

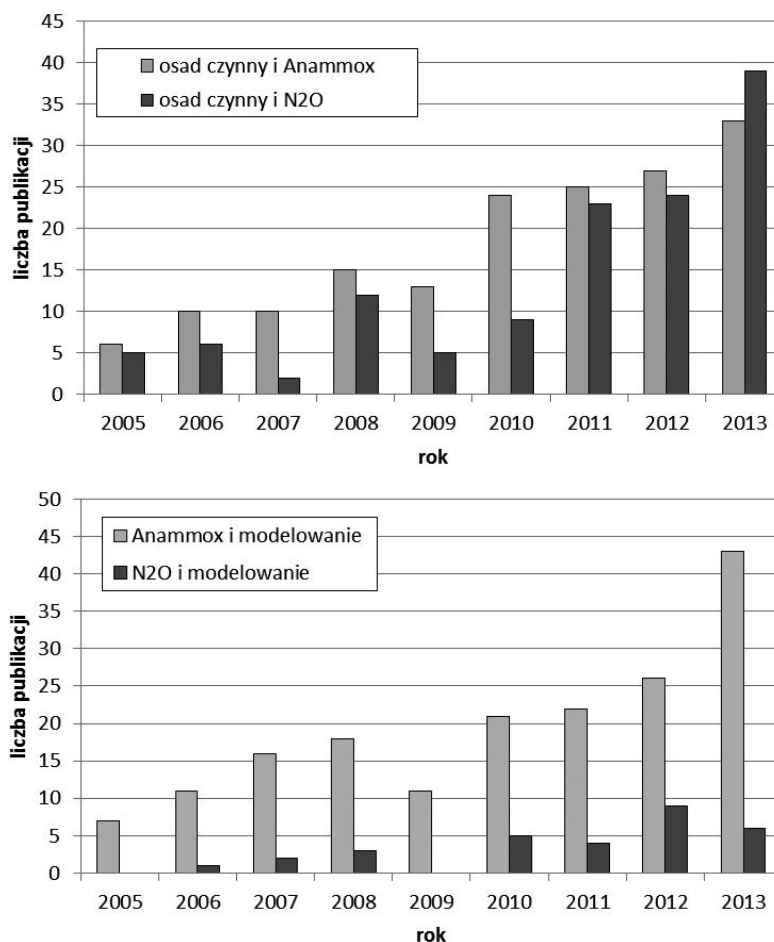
Rozwój badań nad kinetyką procesów biologicznych usuwania azotu ze ścieków

Mgr inż. Dominika Sobotka, mgr inż. Marcin Marcinkowski, mgr inż. Kamil Wiśniewski, mgr inż. Maciej Kowalski
Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska

Rosnące zainteresowanie innowacyjnymi metodami usuwania azotu ze ścieków wymaga dostosowania rozwiązań technologicznych do obowiązujących przepisów, co prowadzi do opracowywania i wdrożenia nowych procesów. Innowacje obejmują zarówno nowe procesy mikrobiologiczne, jak i nowe konfiguracje stosowanych reaktorów biologicznych, a najczęściej te dwa aspekty są z sobą powiązane. Szczególne zainteresowanie budzą ścieki zawierające podwyższone stężenia związków azotu, których oczyszczenie tradycyjną metodą nitryfikacji/denitryfikacji może być utrudnione i nieekonomiczne (np. odcieki z beztle-

nowej przeróbki osadów ściekowych) ze względu na znaczne zużycie zasadowości, konieczność dawkowania zewnętrznego źródła węgla oraz podwyższone zapotrzebowanie na tlen.

Na przestrzeni ostatnich 10 lat odnotowano również znaczący wzrost zainteresowania nowymi procesami (rys. 1), w których azot jest usuwany ze ścieków na skróconej ścieżce przemiany azotu w procesach takich, jak np. nitryfikacja-denitryfikacja poprzez azotyny (NO_2), Anammox (ang. *Anaerobic Ammonium Oxidation*). W procesie tym amoniak jest początkowo częściowo utleniany do azotynów przez bakterie AOB (ang. *ammonium*



Rys. 1. Wzrost zainteresowania procesem Anammox i emisją podtlenku azotu (u góry) oraz modelowaniem procesu Anammox i emisją podtlenku azotu (na dole) w oczyszczalniach z osadem czynnym według Web of Science w latach 2005-2013

oxidizing bacteria), a następnie pozostała część amoniaku oraz powstałe azotyny utleniane są przez bakterie *anammox* do azotu gazowego.

Drugim intensywnie rozwijającym się kierunkiem są badania dotyczące emisji podtlenku azotu, który jest jednym z produktów pośrednich w procesach oczyszczania ścieków, zarówno podczas nityfikacji, jak i denitryfikacji. Podtlenek azotu, znany również jako gaz rozweselający, jest bardzo silnym gazem cieplarnianym. Jest on uznawany za trzeci najważniejszy po CO₂ i CH₄ gaz cieplarniany [7]. Mimo, że jego ilość jest mniejsza od dwutlenku węgla, ma on duży wpływ na pogłębianie efektu cieplarnianego. Gaz ten charakteryzuje się bardzo długim czasem życia w atmosferze, wynoszącym około 120 lat. Powoduje to, że jego potencjał tworzenia efektu cieplarnianego jest 300 razy większy od dwutlenku węgla. Podtlenek azotu jest również odpowiedzialny za niszczenie warstwy ozonowej, a w efekcie powstawanie tzw. dziury ozonowej. Jest gazem stabilnym chemicznie i świetnie miesza się w atmosferze, stąd bardzo długotrwałe skutki jego działania na klimat. Jest on obecnie uznawany za pierwszy najważniejszy gaz odpowiedzialny za niszczenie warstwy ozonowej [12].

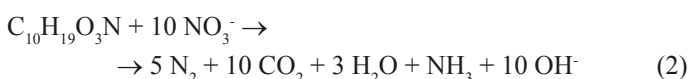
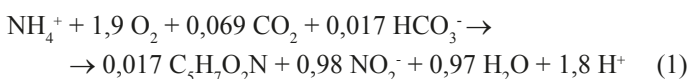
W większości oczyszczalni ścieków autotroficzne utlenianie amoniaku produkuje więcej podtlenku azotu niż denitryfikacja, a ponieważ bakterie AOB produkują podtlenek azotu w warunkach napowietrzania, większość gazu jest automatycznie wypierana. Denitryfikanty z kolei produkują N₂O w warunkach anoksydacyjnych i beztlenowych, zatem podtlenek azotu akumuluje się i pozostaje rozpuszczony. To umożliwia jego następne zredukowanie do azotu atmosferycznego.

KONWENCJONALNE METODY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Nitryfikacja – Denitryfikacja

Konwencjonalne usuwanie azotu w ciągu głównym opiera się na procesach nitryfikacji i denitryfikacji. Podczas procesu nitryfikacji amoniak jest utleniany do azotanów, które następnie są denitryfikowane do azotu gazowego.

Nitryfikacja jest procesem dwustopniowym, przebiegającym w warunkach tlenowych. Przebieg procesu przedstawia reakcja (1). Pierwszy etap (nitrytacja) przeprowadzany jest przy udziale bakterii AOB i/lub AOA (ang. *ammonium oxidizing archaea*), natomiast drugi przez bakterie NOB (ang. *nitrate oxidizing bacteria*). Teoretyczna ilość tlenu potrzebna do utlenienia amoniaku w procesie nitryfikacji wynosi 4,57 g O₂/g NH₃-N, jednocześnie zużywane jest 7,14 g zasadowości/g NH₃-N.



Denitryfikacja to oddychanie beztlenowe, w którym akceptorem protonów są: jony azotanowe, azotynowe, tlenek azotu lub podtlenek azotu. Proces ten może zachodzić w dwóch podstawowych schematach metabolicznych. Pierwszy polega na

utlenianiu związków organicznych w warunkach beztlenowych lub anoksydacyjnych z równoczesną redukcją azotanów do wolnego azotu lub podtlenku azotu. Drugi sposób, w którym azotyny są redukowane do amoniaku, nazywany jest denitryfikacją asymilacyjną. Reakcja jest prowadzona przez bakterie heterotroficzne i przebiega zgodnie z równaniem (2). Do redukcji 1 grama NO₃-N w procesie denitryfikacji zużywane jest 4-6 g COD.

Modelowanie matematyczne

Utlenianie amoniaku do azotanów jest procesem złożonym, w którym pośredniczą procesy biologiczne oraz powstaje wiele produktów przejściowych, wśród których azotyny są najważniejsze. Jednak z perspektywy zapotrzebowania na tlen oraz jednostkowe zużycie zasadowości w trakcie procesu, pierwsze modele matematyczne opisywały nitryfikację jako jednostopniowy proces tlenowy, gdzie amoniak był utleniany do azotanów przez organizmy autotroficzne. Takie podejście zapewniało łatwiejszą strukturę matematyczną modelu i w typowych układach z osadem czynnym, gdzie wiek osadu przekraczał minimalne wartości krytyczne w procesie nitryfikacji, wyniki były prawie identyczne. Maksymalna szybkość wzrostu organizmów nitryfikujących (zwykle równa 0,9/d), stała rozpadu (0,17/d) oraz wrażliwość na temperaturę w zakresie 12°C ÷ 26°C (podwajana co 10°C; współczynnik Arrheniusa = 1,072) są kluczowymi parametrami modelu matematycznego nitryfikacji. Jeżeli np. wiek osadu spadnie poniżej wartości krytycznej w procesie nitryfikacji, organizmy autotroficzne (nitryfikujące) mogą być wypłukane z reaktora, a proces nitryfikacji zatrzymany. Badania ostatniego dziesięciolecia dotyczące nitryfikacji oraz ścieżek przemiany związków azotu dostarczyły szczegółowych informacji na temat dwu-, cztero-, a nawet pięciostopniowej nitryfikacji. Opracowano również modele matematyczne autotroficznej denitryfikacji opisujące związek pomiędzy azotem amonowym (i amoniakiem), azotynami, azotanami, hydroksylaminą, tlenkiem i podtlenkiem azotu [1].

Użytecznym narzędziem do symulacji procesów biochemicznych są programy komputerowe takie, jak GPS-X, SIMBA, WEST, BLOWIN. Dzięki programom wykorzystującym modele osadu czynnego można prowadzić dużą liczbę wirtualnych eksperymentów, w różnych warunkach eksploatacyjnych. Programy służące do symulacji procesów biologicznych są również pomocne jako narzędzie dla inżynierów w projektowaniu procesów oczyszczania ścieków.

Emisja podtlenku azotu w procesie nitryfikacji-denitryfikacji

Od czasów preindustrialnych stężenie N₂O w atmosferze wzrosło o 20%. Odkąd zaczęto systematycznie monitorować N₂O w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku, jego stężenie wzrasta ze średnią wartością równą 0,75 ppb/rok, osiągając poziom 319 ppb w 2005 roku. W ekwiwalentach dwutlenku węgla emisja podtlenku azotu wyniosła 7,9% całkowitej emisji gazów cieplarnianych do atmosfery w 2004 roku, a całkowity strumień szacowany jest obecnie na około 18,8 tony/rok z czego 60% pochodzi z naturalnych źródeł [9].

Badania pokazują, że produkcja N_2O jest pozytywnie skorelowana z podniesionymi stężeniami azotynów w bioreaktorach [2]. Jednak ze względu na fakt, że mechanizmy produkcji azotynów i podtlenu azotu w oczyszczalniach ścieków są bardzo skomplikowane, trudno jest określić dokładny mechanizm formacji podtlenu azotu. Sprawę komplikuje dodatkowo fakt, że azotyny są jednocześnie produktem, substratem oraz inhibitorem podczas procesów oczyszczania ścieków.

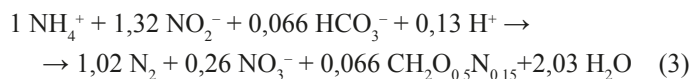
Głównymi powodami zwiększonej emisji podtlenu azotu podczas oczyszczania ścieków są niski poziom tlenu podczas nityfikacji i tlenowa inhibicja denityfikacji. Z drugiej strony intensywniejsze napowietrzanie i dłuższe okresy denityfikacji prowadzą do mniejszych emisji i wzrostu wydajności procesu usuwania azotu [8].

Zintensyfikowane w ostatnich latach badania skupiają się na wpływie czynników zewnętrznych oraz parametrów eksploatacyjnych prowadzonych procesów biochemicznych na produkcję podtlenu azotu.

ALTERNATYWNE METODY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Deamonifikacja (Anammox)

Jedną z innowacyjnych metod oczyszczania ścieków jest proces deamonifikacji, w którym około 50% amoniaku znajdującego się w dopływie jest utleniane do azotynów [10]. Następnie amoniak wraz z azotynami będą użyte w procesie Anammox, którego produktem końcowym jest azot gazowy i niewielka ilość azotanów. Anammox przebiega zgodnie z równaniem (3):



Zgodnie z równaniem procesu Anammox ogólny bilans stechiometryczny związków azotu w przemianie amoniaku i azotynów oraz produkcji azotanów równy jest 1:1,32:0,26. Proces jest prowadzony przez bakterie typu *Planctomycetes*, które jako chemolitoautotrofy nie potrzebują węgla organicznego do uzyskania energii. Do procesu wzrostu wykorzystują głównie CO_2 .

Jak podaje Van de Graff [11] skrócona ścieżka przemiany azotu może przebiegać w kilku etapach. W reakcji Anammox jony azotynowe będące akceptorem elektronów są zredukowane do hydroksyloaminy. W kolejnym etapie hydroksyloamina reaguje z jonami amonowymi, w wyniku czego powstaje hydrazyna, która jest ostatnim produktem przejściowym. Podczas utleniania hydrazyny do azotu cząsteczkowego uwalniane są elektrony, które są zużywane podczas redukcji jonów azotynowych do hydroksyloaminy.

Anammox, w szczególności w połączeniu z częściową nityfikacją, jest przeznaczony głównie do stosowania w ciągu bocznym oczyszczalni ścieków. Boczny strumień charakteryzuje się bardzo wysokim ładunkiem azotu. Stężenie azotu ogólnego w odciekach, np. z beztlenowej przeróbki osadów ściekowych, wynosi średnio 1000 mg N/l. Jednakże, w ostatnim czasie prowadzone są intensywne badania dotyczące możliwości zaaplikowania procesu także w ciągu głównym [10]. W celu osiągnięcia skróconej ścieżki przemiany azotu, oprócz zahamowania aktywności bakterii NOB, byłaby niezbędna także retencja bakterii anammox.

Modelowanie matematyczne procesu Anammox

W przypadku rozruchu i prowadzeniu procesu, szczególnie przy małych stężeniach azotu, niezwykle użytecznym i pomocnym narzędziem do optymalizacji procesu jest modelowanie matematyczne. Badania prowadzone w zakresie modelowania matematycznego skupiają się na opisie stechiometrii i kinetyki procesów dwustopniowej nityfikacji oraz beztlenowego utleniania amoniaku, które przedstawiono za pomocą rozszerzonego modelu osadu czynnego ASM (ang. *Activated Sludge Model*) w postaci macierzy Petersena [3]. W modelu tym wzrost i obumieranie bakterii jest modelowane zarówno dla biomasy heterotroficznej (X_H), dla biomasy autotroficznej z podziałem procesu nityfikacji: na biomasę AOB (X_{NH}) oraz na biomasę NOB (X_{NO}), jak również na proces Anammox (X_{AN}). Różnice między modelem stworzonym przez grupę specjalistów *International Water Association* (IWA), a przedstawionym modelem jest następująca:

- podział form azotu na azotyny i azotany,
- podział biomasy autotroficznej na biomasę AOB i NOB,
- dodanie biomasy *anammox*.

W przedstawionym podejściu do modelowania, jon amonowy (S_{NH}) jest utleniony do azotynów (S_{NO_2}) przez biomasę AOB (X_{NH}). Następnie azotyny mogą być dalej utleniane poprzez azotany (S_{NO_3}) przez NOB (X_{NO}). Łatwo rozkładalny substrat (S_S) jest zużywany do heterotroficznego wzrostu. Substrat ten może być dostępny w dopływie i może być formowany podczas hydrolizy z trudno rozkładalnego substratu (X_S). Wolno rozkładany substrat jest formowany podczas rozkładu biomasy, wraz z obojętną biomasą (X_I). Bakterie Anammox wykazują bardzo silne powinowactwo do substratów, azotu amonowego i azotynowego. Stałe powinowactwa K w obydwu substratach są niższe niż 5 μM [6]. Rozpuszczony tlen (S_{O_2}) jest używany jako akceptor elektronów do heterotroficznego wzrostu. Dodatkowo, denityfikujące heterotrofy mogą używać azotyny (S_{NO_2}) i azotany (S_{NO_3}), kiedy tlen jest ograniczony.

PODSUMOWANIE

Porównując konwencjonalny proces nityfikacji-denityfikacji z procesem częściowej nityfikacji oraz Anammox, autotroficzny proces zużywa 62,5% mniej tlenu oraz nie potrzebuje dodawania dodatkowego węgla organicznego w porównaniu do konwencjonalnego procesu. Emisja podtlenu azotu podczas utleniania jest również znacznie zredukowana. Ze względu na fakt, że proces jest autotroficzny, także produkcja biomasy może być znacznie mniejsza [5]. Ułatwia to gospodarkę osadową oraz eksploatację innowacyjnych układów oczyszczania ścieków.

Modelowanie matematyczne osadu czynnego stało się nieodłącznym narzędziem w projektowaniu i obsłudze oczyszczalni ścieków, pozwalającym na symulację różnych rozwiązań technologicznych, aspektów środowiskowych oraz ekonomicznych. Jednakże tradycyjne podejście do modelowania nityfikacji i denityfikacji, jako procesów jednostopniowych, nie jest wystarczające. Wynika to m.in. z faktu złożoności procesu nityfikacji, której nieuwzględnianym wcześniej produktem pośrednim są azotyny.

LITERATURA

1. Chandran K., Stein L., Klotz M., van Loosdrecht M. C. M.: Nitrous oxide production by lithotrophic ammonia-oxidizing bacteria and implications for engineering nitrogen-removal systems. *Biochem. Soc. Trans.*, 39, 2011, 1832-1837.
2. Foley J., de Haas D., Yuan Z., Lant P.: Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants. In *Water Research* 44 (3), 2010, 831-844.
3. Hao, X., Heijnen, J. J. & van Loosdrecht, M. C. M.: Model-based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification-ANAMMOX biofilm process. *Water Research*, 36, 2002, 4839-4849.
4. Hao, X., Heijnen, J.J. & van Loosdrecht, M. C. M.: Sensitivity analysis of a biofilm model describing a one-stage completely autotrophic nitrogen removal (CANON) process. *Biotechnology & Bioengineering*, 77, 2002, 266-277.
5. Jetten, M. S. M., Horn, S.J. & van Loosdrecht, M. C. M.: Towards a more sustainable wastewater treatment system. *Water Science & Technology*, 35(9), 1997, 171-180.
6. Kartal B., van der Star W. R. L., Schmid M. C., van de Pas-Schoonen K., Picoreau C., Abma W. R., Op den Camp H., Jetten M. S. M., van Loosdrecht M., Strous M.: Anammox Process: State Of The Art. *Proceeding of the CLONIC Final Workshop*, 19 – 20th April 2007 Barcelona, Spain, 8-21.
7. Pachauri R. K., Reisinger A.: *IPCC 2007 Climate Change Synthesis Report*. Geneva, Switzerland.
8. Sun S., Cheng X., Sun D.: Emission of N₂O from a full-scale sequencing batch reactor wastewater treatment plant: Characteristics and influencing factors. In *International Biodeterioration & Biodegradation* 85, 2013, 545-549.
9. Tignor M., Stocker T.: *IPCC 2013 // Climate change 2013. The physical science basis : Working Group I contribution to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2013.
10. Wett B., Omari A., Podmirseg S. M., Han M., Akintayo O., Gómez Brandón M., Murthy S., Bott C., Hell M., Takács I., Nyhuis G., O'Shaughnessy M.: Going for mainstream deammonification from bench to full scale for maximized resource efficiency. *Water Sci. Technol.*, 68(2), 2013, 283-289.
11. van de Graaf A.A., de Bruijn P., Robertson L. A., Jetten M. S. M., Kuenen J. G.: Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidizing microorganism in a fluidized bed reactor. *Microbiology, UK.*, 143, 1997, 2415-2421.
12. Vitousek P. M.; Aber J., Howarth R. W., Likens G. E., Matson, P. A., Schindler D. W., Schlesinger, W. H., Tilman, G. D. (2007): *Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Causes and Consequences*. In *Issues in Ecology*, checked on 3/13/2014.