

# Biologiczne usuwanie azotu ze ścieków komunalnych

**O**bníženie ilości azotu odprowadzanego w ściekach oczyszczonych do środowiska jest jednym z najważniejszych zadań komunalnych oczyszczalni ścieków prowadzonym w reaktorach biologicznych. Podstawowym źródłem azotu w ściekach jest mocznik, który stanowi produkty metabolizmu białka z pokarmu spożywanego przez człowieka. Ulega on przekształceniu w sieci kanalizacyjnej w postać amonową. Innymi źródłami azotu są przemysł i rolnictwo, które często bezpośrednio wpływają na środowisko poprzez wody gruntowe i spływ powierzchniowy, na przykład do kanałów lub jezior.

Wprowadzanie ze ściekami nadmiernej ilości azotu do wód powierzchniowych zakłóca równowagę w środowisku wodnym, wywołując deficyt tlenowy (utlenianie jest ograniczone dostępnością tlenu w odbiorniku). Zanikają wówczas naturalne warunki samooczyszczania się, szczególnie wód stojących (stawów, jezior), w skrajnym przypadku prowadząc do śnięcia ryb.

Innym ważnym problemem wprowadzania azotu jest przenawożenie odbiornika, szczególnie jezior, gdzie zwiększenie ilości dostępnych substancji biogennych powoduje gwałtowny wzrost roślin i zarastanie akwenu. Wprowadzenie 1 kg azotu wbudowanego w komórki daje przyrost biomasy o około 16 kg, stanowiącej dodatkowy ładunek substancji organicznej, wynoszący 20 kg tlenu [1]. Dlatego tak ważne jest usuwanie ze ścieków azotu i fosforu (1 kg fosforu powoduje przyrost 100 kg biomasy), które w znacznym stopniu wpływają na proces eutrofizacji wód.

W procesie wzrostu biomasy potrzebny jest równocześnie azot i fosfor, więc obniżenie stężenia jednego z nich, ogranicza działanie drugiego [1]. Zatrucie wód związkami azotu wpływa również na problemy z wodą ujmowaną i uzdatnianą do celów spożywczych, ponieważ woda wodociągowa skażona związkami azotu stanowi problem dezynfekcyjny. Związki azotu reagują, bowiem z chlorem używanym do dezynfekcji i powstają wówczas pochodne amin, posiadające właściwości rakotwórcze. Podobnie, azotany zawarte w wodzie przeznaczonej do spo-

życia, których wprowadzenie w większej ilości do organizmu człowieka może być przyczyną (szczególnie u dzieci i niemowląt) methemoglobinemii, czyli choroby, której skutkiem jest utrata zdolności hemoglobiny do transportu tlenu. Powszechne jest również przekonanie, że azotany w wodzie do picia są przyczyną chorób nowotworowych.

## 1 | Związki azotu w ściekach

Azot w ściekach dopływających do oczyszczalni znajduje się w formie związków organicznych lub nieorganicznych. W trakcie transportu siecią kanalizacyjną związki organiczne ulegają często przemianom biochemicznym. Obserwuje się wówczas równocześnie duży spadek wartości BZT<sub>5</sub>, świadczący o zachodzących procesach samooczyszczania, opisanych w pracach Boona i Parkhursta [2, 3] w warunkach aerobowych – tlenowych. Natomiast w kolektorach ciśnieniowych obserwuje się procesy beztlenowe – anaerobowe. Warunki beztlenowe sprzyjają przemianom biochemicznym związków organicznych, prowadzonym przez bakterie beztlenowe, których jednym z produktów jest siarkowodór, powodujący korozję siarczanową sieci kanalizacyjnej. Siarkowodór wpływa również negatywnie na procesy biologicznego usuwania azotu w oczyszczalniach, hamując procesy nitryfikacyjne. Eksploatatorzy sieci kanalizacyjnej coraz częściej wykorzystują środki chemiczne zawierające azotany, ograniczające możliwości tworzenia się warunków beztlenowych

w rurowciągach przesyłowych i hamujące powstawanie siarkowodoru.

Z reguły, ilość azotynów i azotanów w ściekach dopływających do oczyszczalni jest niewielka lub nie występują one w ogóle. Azotany do sieci kanalizacyjnej dostają się przede wszystkim z przemysłu lub przez infiltrację wód gruntowych do sieci kanalizacyjnej, jednak zanim ścieki dopłyną do oczyszczalni, azotany ulegają redukcji. W zlewniach o ograniczonej ilości ścieków przemysłowych, w których pojawiają się pewne ilości azotanów pochodzące z infiltracji do sieci kanalizacyjnej, istotne w ich definiowaniu są przede wszystkim dopływy nocne, kiedy spada ilość ścieków komunalnych i rośnie stężenie azotanów. Azot w ściekach występuje najczęściej w formie amoniaku (około 50% azotu w ściekach) oraz jako azot organiczny (około 40÷50% azotu w ściekach). Ogólny azot nieutleniony w ściekach oznacza się jako TKN (czyli całkowity azot Kjeldahla), a jego częściami składowymi są zarówno azot amonowy, jak i azot występujący w postaci różnych połączeń organicznych. W analityce wody i ścieków wykorzystuje się również pojęcie azotu ogólnego, który stanowi sumę azotu Kjeldahla oraz azotu azotynowego i azotanowego. Na podstawie obserwacji prowadzonych przez autora w kilku oczyszczalniach o obciążeniu około 55 000÷65 000 RLM stwierdzono, że amoniak stanowił około 50÷60% azotu w ściekach dopływających. Wieloletnie obserwacje w oczyszczalni w Śremie, o maksymalnej przepustowości 84 000 RLM, pozwoliły określić zawartość średnią amoniaku na poziomie około 55% w całym azocie dopływającym w ściekach do oczyszczalni, chociaż obserwowano wyniki osiągające wartość nawet 80%.

Azot organiczny, jak również zawarte w ściekach sole amonowe (zawierające kationy amonowe), są zużywane w procesach biologicznych do budowy nowych komórek mikroorganizmów uczestniczących w biochemicznym rozkładzie zanieczyszczeń.

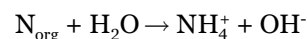
Najczęściej do usuwania azotu metodami biologicznymi wykorzystuje się hodowlę glonów oraz osad czynny w reaktorach biologicznych oczyszczalni ścieków. Hodowla glonów nie jest procesem umożliwiającym wysoko efektywną redukcję azotu, dlatego wykorzystywana jest rzadko, głównie jako proces doczyszczania ścieków po oczyszczeniu biologicznym z wykorzystaniem osadu czynnego. Zastosowanie glonów jest nieefektywne również pod względem kosztów, ponieważ wymagają światła do procesów fotosyntezy i wykorzystywane są później wyłącznie do kompostowania. Perspektywnie, glony mogą znaleźć szersze wykorzystanie w procesach fermentacyjnych budowanych i eksploatowanych biogazowni.

## 2 | Mechanizmy biologicznego usuwania azotu

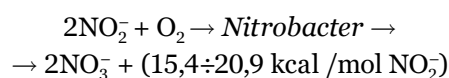
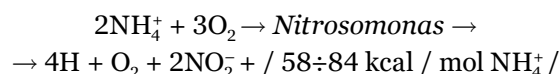
Wykorzystanie związków azotowych w procesach wzrostu mikroorganizmów osadu czynnego w reaktorach biologicznych oczyszczalni ścieków nie jest pełne. Nadwyżka azotu usuwana jest w zachodzących procesach ze ścieków w postaci gazowej. Biologiczne usu-

wania azotu przebiega etapowo. Na początku organiczne związki azotu są przekształcane do amoniaku i soli amonowych, o czym wspomniano wcześniej już w sieci kanalizacyjnej. Następnie w warunkach tlenowych zachodzą procesy utleniania organicznych związków węgla (BZT<sub>5</sub>) do substratów mineralnych, a związki amonowe (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) utleniane są do azotynów (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) i azotanów (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) w procesie nityfikacji. Często podkreśla się, że nityfikacja pozwala na przejście szkodliwych związków amonowych w azotany, czyli produkt, który jest lepiej tolerowany przez środowisko. Proces nityfikacji przebiega dwustopniowo, z wykorzystaniem dwóch grup bakterii autotroficznych (samożywnych). Pierwszy typ bakterii w warunkach tlenowych utlenia azot amonowy do azotu azotanowego (bakterie określane w literaturze jako AOB – *ammonia oxidizing bacteria* lub nitrozobakterie), drugi typ bakterii utlenia azotyny do azotanów (bakterie określane w literaturze jako NOB – *nitrite oxidizing bacteria* lub nitrobakterie). Przedstawiciele AOB to bakterie, które ze względu na budowę reprezentują pięć grup: *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosovibrio* oraz *Nitrosolobus* [4, 5]. Do drugiej grupy NOB należą: *Nitrobacter*, *Nitrospina* oraz *Nitrococcus*. W oczyszczaniu ścieków uczestniczą głównie *Nitrosomonas* – w pierwszym etapie oczyszczania ścieków i *Nitrobacter* – w drugim.

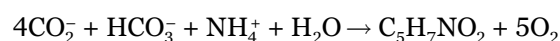
W sieci kanalizacyjnej azot organiczny jest najpierw hydrolizowany do amoniaku na drodze biologicznej lub chemicznej, a proces ten często jest określany jako amonifikacja:



Proces amonifikacji nie wymaga tlenu i zachodzi zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. Pełna nityfikacja przebiega według równania:



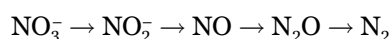
Proces nityfikacji jest egzotermiczny, a więc w trakcie reakcji wydzielają się energia. Do budowy biomasy bakterie nityfikacyjne wykorzystują węgiel z CO<sub>2</sub> lub węglanów, a podczas biosyntezy jest uwalniany tlen [6]:



Szybkość wzrostu *Nitrobacter* jest większa od szybkości wzrostu *Nitrosomonas*, dlatego też w reaktorze nie występuje akumulacja azotynów (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Proces nityfikacji jest regulowany i limitowany szybkością bakterii AOB (pierwszego etapu). W procesie nityfikacji biorą również udział bakterie heterotroficzne oraz niektóre gatunki grzybów. Z sumarycznej reakcji nityfikacji wynika, że zapotrzebowanie na tlen w procesie wynosi 4,57 g tlenu na 1 g azotu amonowego (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) [6]. Część azotu może być usuwana na drodze asymilacji w formie

azotu amonowego, w związku z tym faktyczne zużycie tlenu jest niższe i wynosi 4,2 g tlenu na 1 g azotu amonowego ( $\text{N-NH}_4^+$ ) [7]. Nitryfikacja 1 g azotu amonowego powoduje ubytek zasadowości o 7,14 g  $\text{CaCO}_3$  [1].

Po procesie nitryfikacji ostatnim etapem usuwania azotu ze ścieków jest denitryfikacja, w wyniku której azotany i azotyny zredukowane są do azotu cząsteczkowego i w postaci gazu usuwane z układu do atmosfery. Reakcja jest prowadzona w warunkach niedotlenionych. Redukcja azotanów do azotu gazowego przebiega wielostopniowo, według reakcji:



Proces denitryfikacji jest prowadzony z wykorzystaniem bakterii heterotroficznych (cudzożywnych) z rodzaju: *Achrombacter*, *Aerobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas celsis* [8]. Mechanizmy metabolizmu wewnątrzkomórkowego denitryfikacji i zachodzących przemian z wykorzystaniem enzymów nie zostały jeszcze dobrze poznane. Tlen z azotanów i azotynów w trakcie prowadzonej denitryfikacji jest wykorzystywany w procesach, obniżając zawartość związków organicznych w ściekach. Istnieją badania potwierdzające, że niektóre bakterie prowadzą denitryfikację wyłącznie do etapu powstania podtlenu azotu ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Usunięcie ze ścieków 1 g azotu azotanowego ( $\text{N-NO}_3$ ) powoduje rozkład związków węgla od 2,3 do 2,9 g  $\text{O}_2$  BZT<sub>5</sub> [8] lub, według innych badań, 4,6 g  $\text{O}_2$  ChZT [9]. Procesowi denitryfikacji towarzyszy wzrost zasadowości średnio o 3,57 g  $\text{CaCO}_3$  na 1 g ( $\text{N-NO}_3$ ) [8], co powoduje odbudowanie 50% zasadowości obniżonej w trakcie procesu nitryfikacji.

Na procesy nitryfikacji i denitryfikacji wpływa bardzo wiele czynników, np. ilość dostępnych w ściekach związków organicznych, temperatura prowadzenia procesu, pH lub zasadowość. W trakcie biologicznego usuwania azotu w reaktorach biologicznych z osadem czynnym efektywność procesu eksploatatorzy regulują przez zmianę stężenia tlenu w strefie nitryfikacji, wieku osadu, czy zmieniając stopień recyrkulacji wewnętrznej (z nitryfikacji do denitryfikacji). Odrębnym problemem prowadzenia procesu są substancje hamujące i toksyczne dla nitryfikacji i denitryfikacji, w tym sole nieorganiczne lub używane w celach dezynfekcyjnych chlor. Powodem niepokoju eksploatatorów są ścieki zawierające podwyższone stężenia związków azotowych, których oczyszczenie tradycyjną metodą nitryfikacji i denitryfikacji jest utrudnione lub farmaceutyki, które wpływają na osad czynny, bo często są substancjami bakteriobójczymi.

### 3 | Źródła węgla i wskaźniki BZT<sub>5</sub>/N<sub>og</sub> i ChZT/N<sub>og</sub>

Czynnikiem wpływającym na proces biologicznego usuwania azotu ze ścieków jest koncentracja w ściekach dopływających do reaktora biologicznego rozkładalnych związków węgla (BZT<sub>5</sub>, ChZT). Źródłem węgla może być również dodawanie do ścieków gotowych produktów przygotowanych na przykład na bazie kwasu octowego, etanolu lub metanolu.

Innym źródłem węgla mogą być wody osadowe, zawierające duże ilości lotnych kwasów tłuszczowych, wytwarzane w wyniku fermentacji osadu wstępnego oddzielanego w osadnikach wstępnych części mechanicznej oczyszczalni. Proces denitryfikacji, a więc redukcji azotanów lub azotynów do azotu gazowego, powoduje równocześnie utlenianie związków organicznych, które są źródłem węgla i energii dla bakterii uczestniczących w procesie. Ilość bakterii nitryfikacyjnych w osadzie czynnym zależy od wysokości wskaźnika BZT<sub>5</sub> do azotu ogólnego w ściekach surowych dopływających do reaktora biologicznego. Optymalna wartość BZT<sub>5</sub>/N<sub>og</sub> powinna wynosić w ściekach dopływających do reaktora od 3 do 5.

Gdy stosunek ten jest niższy od 3, dominują procesy nitryfikacji [7], a kiedy przekracza 5, procesy te ulegają znacznemu zahamowaniu. Ilość bakterii nitryfikacyjnych obecnych w osadzie czynnym waha się od 35% do 2,9% przy stosunku BZT<sub>5</sub>/N<sub>og</sub> odpowiednio od 0,5 do 9 [6, 8]. Przyjmuje się, że usuwanie na drodze biologicznej 1 g azotanów w procesie denitryfikacji wymaga, jak wspomniano wcześniej, od 2,3 do 2,9 g  $\text{O}_2$  BZT<sub>5</sub> [8, 10]. Biorąc pod uwagę wielkość dopływającego do oczyszczalni w ściekach ChZT, zakłada się, że wartość wskaźnika ChZT/N<sub>og</sub>, czyli optymalna zawartość węgla organicznego w ściekach do azotu ogólnego, powinna zawierać się w przedziale od 5 do 10 [10]. Jedna z postawionych hipotez stwierdza, że ChZT nie ma bezpośredniego wpływu na proces nitryfikacji, ale zależy od aktywnych organizmów wykorzystujących ChZT w reakcjach utleniania [8]. Proces denitryfikacji azotanów, na podstawie doświadczeń, przebiega prawidłowo, kiedy stosunek BZT<sub>5</sub>/N<sub>og</sub> wynosi powyżej 3,5 [10], a ChZT/N<sub>og</sub> jest większy niż 4 g ChZT na 1 g azotu azotanowego ( $\text{N-NO}_3$ ) [11].

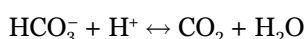
## 4 | Temperatura

Temperatura ścieków komunalnych dopływających do oczyszczalni zmienia się najczęściej w granicach od 5 do 20°C, powoduje istotne zmiany w aktywności mikroorganizmów uczestniczących w biologicznym usuwaniu azotu. Mikroorganizmy uczestniczące w tym procesie wykazują stosunkowo dużą tolerancję swojej aktywności w zakresie od 10 do 35°C, jednak optymalna temperatura prędkości wzrostu bakterii *Nitrosomonas* i *Nitrobacter* wynosi 35°C [7], co znacznie przekracza temperaturę maksymalną ścieków komunalnych. Szybkość wzrostu nitryfikantów przy zmianie temperatury w reaktorze biologicznym z 20 do 10°C obniża się o ponad 50% [12] i wynosi odpowiednio dla *Nitrosomonas* 0,76 d<sup>-1</sup> i 0,29 d<sup>-1</sup>, dla *Nitrobacter* odpowiednio 1,04 d<sup>-1</sup> i 0,58 d<sup>-1</sup>. Obniżanie się szybkości wzrostu nitryfikantów wraz z obniżeniem temperatury można tłumaczyć redukcją szybkości reakcji katalizowanych przez enzymy, co wynika z prawa Arrheniusa. Aktywność *Nitrosomonas* w tej samej temperaturze jest niższa o około 50% od aktywności *Nitrobacter*. W związku z tym, prawie całość azotynów utleniana jest przez

*Nitrobacter* do azotanów [12]. Zbyt niska temperatura (poniżej 10°C) powoduje zahamowanie drugiego etapu nitryfikacji i wzrost ilości azotanów w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do odbiornika. Ograniczenia związane z oddziaływaniem temperatury na proces usuwania azotu wpłynęły na warunki prawne, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi. W rozporządzeniu z 18 listopada 2014 roku (Dz. U. 2014 poz. 1800) określono, że w średniorocznej wartości azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do odbiornika nie można uwzględniać próbek średnich dobowych, gdy temperatura ścieków w komorze biologicznej oczyszczalni jest niższa od 12°C.

## 5 | Odczyn pH

Kolejnym czynnikiem, wpływającym na procesy usuwania azotu w reaktorach biologicznych oczyszczalni ścieków, jest odczyn pH. Przyjmuje się, że aktywność organizmów które uczestniczą w procesie nitryfikacji jest największa dla pH w zakresie od 7,5 do 8,5 [12]. Przeprowadzone badania dowodzą, że nitryfikacja może przebiegać w szerszym przedziale pH – od 6,45 do 8,95, jednak po przekroczeniu wartości granicznych powoduje zahamowanie aktywności bakterii nitryfikujących [13]. Stwierdzono również, że bakterie utleniające azot amonowy do azotu azotanowego (np. *Nitrosomonas*) wykazują większą wrażliwość na zmiany pH niż bakterie utleniające azotyny do azotanów (np. *Nitrobacter*) [14]. Należy pamiętać, że w procesie nitryfikacji wytwarzają się kwasy reagujące z zawartą w ściekach zasadowością (określającą zdolność ścieków do zobojętniania kwasów), działającą jak bufor zapobiegający obniżaniu pH.



Obniżenie pH będzie większe, gdy ścieki dopływające do reaktora biologicznego będą posiadały małą zasadowość, a dodatkowo obniżona zostanie ona przez sam proces nitryfikacji (utlenianie 1 g amoniaku obniża zasadowość o 7,14 g CaCO<sub>3</sub> [1]). Optymalne dla procesu denitryfikacji jest pH niższe niż dla nitryfikacji i wynosi od 6,5 do 7,5 [1], jednak szybkość tego procesu ulega wyraźnemu zredukowaniu, kiedy jego wartość zmniejszy się poniżej 6 lub wzrośnie powyżej 8 [9]. Osad czynny wykazuje możliwość adaptacji do niskich parametrów pH, pogarszają się jednak wówczas parametry flokulacyjne osadu czynnego (tworzą się większe struktury osadu) [12].

## 6 | Stężenie tlenu

Organizmy osadu czynnego, które biorą udział w procesie denitryfikacji biologicznej, dla osiągnięcia optymalnej aktywności wymagają ograniczonej ilości tlenu. Optymalne stężenie tlenu w komorze, gdzie prowadzony jest proces denitryfikacji, nie powinno przekraczać 0,2÷0,5 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Zawartość tlenu w denitryfikacji nie ogranicza procesu wykorzystania azotanów przez osad czynny. Mikroorganizmy wykorzystują wówczas

w procesach wewnątrzkomórkowych w pierwszej kolejności łatwo dostępny tlen zawarty w ściekach zamiast tlenu zawartego w azotanach. Redukują w ten sposób azotany do azotu gazowego. Tlen jest bardzo istotnym czynnikiem, decydującym o nitryfikacji biologicznej, która przebiega bez zakłóceń, gdy zawartość tlenu w komorze nitryfikacji wynosi od 1 do 2 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Ograniczenie ilości tlenu w procesie nitryfikacji powoduje, że zachodzi ona wówczas tylko częściowo. Głównie z uwagi na różne współczynniki saturacji nitrozobakterii (AOB) czy nitrobakterii (NOB), które mają ponad trzykrotnie niższą zdolność do wykorzystania tlenu. Powodem takiej różnicy może być ich wymywanie z reaktora przy niskich stężeniach tlenu. W reaktorach biologicznych oczyszczalni do napowietrzania wykorzystuje się rozwiązania sprzyjające również intensywnemu turbulentnemu przepływowi (intensywnemu mieszaniu). Uzyskuje się dzięki temu właściwe stężenie tlenu, nie tylko rozpuszczonego w komorze osadu czynnego, ale również zawartego w samych kłaczkach osadu, gdzie zachodzą procesy nitryfikacji. Niewłaściwe mieszanie w komorze nitryfikacji może być przyczyną występowania stref z ograniczoną zawartością tlenu, w których zachodzi symultaniczna denitryfikacja. W starszych rozwiązaniach technologicznych, w celu ograniczenia tego zjawiska, wprowadzano do komory nitryfikacji dodatkowe mieszanie mechaniczne lub zwiększano stopień natleniania (utrzymywano wyższe stężenie tlenu, nawet powyżej 3 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>), zapewniające właściwą homogenizację układu (zawieszenie kłaczków osadu w cieczy) osadu czynnego ze ściekami.

## 7 | Ograniczenia technologiczne procesu nitryfikacji i denitryfikacji

Instalacje napowietrzające, w celu stworzenia właściwych warunków biologicznej nitryfikacji, są jednym z najbardziej energochłonnych elementów technologicznych w oczyszczalni ścieków. W związku z tym coraz częściej wykorzystuje się do sterowania tym procesem sondy umożliwiające równoczesny pomiar nie tylko tlenu, ale również azotanów i amoniaku w komorze biologicznej reaktora w celu zoptymalizowania stężenia tlenu rozpuszczonego do wartości gwarantującej właściwą nitryfikację.

Wzrost bakterii nitryfikacyjnych może być ograniczony przez wysokie stężenie amoniaku. Bakterie z rodzaju *Nitrosomonas* obniżają swoją aktywność przy stężeniu azotu amonowego 10÷150 g (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)/m<sup>3</sup>, a bakterie z rodzaju *Nitrobacter* są bardzo wrażliwe na obecność azotu amonowego już przy stężeniach równych 0,1÷1,0 g (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)/m<sup>3</sup> [15]. W trakcie procesu oczyszczania ścieków występują okresowo zwiększone stężenia azotu amonowego w ściekach, dlatego systemy napowietrzania komory nitryfikacyjnej są przygotowywane z odpowiednią rezerwą. Największe problemy występują szczególnie w oczyszczalniach o małej przepustowości, gdzie retencjonowanie sieci kanalizacyjnej i uśrednianie jest ograniczone, a niekontrolowany zrzut, na przykład

gnojówki, może spowodować całkowite zahamowanie procesów i zatrucie osadu czynnego.

Bakterie uczestniczące w procesie nityfikacji są bardziej wrażliwe na substancje toksyczne (obecność wielu nieorganicznych i organicznych związków) zawarte w ściekach niż inne bakterie uczestniczące w biologicznym oczyszczaniu ścieków. Z dużą uwagą należy kontrolować jakość dopływających ścieków przemysłowych, ponieważ proces utleniania azotu amonowego do azotanów może ograniczyć obecność w ściekach na przykład farmaceutyków, których głównym źródłem są gospodarstwa domowe, szpitale lub rolnictwo. W hodowli zwierząt, w celu ochrony ich przed ewentualnymi infekcjami, stosowane są antybiotyki jako dodatki do pasz. Problemem są również powszechnie stosowane substancje biobójcze lub niezgodne z prawem wylanie do ścieków środków ochrony roślin pozostałych z oprysków rolniczych.

Proces nityfikacji i denityfikacji jest ograniczony przez opisane czynniki, jak również przez odprowadzanie do układu biologicznego przefermentowanych wód osadowych [12] oraz przez stosowanie w celach dezynfekcyjnych chloru (używanego na przykład do usuwania z osadu czynnego bakterii nitkowatych). Na usuwanie biologiczne azotu wpływa niekorzystnie nie tylko wartość wskaźnika  $BZT_5/N_{og}$ , o którym wspomniano wcześniej, ale również dopływające ścieki ogólnospławne z małą ilością szybko rozkładalnego  $BZT_5$ . Zjawisko ograniczania dostępności rozkładalnego  $BZT_5$  jest również wynikiem procesu samooczyszczania się ścieków w sieci kanalizacyjnej lub niewłaściwej eksploatacji (zbyt długi okres przetrzymania ścieków) w wielu oczyszczalniach osadników wstępnych.

Z tego względu, tak istotne jest wyznaczenie parametrów technologicznych prowadzenia procesu nityfikacji z uwzględnieniem rzeczywistych warunków technologicznych (jakościowych i ilościowych) zlewni, z której dopływają ścieki do pracującej oczyszczalni. Eksploatacja oczyszczalni wymaga pogodzenia koniecznego dla nityfikacji dłuższego wieku osadu oraz niższego obciążenia ładunkiem w stosunku do denityfikacji wymagającej krótszego wieku osadu oraz wysokiego obciążenia w momencie, gdy stężenie azotanów jest wysokie.

Eksploatacja przy zmiennym wieku osadu pozwala operatorowi oczyszczalni na określenie minimalnego wieku osadu, przy którym obserwowany jest wzrost prędkości działania nityfikacji. Szybkim testem określającym stopień nityfikacji jest spadek zasadowości (ubytek zasadowości w procesie nityfikacji 1 g azotu amonowego wynosi 7,14 g  $CaCO_3$ ) [12].

## 8 | Podsumowanie

Optymalizacja procesu biologicznego usuwania azotu jest dziś koniecznością, szczególnie w większych oczyszczalniach, gdzie wymagania ustawowe jakości ścieków odprowadzanych do odbiornika są bardziej rygorystyczne.

Z dużą dokładnością wykorzystuje się pomiary stężenia w czasie rzeczywistym amoniaku, azotanów i tlenu, o których wspomniano wcześniej. Pomagają one kontrolować stężenie tlenu w komorze nityfikacji za pomocą sondy tlenowej i sondy do pomiaru amoniaku. Pomiary umożliwiają również kontrolę i sterowanie stopniem recyrkulacji azotanów z komory nityfikacji do denityfikacji. Recyrkulacja wewnętrzna była w praktyce w większości oczyszczalni (z recyrkulacją mechaniczną) ustawiana według projektu na wartość stałą, najczęściej w granicach 250÷350% dopływu ścieków do reaktora, co często nie miało uzasadnienia przy faktycznym stężeniu azotanów w strefie nityfikacji.

Powszechne stosowanie sond pomiarowych, zaawansowane metody technologiczne oraz wykorzystywanie nowych procesów mikrobiologicznych do biologicznego usuwania azotu pozwala na uzyskanie w ściekach odprowadzanych do odbiornika znacznie niższych stężeń azotu niż prawie dwadzieścia lat temu, kiedy wprowadzono pierwsze uregulowania prawne po zmianie prawa wodnego w 2001 r.

## 9 | Literatura

- [1] Dymaczewski Z., Oleszkiewicz A.J., Sozański M.M. (red.), *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*, PZiTS Oddział w Poznaniu i LEM s.c., Kraków-Poznań 1997.
- [2] Boon A.G., Skellet C.F., Newcombe S., Jones J.G., Forster C.F., *The use of oxydation to treat sewage in a rising main*, „Water Pollution Control” 1977, 76, s. 98-112.
- [3] Parkhurst J.D., Pomeroy R.D., *Oxygen absorption in stream*, „Journal Of Sanitary Engineering Division” 1972, 98, s. 101-124.
- [4] Bothe H., Jost G., Scholter M., Ward B.B., Witzel K-P., *Molecular analysis of ammonia oxidation and denitrification in natural environments*, „FEMS Microbiology Reviews” 2000, 24, s. 673-693.
- [5] Koops H.P., Mollers U.C., *The lithotropic ammonia-oxidizing bacteria*, „In the Prokaryotes”, Springer Verlag, New York, 1992, vol. VIII, s. 2625-2637.
- [6] Klimiuk E., Łebkowska M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 2008.
- [7] Oleszkiewicz J. A., *Biologiczne usuwanie azotu*, w: *Usuwanie związków biogenych ze ścieków*, w: Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej, Kraków 16-18.06.1997, s. 3.1-3.37.
- [8] Sadecka Z., *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*, Seidel-Przywecki sp. z o.o., Piaseczno 2010.
- [9] Bernacka J., Kurbiel J., Pawłowska L., *Usuwanie związków biogenych ze ścieków miejskich*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1992.
- [10] Łomotowski J., Szpindor A., *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
- [11] Trela J., *Intensification of biological nitrogen removal in a two phase activated sludge process with pre-denitrification*, Royal Institute of Technology, TRITA-AMI Report 3081(PhD thesis), Stockholm 2000.
- [12] Bever J., Stein A., Teichmann H., *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków*, Projprzem-Eko, Bydgoszcz 1997.
- [13] Ruitz G., Jeison D., Chamy R., *Nitrification with nitrite accumulation for the treatment in wastewater with high ammonia concentration*, „Water Research” 2003, 37, s. 1371-1377.
- [14] Park S., Bae W., Chung J., Baek S.-C., *Empirical model of the pH dependence of the maximum specific nitrification rate*, „Process Biochemistry” 2007, 42, s. 1671-1676.
- [15] Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B.S., Srinath E.G., *Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid*, „Journal WPCF” 1976, 48, s. 835-852.