowych oraz wykorzystania tych metod w celu efektywniejszego usuwania związków azotu ze ścieków, z równoczesną minimalizacją kosztów.

#### LITERATURA

1. SZEWCZYK K.W.: *Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków*. Wyd. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2005
2. SADECKA Z.: *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*. Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o. Zielona Góra 2010
3. MAKOWSKA M.: *Symultaniczne usuwanie związków węgla i azotu ze ścieków bytowych w reaktorach hybrydowych*. Wyd. Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu. Poznań 2010
4. ALLEMAN J.E., IRVINE R.L.: *Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems*, Wat.Sci. Technol. 17, 409-419, 1984
5. Praca zbiorowa pod red. JANOSZ-RAJCZYK M.: *Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2008
6. BRESHA G.: *Bio-removal of nitrogen from waterwaters - a review*. Nature and Science, 8 (10), 2010
7. GUBING Z., YONGZHEN P.: *Biological Renoval of Nitrogen from wastewater*. Rev Environm Contan Toxicoll 192, 159-195, 2008
8. SLIEKERS O.: *New concepts of microbial process for the nitrogen removal in wastewater*. Fems Micobiology Reviews 2006
9. LEMA J.M., Mosyurea-Cornal A.: *Emerging technologies for urban and industrial wastewater treatment*. Department of Chemical Engineering, University of Santiago de Compostela 2009
10. Dyrektywa Rady 91/271/EWG z 21 maja 1991 r., odnosząca się do czyszczenia ścieków komunalnych (Dz.Urz. Wspólnot Europejskich L 135/40 z 30.05.1991., str.40-52 z późn. zm; Dz. Urz. Wspólnot Eurpejskich polskie wydanie specjalne z 2004 r., rozdz. 15, t.002, str.26)
11. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984).
12. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie subs-

tancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2009 nr 27 poz. 169)

13. Krajowy program oczyszczania ścieków komunalnych, Ministerstwo Ochrony Środowiska, 2005 r., oraz AKPOŚK 2005, AKPOŚK 2009,

## **NEW SYSTEMS OF NITROGEN COMPOUNDS DISPOSAL FROM SEWAGES**

### *S u m m a r y*

*The article contains the latest literature data concerning new possibilities of removing nitrogen compounds from sewage. New systems known as: ANAMMOX, CANON, SHARON, OLAND, BABE weve introduced as alternative methods to traditionally run processes of nitrification and denitrification in biological sewage treatment. These systems are featured by higher efficiency and low oxygen demand.*

Key words: nitrification,denitryfication, the systems of nitrogen removal from sewage