



Usuwanie azotu ze ścieków komunalnych z wykorzystaniem zewnętrznego źródła węgla organicznego

Piotr Maciołek^{}, Beata Janowska^{**}, Kazimierz Szymański^{**}*

^{}Miejskie Wodociągi i Kanalizacja Sp. z o. o. w Koszalinie*

*^{**}Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

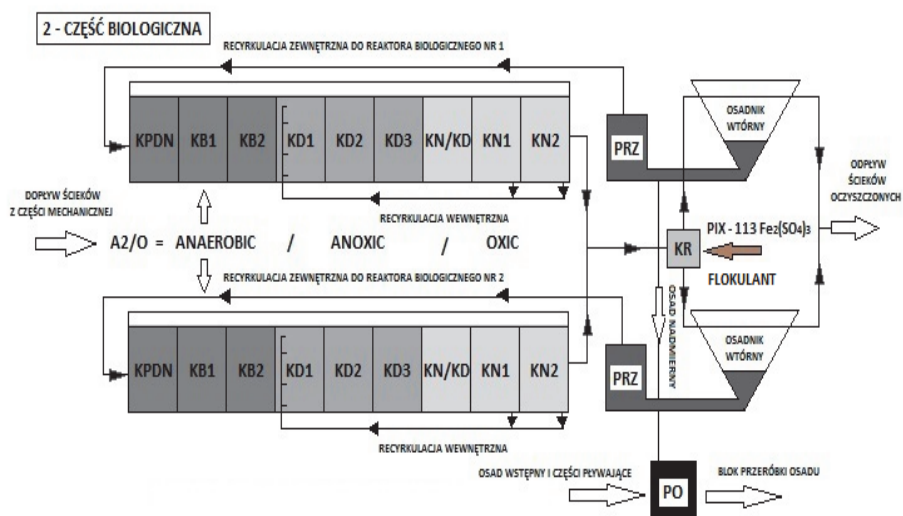
Utrzymanie dopuszczalnych zawartości związków azotu w ściekach oczyszczonych wymaga zapewnienia optymalnych warunków przebiegu procesów biochemicznych takich jak nityfikacja i denityfikacja (Fernandez-Nava i in. 2010). Efektywność procesu denityfikacji jest zależna od zawartości łatwo przyswajalnego źródła węgla w ściekach. Zapotrzebowanie na węgiel organiczny do procesu denityfikacji wynosi 3,5 g BZT₅/g N oraz 5-10 g ChZT/g N_{NO₃} (Swinarski i in. 2009). Jako źródła łatwo przyswajalnego węgla organicznego, wspomagającego proces denityfikacji, stosuje się metanol, etanol, kwas octowy, octan sodowy, glukozę. Najczęściej stosowany jest metanol ze względu na jego niski koszt oraz dobrą przyswajalność przez bakterie denityfikacyjne (Fernandez-Nava i in. 2010, Ignatowicz i in. 2015).

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące usuwania związków azotu ze ścieków z zastosowaniem zewnętrznego źródła węgla organicznego, jakim jest komercyjny preparat. KEM-CARBO GCM 95. Mając na uwadze dalszą eliminację stężenia azotu ogólnego w ścieku oczyszczonym, w roku 2014 i 2015 przeprowadzono testy, z wykorzystaniem zewnętrznego źródła węgla – preparatu KEM-CARBO GCM 95, jako czynnika wspomagającego eliminację związków tego pierwiastka (Chrzanowska & Kozak 2012, Maciołek 2015, Piaskowski & Kołacz 2011).

2. Część doświadczalna

Współczesne oczyszczalnie ścieków komunalnych bardzo często wykorzystują technologię polegającą na stosowaniu wielofazowego procesu A2/O, wspomaganego chemicznym strącaniem fosforu. Przykładem może być oczyszczalnia ścieków w Koszalinie (rys. 1). Projektowana przepustowość hydrauliczna oczyszczalni określona została na poziomie 40 000 m³/d. Aktualna ilość ścieków dopływających do oczyszczalni kształtuje się na poziomie ok. 20 500 m³/d. Wspomniana oczyszczalnia osiąga wysoki stopień eliminacji poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń. Zawartość azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni oscyluje w górnych granicach wartości (ok. 10 mg N/dm³) dopuszczanych ostatnim pozwoleniem wodnoprawnym (tabela 1).

Punkt poboru ścieków surowych znajduje się poniżej krat automatycznych, a więc w miejscu wymieszania się ścieków, głównie bytowych, dopływających ze zlewni miejskiej z odciekami z gospodarki osadowej (rys. 1).



Rys. 1. Schemat technologiczny części biologicznej oczyszczalni ścieków
Fig.1. Scheme of the biological part of sewage treatment plant

Tabela 1. Maksymalne wartości wskaźników ścieków oczyszczonych ujęte w pozwoleniu wodnoprawnym

Table 1. The maximum values of treated waste water index included in the water permit

Lp.	Parametr	Jednostka	Rok wydania					
			1994.	1998	1999	2002	2003	2013
1	Przepływ	m ³ /d	54.000	54.000	40.000	40.000	40.000	36.000
2	BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	15	15	15	15	15	15
3	ChZT	mg O ₂ /dm ³	–	–	–	150	125	125
4	Azot ogólny	mg N/dm ³	–	30	10	30	10	10
5	Azot amonowy	mg	–	6,0	6,0	6,0	–	–
6	Fosfor ogólny	mg P/dm ³	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0	1,0
7	Zawiesina ogólna	mg/dm ³	35	35	35	35	35	35

Odcieki te wnoszą zawsze znaczny ładunek zanieczyszczeń. Charakterystyczna ciemna barwa świadczy o dużym stężeniu zawieszin w ściekach pochodzących z gospodarki osadowej (rys. 2). Ilość i jakość odcieków z gospodarki osadowej oczyszczalni uzależniona jest od wielu czynników, wynikających ze zróżnicowanej pracy wielu urządzeń, w tym: pracy zespołu wirówek, dehydratorów elektroosmotycznych oraz suszarni taśmowej. Znaczna ilość ładunku zanieczyszczeń z gospodarki osadowej pochodzi również z zagęszczaczy grawitacyjnych osadów wstępnych i osadu nadmiernego. Ładunek zanieczyszczeń z zagęszczaczy uzależniony jest od zmiennej ilości i jakości osadów z części mechanicznej i biologicznej oczyszczalni (Kocwa-Haluch & Woźniakiewicz 2011).

Dodatkową, istotną rolę w określeniu składu chemicznego ścieków odgrywa moment poboru próbek ścieków do badań, zmieniających swój skład w zależności od czasu pracy lub postoju pomp, kierujących odcieki z terenu gospodarki osadowej na początek układu oczyszczania. Zauważono, że pobór próbek ścieków w trakcie pracy pomp osadowych, rzutuje na wzrost stężenia badanych zanieczyszczeń: azotu ogólnego i fosforu ogólnego.



Rys. 2. Miejsce poboru próbek ścieków surowych
Fig. 2. The sampling place of the raw wastewater

3. Metodyka badań

Oznaczenie wartości poszczególnych wskaźników fizyko-chemicznych w ściekach surowych i oczyszczonych wykonano w akredytowanym Laboratorium Badania Ścieków, znajdującym się na terenie obiektu. Oznaczenie ChZT, BZT₅, azotu ogólnego, fosforu ogólnego oraz zawiesiny ogólnej wykonano zgodnie z obowiązującymi w tym zakresie metodykami. W celu zapewnienia zawartości azotu ogólnego na poziomie określonym w pozwoleniu wodnoprawnym zdecydowano się na zastosowanie w 2014 i 2015 roku preparatu KEM-CARBO GCM 95, jako zewnętrznego źródła węgla (Czerwionka 2015). W 2014 roku aplikowano ten preparat w trzech różnych terminach, każdorazowo na dobę przed rozpoczęciem poboru prób (tabela 2). W 2015 roku powtórzono badania w okresie od 15.08.2015 r. do 18.08.2015 r. Preparat dozowano do dwóch reaktorów biologicznych (komór denitryfikacji) z wydajnością 22 dm³/h za pomocą pomp dozujących typu JESCO.

Wielkość zapotrzebowania na wymieniony preparat oszacowano w następujący sposób:

- wymagane obniżenie stężenia azotanów o 5 g/m³,
- średniodobowy przepływ ścieków: 20 500 m³/d,
- jednostkowe zapotrzebowanie związków organicznych na poziomie 5 g ChZT/g NO₃⁻.

Dobowe zapotrzebowanie na preparat wyniosło:

$$\dot{L}_{\text{Kem-Carbo}} = 5 \times 20\,500 \times 5 = 512\,500 \text{ g ChZT/d}$$

Wskaźnik ChZT (zawartość związków organicznych potrzebnych do procesu denitryfikacji) zastosowanego preparatu KEM-CARBO wynosi 950 g/dm^3 . Zatem jego dobowe zapotrzebowanie wynosiło:

$$512500 / 950 = 539 \text{ dm}^3/\text{d} \text{ (ok. } 22,4 \text{ dm}^3/\text{h}).$$

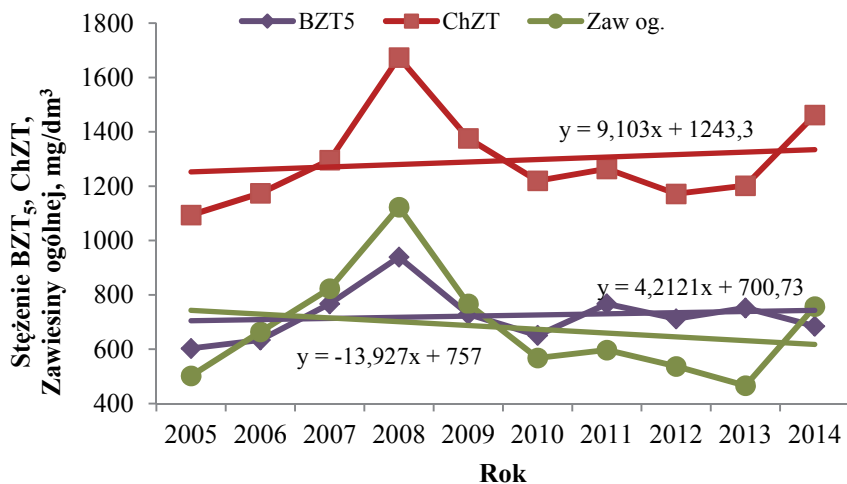
4. Wyniki badań i dyskusja

Wartości głównych parametrów fizyko-chemicznych, opisujących właściwości chemiczne ścieków surowych przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Średnie roczne stężenie zawiesiny ogólnej w próbkach badanych w latach 2005-2014 zawierało się w przedziale od ok. 500 mg/dm^3 do 1100 mg/dm^3 . Wskaźnik ChZT przyjmował wartości od 1100 mg/dm^3 do ok. 1700 mg/dm^3 , a średnia roczna wartość BZT₅ wynosiła od 600 mg/dm^3 do ok. 950 mg/dm^3 (rys. 3).

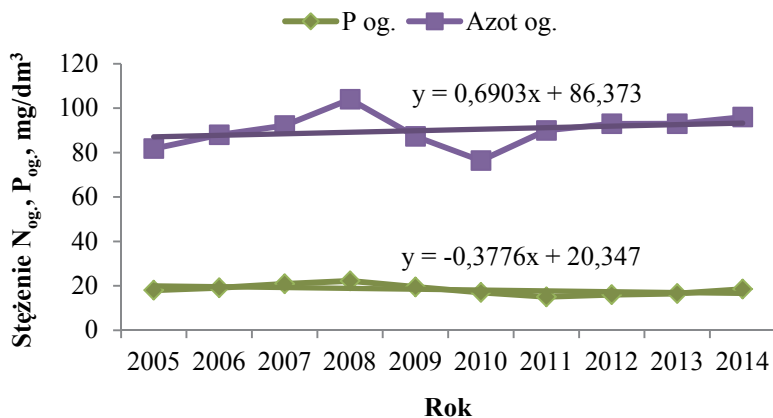
Średnia roczna zawartość azotu ogólnego w ściekach surowych w badanym okresie wynosiła od 80 mg/dm^3 do ok. 110 mg/dm^3 . Średnie stężenia fosforu ogólnego obecnego w ściekach charakteryzuje się stałą wartością wynoszącą ok. 20 mg/dm^3 (rys. 4).

Jak wynika z przedstawionych na rysunkach danych, obniżenie ilości ścieków (tabela 1), dopływających do oczyszczalni powoduje nieznaczne tendencje wzrostowe takich wskaźników zanieczyszczeń jak azot ogólny, BZT₅ oraz ChZT (rys. 3). W przypadku stężeń fosforu ogólnego i zawiesiny ogólnej obserwujemy w badanym okresie nieznaczną tendencję spadkową (rys. 3, 4). Można zaobserwować dwa okresy: początkowego wzrostu zawartości zanieczyszczeń do 2008 roku i ponownego ich spadku do 2013 roku.

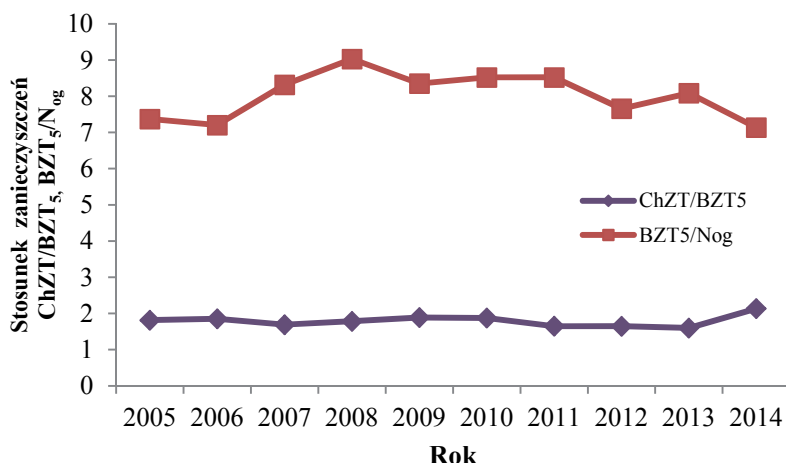
Stosunek zanieczyszczeń organicznych w ściekach ChZT/BZT₅ charakteryzuje się, w badanym okresie, wyraźną stabilnością i kształtuje się na poziomie ok. 2,0. Natomiast wysoki stosunek BZT₅/N_{og} wynoszący $> 7,0$ w całym okresie badań, wskazuje na dobrą podatność ścieków na biologiczne usuwanie azotu na drodze denitryfikacji (rys. 5). Jednak uwzględniając obniżenie zawartości zawiesin po osadnikach wstępnych o około 70%, redukcję stężenia BZT₅ powyżej 40% oraz ChZT $> 45\%$, stosunek ten ulega zmianie do poziomu około 5 (Chrzanowska & Kozak 2012).



Rys. 3. Średnie wartości wskaźników: ChZT, BZT₅ i zawiesiny ogólnej w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni w latach 2005-2014
Fig. 3. The average values of COD, BOD and total suspended solids in raw wastewater flowing to the waste water treatment plant in years 2005-2014



Rys. 4. Średnie wartości stężenia fosforu i azotu ogólnego w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni w latach 2005-2014
Fig. 4. The average concentrations values of the total phosphorus and total nitrogen in raw wastewater flowing to the waste water treatment plant in years 2005-2014

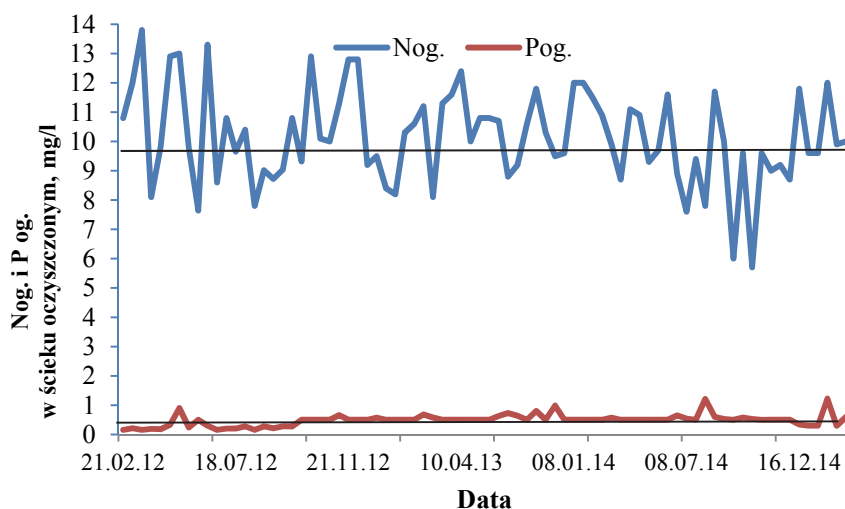


Rys. 5. Średnioroczny stosunek ChZT/BZT₅ oraz BZT₅/Nog. w latach 2005-2014

Fig. 5. The average annual ratio COD/BOD and BOD/TN in years 2005-2014

Wyniki badań zmiany zawartości fosforu ogólnego oraz azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych, prowadzone w latach 2012-2014, zilustrowano na rysunku 6. Zawartość fosforu ogólnego w badanym okresie, w większości próbek, nie przekraczała stężenia określonego w pozwoleniu wodnoprawnym. Wyższe wartości stężenia P_{og} obserwowano w miesiącach letnich niż zimowych.

Zawartość azotu ogólnego w badanych próbkach w latach 2012-2013 zawierała się w granicach od ok. 7,5 do 14 mg N/dm³. Natomiast w 2014 roku, w większości próbek, stężenie azotu ogólnego wynosiło od 6 do 12 mg N/dm³ (rys. 6). Wyższe stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych zanotowano w okresach zimowych. W ostatnich latach, w miesiącach zimowych, temperatura ścieków osiągała wartości powyżej 10°C. W tych warunkach procesy nityfikacji i denityfikacji mogły przebiegać z większą wydajnością, co rzutowało na zmniejszenie stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych (rys. 6). Efektywność usuwania azotu w procesie denityfikacji zależy bowiem od temperatury ścieków (Elefsiniots & Li 2006). Stwierdzono również, że w temperaturze niższej niż 10°C procesy nityfikacji i denityfikacji ulegają zahamowaniu (Yao i in. 2013).



Rys. 6. Wartości stężeń azotu i fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych w latach 2012 do 2014

Fig. 6. The concentration values of the total nitrogen and total phosphorus in treated wastewater in years 2012-2014

W celu uzyskania wysokiej efektywności usuwania związków azotu do poziomu stężeń określonych w pozwoleniu wodnoprawnym zastosowano zewnętrzne źródło węgla – komercyjny preparat KEM-CARBO GCM 95.

Wyniki wskaźników zanieczyszczeń zawartych w ściekach oczyszczonych w trakcie aplikacji zewnętrznego źródła węgla (ZŻW) w 2014 roku zestawiono w tabeli 2.

Średnioroczne stężenie azotu ogólnego w próbkach ścieków oczyszczonych w 2014 r., kształtowało się na poziomie $12,2 \text{ mg/dm}^3$. Natomiast średnioroczne stężenie azotu ogólnego, z wybranych analiz do rozliczeń kontrolno-środowiskowych, czyli z dwóch pomiarów w miesiącu (wykonanych w równych odstępach czasu) wynosiło $9,5 \text{ mg/dm}^3$. Zastosowanie preparatu KEM-CARBO, jako tzw. „zaworu bezpieczeństwa” w 2014 roku zapewniło średnie obniżenie zawartości azotu ogólnego do poziomu $7,3 \text{ mg/dm}^3$. Zatem stężenie azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni zmalało o $2,2 \text{ mg/dm}^3$ i $4,9 \text{ mg/dm}^3$ w stosunku do w/w średniorocznych wartości azotu ogólnego.

W 2015 roku powtórzono badania z użyciem preparatu KEM-CARBO. Stwierdzono wyraźną eliminację (poniżej 10 mg/dm³) azotu azotanowego, zwłaszcza w reaktorze biologicznym nr 1.

Tabela 2. Wyniki badań poszczególnych parametrów zanieczyszczeń w ścieku oczyszczonym po aplikacji KEM-CARBO w 2014 roku

Table 2. Pollutants parameters in the treated wastewater after application of the KEM-CARBO in 2014

Lp.	Badany parametr w ściekach oczyszczonych	Jednostka	Dopuszczalna wartość wg pozwolenia	Data poboru prób		
				13/14.04	16/17.06	31.08/1.09
				Uzyskane wyniki		
1	BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	15	6,2	3,4	4,3
2	ChZT	mg O ₂ /dm ³	125	27,0	28,0	27,0
3	Azot ogólny	mg N/dm ³	10	7,2	6,6	8,0
4	Fosfor ogólny	mg P/dm ³	1	0,2	0,2	0,7
5	Zawiesina ogólna	mg/dm ³	35	5,9	6,6	12,0

Średnioroczne stężenie azotu ogólnego w próbkach ścieków oczyszczonych w 2014 r., kształtowało się na poziomie 12,2 mg/dm³. Natomiast średnioroczne stężenie azotu ogólnego, z wybranych analiz do rozliczeń kontrolno-środowiskowych, czyli z dwóch pomiarów w miesiącu (wykonanych w równych odstępach czasu) wynosiło 9,5 mg/dm³. Zastosowanie preparatu KEM-CARBO, jako tzw. „zaworu bezpieczeństwa” w 2014 roku zapewniło średnie obniżenie zawartości azotu ogólnego do poziomu 7,3 mg/dm³. Zatem stężenie azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni zmalało o 2,2 mg/dm³ i 4,9 mg/dm³ w stosunku do w/w średniorocznych wartości azotu ogólnego.

W 2015 roku powtórzono badania z użyciem preparatu KEM-CARBO. Stwierdzono wyraźną eliminację (poniżej 10 mg/dm³) azotu azotanowego, zwłaszcza w reaktorze biologicznym nr 1.

Oczyszczalnia wyposażona jest w szereg urządzeń oraz aparaturę kontrolno-pomiarową do prowadzenia zapisów „on-line” wybranych wskaźników fizyko-chemicznych, co ułatwia w dużym stopniu nadzór i monitoring pracy oczyszczalni (APHA, AWWA, WEF 2005). Oprócz opomiarowania ilości dopływających ścieków, ilości osadu z recyrkulacji zewnętrznej i wewnętrznej oraz ilości osadu nadmiernego, mierzona jest

również zawartość azotu amonowego i azotanowego na końcu komór nityfikacji. Pomiar ten realizowany jest za pomocą cyfrowych sond ISEmax CAS40D Endress+Hauser z graficzną rejestracją wartości stężenia azotanów i jonów amonowych. Na podstawie cotygodniowych analiz laboratoryjnych można stwierdzić, że około 90% zawartości azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni stanowi azot azotanowy (Bieniowski 2008).

5. Podsumowanie

Z przeprowadzonej modernizacji technologii oczyszczania ścieków komunalnych oraz wykorzystania zewnętrznego źródła węgla wynika, że:

- Utrzymywanie zawartości azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych na poziomie dopuszczalnym w pozwoleniu wodnoprawnym wymaga stałej kontroli procesu oczyszczania ścieków,
- Monitoring zapisów „on-line” stężenia jonów azotanowych i amonowych jest przydatnym instrumentem w prognozowaniu zawartości azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni,
- Jedną z praktycznych metod pozwalających na utrzymywanie właściwego stężenia azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni, oprócz zwiększania stopnia recyrkulacji wewnętrznej, jest równomierny rozdział ścieków na ciągi biologiczne,
- Zastosowanie zewnętrznego źródła węgla organicznego, zdecydowanie poprawia pracę oczyszczalni w zakresie eliminacji nieorganicznych związków azotu ze ścieków.

Literatura

- APHA, AWWA, WEF (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st ed. Baltimore, Maryland: Port City Press.
- Bieniowski, M. (2008). Usuwanie azotu. Po pierwsze recyrkulacja wewnętrzna. *Forum Eksploatatora*, 39, 26-27.
- Chrzanowska, H., Kozak, M. (2012). *Zastosowanie wielopunktowego chemicznego strącania na Oczyszczalni Ścieków „JAMNO”*. Mat. Seminarium Kemipol, „Nowoczesne systemy aplikacji chemii na obiektach komunalnych i przemysłowych”. Dolina Charlotty, 26-28 września, 133-140.
- Czerwionka, K. (2015). Ocena możliwości zastosowania preparatu Kem-Carbo w oczyszczalni w Wielkim Klinczu, Gmina Kościerzyna, woj. Pomorskie. *Wodny Świat*, 1, 3-4.

- Elefsiniotis, P., Li, D. (2006). The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids. *Biochemical Engineering Journal*, 28, 148-155.
- Fernández-Nava, Y., Marañón, E., Soons, J., Castrillón, L. (2010). Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 682-688.
- Ignatowicz, K., Piekarski, J., Kozłowski, D. (2015). Wspomaganie procesu denitryfikacji preparatem Brenntaplus VP1 jako zewnętrznym źródłem węgla. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17, 1178-1195.
- Kocwa-Haluch, R., Woźniakiewicz, T. (2011). Analiza mikroskopowa osadu czynnego i jej rola w kontroli procesu technologicznego oczyszczania ścieków. *Czasopismo Techniczne. Środowisko*, 108(6), 141-162.
- Maciołek, P. (2015). Ekspansja osadu czynnego. Część 1. *Wodnik Koszaliński*, 30, 16-17.
- Piaskowski, K., Kołacz, K. (2011). Zmienność ilościowo-jakościowa ścieków surowych w oczyszczalni ścieków komunalnych. *Forum Eksploatatora*, 54(3), 62-69.
- Swinarski, M., Makinia, J., Czerwionka, K., Chrzanowska, M. (2009). Industrial wastewater as an external carbon source for optimization of nitrogen removal at the “Wschod” WWTP in Gdansk (Poland). *Water Science & Technology*, 59(1), 57-63.
- Yao, S., Ni, J.R., Che, Q., Borthwick, A.G.L. (2013). Enrichment and characterization of a bacteria consortium capable of heterotrophic nitrification and aerobic denitrification at low temperature. *Bioresource Technology*, 127, 151-157.

Removal of Nitrogen from Municipal Wastewater Using an External Carbon Source

Abstract

Discharge of raw wastewater which contains nutrients (nitrogen and phosphorus) can be hazardous for environment, due to its potential to cause eutrophication, oxygen reduction, and also toxicity in water bodies. Thus, it is needed to treat polluted water in terms of nutrient removal before discharging in environment.

The study was conducted in the municipal wastewater treatment plant in Koszalin. It is one of the largest facilities in the Middle Pomerania. The planned flow capacity is about 40000 m³ per day. The average daily flow rate entering the plant is 20 500 m³ per day. This wastewater treatment plant operates with activated sludge systems. It utilizes high efficiency system for carbon, nitrogen

and phosphorous removal from municipal wastewater. Currently, the total nitrogen content in the treated wastewater is approx. 10 mg N/dm³.

In order to improve the efficiency of N removal within the existing capacities, the denitrification process can be enhanced by adding external carbon sources. The article presents the technological solutions aiming to improve the quality of treated wastewater. The research has proven that the use of an external carbon source, which was a commercial product KEM-CARBO GCM95, resulted in approx. 23% reduction in total nitrogen concentrations in treated wastewater. Preparation was dosed into the chambers of the denitrification a yield of 22 dm³/h. The results of studies were conducted in 2014. External carbon source was dosed at three different times – in April, June and late August. In 2015 were repeated.

The ratio of organic pollutants in wastewater COD/BOD₅ was approx. 2.0. On the other hand, the high ratio of BOD₅/Nog ratio > 7.0 (the entire study period), indicating good susceptibility of wastewater on biological nitrogen removal in the process of denitrification. The use of preparation KEM-CARBO GCM 95, resulted in approx. 23% reduction in total nitrogen concentrations in treated wastewater. One of the practical methods to obtain required concentration of total nitrogen in treated wastewater is to increase the degree of internal recirculation. The practical method to obtain proper concentration of total nitrogen in treated wastewater is to increase the degree of internal recirculation and uniform distribution of wastewater on biological reactors.

Słowa kluczowe:

ścieki komunalne, azot ogólny, zewnętrzne źródło węgla organicznego

Keywords:

municipal wastewater, total nitrogen, external carbon source