

ZOFIA SADECKA*, MARTA MAZURKIEWICZ**

WARUNKI PROCESU DENITRYFIKACJI NA PRZYKŁADZIE OCZYSZCZALNI W KOSTRZYNI NAD ODRĄ

Streszczenie

Procesem warunkujących usuwanie azotu ze ścieków jest proces denitryfikacji. W pracy przedstawiono dane literaturowe dotyczące przebiegu procesu denitryfikacji, a na przykładzie wyników badań prowadzonych w oczyszczalni ścieków w Kostrzynie nad Odrą przedstawiono rzeczywiste wartości ilorazu BZT_5/N_{og} , które odbiegają od zakresu stawianemu procesowi denitryfikacji

Słowa kluczowe: denitryfikacja, warunki denitryfikacji.

WSTĘP

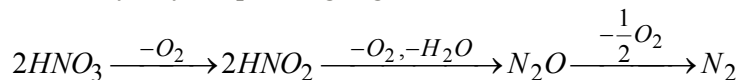
W oczyszczalniach ścieków oprócz rozkładu zanieczyszczeń organicznych (BZT₅, ChZT, OWO) należy zgodnie z wymaganiami prawnym (tj. Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984 i Dz.U. 2009 nr 27 poz. 169) zapewnić wysoką efektywność w zakresie usuwania związków azotu i fosforu. Zgodnie z ww. rozporządzeniem w przypadku oczyszczalni o RLM od 15 000 do 99 999, stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych nie powinno przekraczać 15 mg/dm³. Uzyskanie normatywnego stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych ograniczone jest często niedostateczną efektywnością procesu denitryfikacji. Zasadne jest zatem zapewnienie najlepszych warunków dla procesu denitryfikacji, który decyduje o obniżeniu stężenia związków azotu w ściekach.

* Uniwersytet Zielonogórski; Instytut Inżynierii Środowiska; Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

** studentka studiów III stopnia inżynierii środowiska na WILiŚ UZ

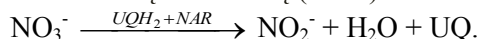
DENITRYFIKACJA

Denitryfikacja jest procesem biochemicznym polegającym na redukcji azotanów lub azotynów do azotu gazowego. Proces ten wymaga warunków beztlenowych lub anoksycznych i przebiega zgodnie ze schematem:

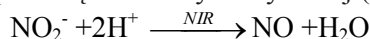


Z tego ogólnego przebiegu reakcji wynika, że denitryfikacja jest procesem wielostopniowym, który obejmuje [Sadecka 2010, Szewczyk 2005, Błaszczyk 1993]:

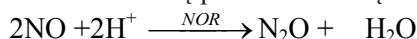
- redukcję azotanów z udziałem zredukowanej formy koenzymu Q-ubichinonu katalizowaną przez reduktazą azotanową (NAR):



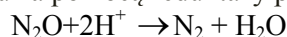
- redukcję azotynów za pomocą reduktazy azotynowej (NIR):



- 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].

Poszczególne gatunki bakterii wykazują różną wrażliwość na zawartość tlenu rozpuszczonego w układzie. Niektóre bakterie, jak np. bakterie *Thospharea pantotopha*, redukują azotany i azotyny nawet przy 80-procentowym nasyceniu podłoża tlenem [Robertson, Kuenen 1984]. Proces taki jest bardzo powolny, zatem mało efektywny w przypadku oczyszczania ścieków. Aktywność reduktazy azotanowej (NAR) jest hamowana przy wysokich stężeniach tlenu, zaś kolejny enzym występujący w przemianach: reduktaza azotynowa (NIR), jest wrażliwa nawet na śladowe ilości tlenu [Ferguson 1994, Henze 2000].

Denitryfikacji z wykorzystaniem związków organicznych ze ścieków surowych, towarzyszy wzrost zasadowości ścieków średnio o 3 g CaCO₃/g N-NO₃, a proces zachodzi intensywnie jeżeli wartość ilorazu BZT₅:N-NO₃ jest większa niż 3,5. Przy niższej wartości tego ilorazu konieczne jest wprowadzenie do ścieków związków organicznych i mamy wówczas do czynienia z tzw. denitryfikacją z zewnętrznym źródłem węgla.

Bardzo istotnym parametrem determinującym efektywność procesu denitryfikacji jest iloraz $BZT_5:N_{og}$. Wg ATV-A131P denitryfikacja zachodzi jeśli spełniony jest warunek: $BZT_5:N_{og} > 4-6$, natomiast wg Henze [Szewczyk 2005] iloraz $BZT_5:N_{og}$ powinien mieścić się w przedziale od 3,5 do 5,0.

Do oceny efektywności procesu denitryfikacji (w celu określenia czy konieczne jest dodawanie węgla ze źródła zewnętrznego) może być wykorzystany iloraz C/N, określony zależnościami: BZT_5/N lub $ChZT/N$ w ściekach.

Jeśli znane jest zapotrzebowanie węgla organicznego do procesu denitryfikacji, a także do produkcji biomasy i respiracji tlenowej można oszacować niezbędny stosunek C/N dla ścieków z danej oczyszczalni ze wzoru:

$$\frac{BZT_5}{N_{og}} = \left(\frac{BZT_5}{N_{og}} \right)_{optimum} \cdot \frac{1}{f_{C/N}} \cdot \frac{E_{Nog}}{E_{BZT}}$$

gdzie:

$(BZT_5/N_{og})_{optimum}$ - optymalny stosunek C/N dla różnych rodzajów substancji organicznych w ściekach,

$f_{C/N}$ - współczynnik wydajności denitryfikacji zależny od rozwiązania stopnia oczyszczania biologicznego,

E - sprawność oczyszczania.

Wartości wymienionych parametrów zestawiono w tabeli 1 i 2 [Szewczyk 2005].

Tab. 1. Optymalny stosunek C/N różnych substratów w procesie denitryfikacji

Tab. 1. Optimal attitude C/N of different substracts in the denitrification process

Substrat	jednostka	(C/N) optimum
Ścieki bytowo-gospodarcze	kg BZT/kg N	3-3,5
	kg ChZT/kg N	4-5
Osady ściekowe	kg BZT/kg N	1,5-2,5
	kg ChZT/kg N	2,9-3,2
Metanol	kg MeOH/kg N	2,3-2,7
	kg ChZT/kg N	3,5-4,1
Kwas octowy	kg HAc/kg N	2,9-3,5
	kg ChZT/kg N	3,1-3,7

Jeżeli stosunek C/N w ściekach surowych będzie zbyt niski, oznacza to, że proces denitryfikacji będzie częściowy lub będzie przebiegać niestabilnie przy zaniżonych szybkościach reakcji redukcji azotanów powodując wzrost w odplywie pośrednich produktów procesu.

Przebieg procesu denitryfikacji zależy również od:

- temperatury,
- odczynu,
- stężenia tlenu rozpuszczonego,

- stężenia NH_4^+ .

Tab. 2. Współczynnik wydajności $f_{C/N}$ denitryfikacji dla różnych rozwiązań technicznych osadu czynnego

Tab. 2. Denitrification productivity co-efficiency $f_{C/N}$ for different technical solutions of active sediment

Układ oczyszczania	Wartość $f_{C/N}$
Denitryfikacja w procesie osadu czynnego:	
- wydzielona	0,9-1,0
- końcowa	0,2-0,5
- końcowa z zewnętrznym źródłem węgla	0,8-0,9
- wyprzedzająca z recyrkulacją	0,4-0,6
- naprzemienna	0,4-0,6
- naprzemienna w jednym zbiorniku	0,3-0,6
- symultaniczna	0,3-0,5

Denitryfikacja przebiega najszybciej w temperaturze 20°C. Dalszy wzrost temperatury nie przyspiesza procesu. Proces denitryfikacji przebiega jeszcze przy temperaturze 5°C jednak jego szybkość stanowi około 20% szybkości osiąganych w temperaturze 20°C [Sadecka 2010]. Wskazany odczyn wynosi 6,5 do 7,5 pH. Proces ten ulega szybkiemu zahamowaniu, jeśli odczyn obniży się do wartości poniżej 6,0 pH lub jego wartość przekroczy 8,0 pH.

Obecność tlenu wpływa inhibicyjnie na proces denitryfikacji. Jeśli w ściekach znajduje się tlen rozpuszczony to staje się on akceptorem elektronów zamiast azotanów, gdyż szybkość redukcji azotanów przez mikroorganizmy jest mniejsza niż szybkość tlenowego oddychania komórek. Dlatego stężenie tlenu w reaktorze biologicznym nie powinno przekraczać 0,5 gO₂/m³.

Niskie stężenie NH_4^+ wpływa korzystnie na denitryfikację. Związane jest to z tym, iż bakterie preferują jako źródło azotu azot amonowy przed azotynowym. Można do ścieków zawierających głównie azotany dodawać azot amonowy. Uzyskuje się wówczas wzrost efektywności denitryfikacji. Jednak zbyt duża ilość azotu amonowego może zmniejszyć efektywność denitryfikacji. Przy dużych stężeniach NH_4^+ , powstający w wyniku zachodzących przemian amoniak jest toksyczny dla drobnoustrojów [Błaszczuk 1993].

Azotany, jako akceptory elektronów w oddychaniu beztlenowym, są niezbędne do procesu denitryfikacji. W przypadku, gdy podłoże nie zawiera azotu amonowego, azotany spełniają podwójną rolę akceptorów elektronów i źródła azotu. Obecność azotu amonowego świadczy o występowaniu, obok denitryfikacji, również asymilacyjnej redukcji azotanów związanej z koniecznością pokrycia zapotrzebowania na azot. Zbyt duże stężenie azotanów może doprowadzić do akumulacji azotynów. Te zaś, w pewnych stężeniach, wpływają toksycznie na denitryfikanty [Grabińska-Łoniewska 1990].

Działanie inhibujące wykazuje również wiele związków chemicznych, inaktywujących enzymy denitryfikacji. Inhibitorami tymi są [Pel i in. 1997]:

- dla reduktaz azotanowych (typów A i B): dietyloditiokarbaminian, o-fenatrolina, L-etyloksantotienian, benzoesan p-chlorortęciowy, cyjanek potasu, wolframian, chlorek rtęciowy.
- dla reduktazy azotanowej typu A ponadto: dezoksyholan, azydek sodu.

Bakterie metanotroficzne wspomagają denitryfikację w wyniku redukcji stężenia rozpuszczonego tlenu i dostarczanie związków organicznych bakteriom denitryfikującym [Strous 1997]. Pel i in. [1997] udowodnili, że w temp. 53°C metanotrofy mogą utleniać związki amonowe pod nieobecność metanu. Tworzące się azotyiny są szybko denitryfikowane.

PARAMETR BZT₅/N_{OG} JAKO WSKAŹNIK PROCESU DENITRYFIKACJI NA PRZYKŁADZIE OCZYSZCZALNI W KOSTRZYNI NAD ODRĄ

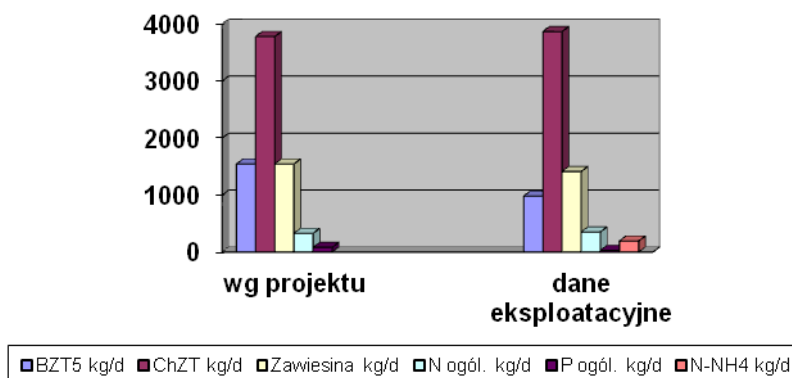
Oczyszczalnia w Kostrzynie pracuje w układzie mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków z usuwaniem związków biogenych w technologii nisko-obciążonego osadu czynnego z symultanicznym chemicznym strącaniem fosforu. Ciąg technologiczny mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków składa się z następujących obiektów:

- sita obrotowe
- piaskownik przedmuchiwany PISTA
- komora mieszania beztlenowego (uwalniania fosforu)
- komora osadu czynnego ze strefami denitryfikacji i nitryfikacji
- stacja do chemicznego strącania fosforu
- osadnik wtórny

Osady powstające w procesie oczyszczania ścieków, są zagęszczane i odwadniane z kondycjonowaniem. W części przeróbki osadów znajdują się urządzenia: grawitacyjny zagęszczacz osadu, prasa sitowo-taśmowa i zestaw do kondycjonowania. Ilość ścieków dopływających do oczyszczalni w roku 2010 wynosiła średnio 4617 m³/d. Oczyszczalnia została zaprojektowana na przepustowość 6300 m³/d, stąd obecnie przyjmuje ok. 72% zakładanej ilości ścieków.

Analiza danych eksploatacyjnych z 2010 r. wykazuje, że całkowite obciążenie oczyszczalni ładunkami zanieczyszczeń w porównaniu z ładunkami założonymi na etapie projektowania wynosi:

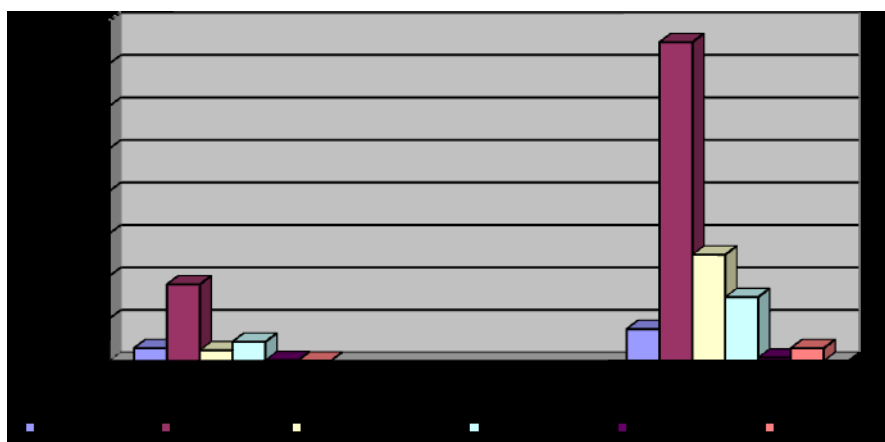
BZT ₅	63%
ChZT	102%
Zawiesina og.	91%
Azot og.	107%
Fosfor og.	37%



Rys. 1. Obciążenie oczyszczalni ładunkiem zanieczyszczeń
(wg. założeń projektowych i danych z 2010 r.)

Fig. 1. Project load charge as well as 2011 charge from sewage treatment plant

Wyznaczona w badaniach rzeczywista wartość ilorazu $BZT_5:N_{og}$ w ściekach surowych w oczyszczalni wynosiła 2,8, a dla ścieków ścieków oczyszczonych $BZT_5:N_{og} = 0,7$. Wartość tego wskaźnika w ściekach surowych odbiega od zaleceń podawanych w literaturze [Szewczyk 2005]. Pomimo niskiej wartości ilorazu oczyszczalnia spełnia wymagania prawne dotyczące jakości ścieków oczyszczonych, szczególnie w zakresie usuwania związków azotu. Dane dotyczące jakości ścieków oczyszczonych przedstawiono graficznie na rys. 2.

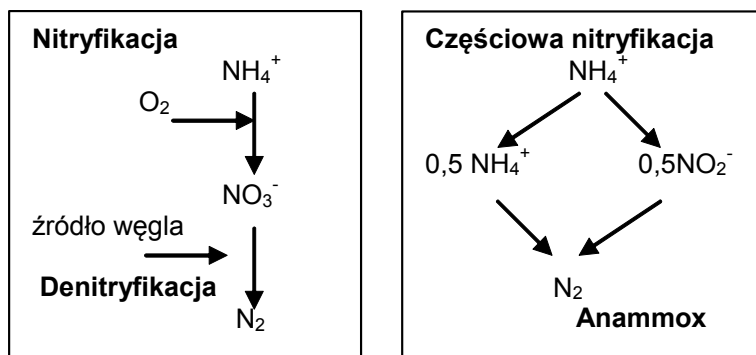


Rys. 2. Charakterystyka ścieków oczyszczonych w porównaniu z wymaganiami prawnymi dla oczyszczalni

Fig. 2. Purified sewage concentration from sewage treatment plant and legal requirements for the plant

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że w ściekach oczyszczonych w oczyszczalni teoretycznie nie powinny być uzyskiwane stężenia azotu ogólnego na poziomie ok. 9 mg/l.

Można to wyjaśnić innym, niekonwencjonalnym przebiegiem procesów nityfikacji i denitryfikacji, czego wynikiem jest zwiększenie sprawności usuwania azotu mimo niekorzystnej relacji pomiędzy zawartością związków organicznych i stężeniem związków azotu w ściekach surowych. Znane są metody tzw. skróconej nityfikacji, które polegają na zatrzymaniu nityfikacji na pierwszym etapie (utlenianie azotu amonowego do azotynów), a następnie przeprowadzenie denitryfikacji [Ferguson 1993, Błaszczuk 1993, Strous i in. 1997, Rozporządzenie Ministra Środowiska 2009]. Pociąga to za sobą zmniejszenie zapotrzebowania na tlen oraz na źródło węgla. W procesie pełnej nityfikacji zużywane jest 4,6 kgO₂/kgN. W procesie nitritacji (I etapie nityfikacji) zużywane jest 3,6 kgO₂/kgN. Zatrzymanie nityfikacji na pierwszym etapie powoduje również oszczędność źródła węgla o około 40%. Proces denitryfikacji azotynów zwany denitritacją jest około 1,5-2 razy szybszy niż proces denitryfikacji azotanów. Skrócenie procesu nityfikacji można uzyskać przez stosowanie wyselekcjonowanych szczepów bakterii *Nitrosomonas*, kontrolę namnażania bakterii *Nitrobacter*, wykorzystanie w układach różnej szybkości wzrostu w zależności od temperatury bakterii utleniających azot amonowy i azotynowy czy też przez regulowany dopływ tlenu [Robertson, Kuenen 1984, Henze 2000, Błaszczuk 1993, Grabińska-Łoniewska 1990, Rozporządzenie Ministra Środowiska 2009]. Porównanie procesu skróconej nityfikacji w systemie Anammox z układem klasycznym nityfikacja/denitryfikacja przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Porównanie klasycznego układu nityfikacja/denitryfikacja z procesem skróconej nityfikacji [Sadecka 2010, Błaszczuk 1993, Rozporządzenie Ministra Środowiska 2009]

Fig. 3. Comparison of standard nitrification/denitrification scheme with a shortened nitrification process [Sadecka 2010, Błaszczuk 1993, Rozporządzenie Ministra Środowiska 2009]

W oparciu o dotychczasowe badania dotyczące oceny efektywności pracy oczyszczalni ścieków w Kostrzynie w zakresie usuwania związków organicznych oraz związków azotu istnieje prawdopodobieństwo, że azot ze ścieków w analizowanej oczyszczalni nie jest usuwany na drodze klasycznej nityfikacji i denityfikacji.

Aktualnie prowadzone badania w oczyszczalni mają na celu wykazanie jaki mechanizm przemian i jednostkowych reakcji decyduje o usuwaniu związków azotu ze ścieków. Wyniki badań potwierdzą, czy w oczyszczalni przebiega proces Anammox czy też proces Sharon lub też może inny niekonwencjonalny system decyduje o wysokoefektywnym usuwaniu związków azotu ze ścieków w oczyszczalni w Kostrzynie nad Odrą.

LITERATURA

1. SADECKA Z.: *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*. Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o. Wydanie I. Warszawa. 2010
2. ROBERTSON L.A., KUENEN J.G.: *Aerobic denitrification: a controversy revived*, Arch Microbiol 139, 351-354, 1984
3. FERGUSON S.J.: *Denitrification and its control*. Antonie van Leeuwenhoek 66, 89-110, 1994
4. HENZE M.: *Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne*. Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej. Kielce, 2000.
5. SZEWCZYK K.W.: *Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków*. Wyd. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa. 2005
6. BŁASZCZYK M.: *Effect of medium composition on the denitrification of nitrate by Paracoccus denitrificans*, Appl. Envir. Microbiology 59, 3951-3953, 1993
7. GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA A.: *Wpływ wybranych związków węgla na kształtowanie się biocenozy w procesie usuwania azotu metodą denityfikacji*, Prace Naukowe PW. Inż. Środowiska z. 10. 3-117, 1990
8. PEL R., OLDENHUIS R., BRAND W., VOLS A., Gottschal J.C., ZWART K.B.: *Stable isotope analysis of combined nitrification-denitrification sustained by thermophilic methanotrophs under lowoxyge conditions*, Appl. Envir. Microbiology 63, 474-481, 1997
9. STROUS M., van Gerven E., ZHENG P., KUENEN J.G., Jetten M.S.M.: *Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process in different reaction configurations*, Water Res. 31, 1955-1962, 1997
10. 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 substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2009 nr 27 poz. 169)

11. ATV-A131P: *Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym oraz sekwencyjnych reaktorów porcjowych SBR*. Wyd. Seidel-Przywecki. Warszawa, 2000

DENITRIFICATION PROCESS CONDITIONS BASED ON THE SEWAGE TREATMENT PLANT IN KOSTRZYŃ NAD ODRĄ

S u m m a r y

In sewage treatment plants, apart from organic pollution decomposition, it is obligatory, in accordance with law requirements, to provide high efficiency in the field of removal of nitrogen and phosphorus compounds. One of the processes conditioning the removal of nitrogen from sewage is the process of denitrification. The paper shows the major conditions which have to appear so that the denitrification process would happen in a sewage treatment plant. Based on the example of the Sewage treatment plant in Kostrzyń Nad Odrą I have presented the $BZT_5 / N_{ogól}$ dependence which differs from the field posed to denitrification process. There is a probability that there is a different sewage treatment process in the plant.

Key words: denitrification, denitrification process conditions