

Dominika SOBOTKA\*

## **ZASTOSOWANIE PROCESU ANAMMOX W OCZYSZCZANIU WÓD POOSADOWYCH**

Niniejszy artykuł przedstawia możliwości biologicznego usuwania azotu z wód poosadowych pochodzących z procesów przeróbki osadów. Otrzymane w połączonym procesie nityracja-anammox szybkości usuwania azotu, porównano z osiąganymi w konwencjonalnym procesie nityfikacja-denitryfikacja. Obserwowana objętościowa szybkość procesu anammox mieści się w zakresie  $0,245\text{--}0,262\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  i jest bardzo zbliżona do wartości prezentowanych w literaturze ( $0,090\text{--}0,510\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [7]). W przypadku konwencjonalnych procesów nityfikacja-denitryfikacja osiągnane wartości mieszczą się w zakresie  $0,0013\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [1] do  $3,6\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [5]. Zastosowanie procesu anammox może w znaczący sposób obniżyć koszty ponoszone przez oczyszczalnie ścieków związane z napowietrzaniem reaktorów oraz brakiem konieczności dodatku zewnętrznego źródła węgla, oraz produkcją niewielkiej ilości osadów nadmiernych.

### 1. WSTĘP

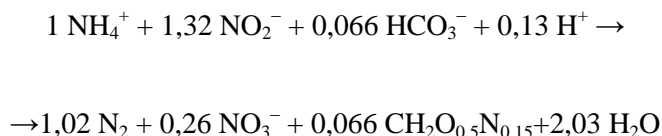
Wody poosadowe powstające w komunalnych oczyszczalniach ścieków mogą stanowić do 30% całkowitego ładunku azotu dopływającego do bioreaktorów głównego ciągu oczyszczania. Ten znaczący ładunek zawarty jest w strumieniu stanowiącym zaledwie 0,5–2,0% natężenia dopływu ścieków do oczyszczalni. Dlatego też, właściwym wydaje się być oczyszczanie ich w wydzielonych systemach oczyszczania.

Odcieki charakteryzują się wysokim stężeniem azotu ogólnego (średnio  $800\text{--}900\text{ g N/m}^3$ ), występującego przede wszystkim w formie azotu amonowego oraz wysoką temperaturą, dochodzącą nawet do  $35^\circ\text{C}$ . Najnowsze technologie wykorzystują ten fakt, dążąc do maksymalnego skrócenia drogi przemiany azotu. Na uwagę, wśród nowoczesnych technologii oczyszczania ścieków o wysokich stężeniach azotu

---

\* Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, domsobot@pg.gda.pl.

amonowego, zasługuje proces beztlenowego utleniania azotu amonowego (ANAMMOX). Proces przeprowadzany jest przy udziale bakterii z rodziny *Planctomycetaceae*, które używając azotynów jako akceptorów elektronów w sposób beztlenowy utleniają jony amonowe występujące w ściekach ( $\text{NH}_4^+$ ) bezpośrednio do azotu gazowego ( $\text{N}_2$ ), z pominięciem jonów azotanowych ( $\text{NO}_3^-$ ), zgodnie z równaniem:



Zgodnie ze stechiometrią reakcji anammox konwersja związków azotowych wykazuje stosunek 1:1,32:0,26, odpowiednio dla amoniaku, azotynów i azotanów. Proces „bztlenowego” (a właściwie anoksydacyjnego) utleniania amoniaku, w połączeniu z wcześniejszą częściową nityfikacją, pozwala na wysokoefektywne usuwanie azotu ze ścieków z dużą zawartością amoniaku i deficytem węgla organicznego, takich jak np. odcieków z fermentacji metanowej osadu (wód poosadowych) w oczyszczalni ścieków.

Zastosowanie wydzielonego oczyszczania wód poosadowych pozwala zmniejszyć obciążenie bioreaktorów (nawet do 30%), co za tym idzie zmniejsza koszty związane z oczyszczaniem ścieków (eksploatacyjnych i inwestycyjnych, wynikających z konieczności ich modernizacji) przy zapewnieniu zachowania warunków odprowadzania ścieków oczyszczonych do odbiornika. Pozwala również w znaczący sposób ograniczyć zapotrzebowanie na związki organiczne dla procesu denityfikacji, tym samym umożliwiając ich dalsze skierowanie do komór fermentacyjnych i zwiększenie produkcji biogazu. Konsekwencją oczyszczania wód poosadowych w wydzielonych systemach, jest poprawa bilansu energetycznego oczyszczalni oraz zwiększenie produkcji energii ze źródeł odnawialnych.

Celem pracy jest ukazanie możliwości zastosowania procesu anammox w oczyszczaniu wód poosadowych, w wydzielonych systemach oczyszczania ścieków. Przedstawione wyniki badań mają na celu ukazanie możliwości płynących z zastosowania procesu anammox w połączeniu z procesem częściowej nityfikacji.

## 2. PERSPEKTYWY USUWANIA AZOTU Z WÓD POOSADOWYCH W WYDZIELONYCH SYSTEMACH

W zależności od zastosowanej technologii, oczyszczanie odcieków może odbywać się w procesie konwencjonalnej nityfikacji-denityfikacji lub z wykorzystaniem alternatywnych procesów, takich jak częściowa nityfikacja do azotynów (nitytacja), w połączeniu z redukcją azotynów (denitytacja) lub nowy, autotroficzny proces

o nazwie anammox [8]. W porównaniu do standardowego procesu nityfikacja-denitryfikacja, proces nitytacja-anammox charakteryzuje się znacznie mniejszym zapotrzebowaniem na tlen, nie wymaga zewnętrznego źródła węgla oraz generuje niewielkie ilości osadu nadmiernego.

Wysokoefektywne usuwanie azotu w procesie anammox, możliwe jest wyłącznie w połączeniu z wcześniejszą częściową nityfikacją. Oba procesy mogą być prowadzone w jednym, bądź w dwóch reaktorach umieszczonych/pracujących szeregowo.

W przypadku kiedy nitytacja i anammox zachodzą w tym samym reaktorze, tlen rozpuszczony staje się jednocześnie substratem (dla bakterii utleniających azot amonowy-AOB) oraz toksyną (dla bakterii anammox). Nawet bardzo niskie stężenia tlenu rozpuszczonego powodują (odwracalną) inhibicję procesu anammox [11]. Zapewnienie zarówno tlenowych, jak i anoksydacyjnych warunków w jednym reaktorze, osiągnięte jest poprzez zastosowanie jednej z dwóch strategii napowietrzania: ciągłego bądź naprzemiennego. Ciągłe napowietrzanie, w którym intensywność napowietrzania jest regulowana przez gradient stężenia tlenu rozpuszczonego, najczęściej stosowane jest w systemach opartych o technologię biofilmu [2, 3]. W systemach tych tlen rozpuszczony jest wykorzystywany tylko przez zewnętrzną warstwę biofilmu, nie wnika całkowicie w biofilm, dzięki czemu proces anammox może zachodzić w wewnętrznej, anoksydacyjnej warstwie biofilmu. Inną metodą jest wprowadzenie naprzemiennych okresów napowietrzania i mieszania, w których odpowiednio zachodzą procesy nitytacji i anammox [12, 10]. Proces nitytacja-anammox prowadzony jest w reaktorach umożliwiających utrzymanie wysokiego czasu zatrzymania biomasy (SRT) oraz odpowiednie wymieszanie, takich jak reaktory sekwencyjne (SBR), reaktory typu *air lift*, kolumnowe oraz systemy z biomasa immobilizowaną na kształtkach lub innym nośniku.

Inną możliwością jest zastosowanie osobnych reaktorów, w których procesy nitytacji i anammox prowadzone są odpowiednio w reaktorach napowietrzanych i nie napowietrzanych. W rozwiązaniu tym około 55% amoniaku zostaje utlenione do jonów azotynowych (w reaktorze nitytacji), zapewniając tym samym odpowiedni skład roztworu dla procesu anammox. Wyzwaniem w tego typu reaktorach jest zapobieganie jednoczesnemu wzrostowi bakterii utleniających azotany (NOB), którego efektem jest produkcja jonów azotanowych, zamiast azotynowych. Odpływ z reaktora nitytacji kierowany jest do reaktora anammox, gdzie dochodzi do usunięcia pozostałego amoniaku i azotynów. Decydujące znaczenie dla stabilnej pracy reaktorów anammox ma odpowiednio długi czas zatrzymania osadu oraz dobre mieszanie.

### 3. METODYKA BADAŃ

Rozruch reaktora sekwencyjnego SBR przeprowadzono używając biomasy pochodzącej z działającego w pełnej skali reaktora nityracja-anammox z oczyszczalni ścieków w Zurychu (Szwajcaria). W zależności od serii badań, jako medium dopływające do reaktora stosowano odcieki pochodzące z odwadniania przefermentowanych osadów z Oczyszczalni Ścieków „Wschód” w Gdańsku (RLM = 600000) bądź odciek syntetyczny. Charakterystykę odcieków wykorzystywanych podczas badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka odcieków użytych w badaniach

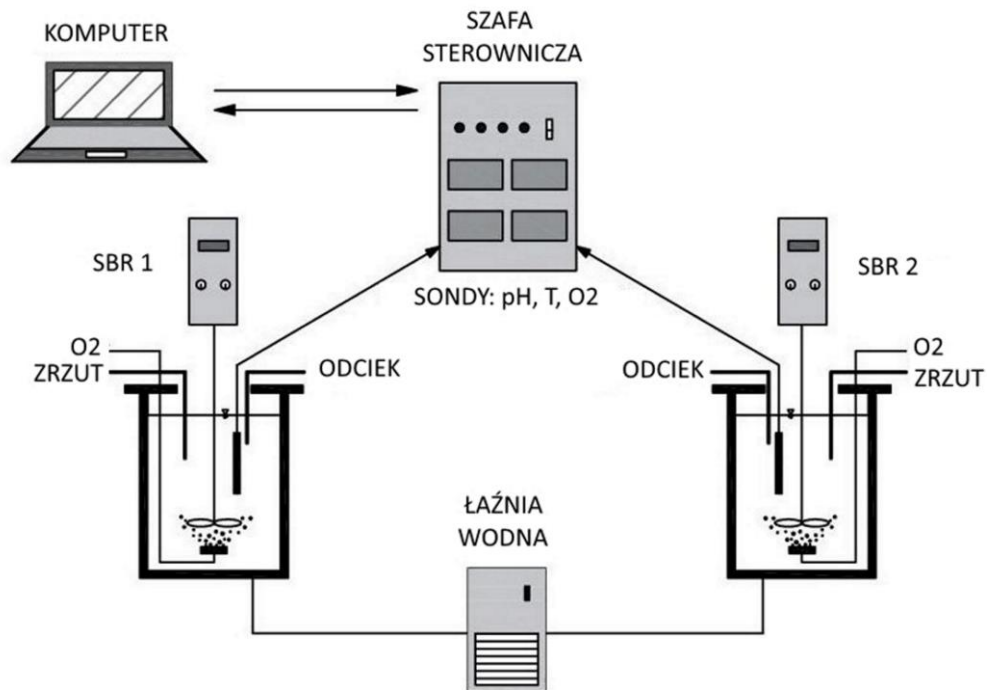
	Nog [g N/m <sup>3</sup> ]	NH <sub>4</sub> -N [g N/m <sup>3</sup> ]	NO <sub>3</sub> -N [g N/m <sup>3</sup> ]	COD [g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]
Wody poosadowe pochodzące z komór fermentacyjnych	1130 ± 56	1023 ± 214	1,9 ± 0,54	609 ± 249
Odcieki syntetyczne	1000 ± 30	1000 ± 30	0,5 ± 0,23	-

Badania zostały przeprowadzone w układzie laboratoryjnym (rys. 1), składającym się z dwóch reaktorów sekwencyjnych (SBR1, SBR2), wykonanych z plexiglas, o pojemności całkowitej 10 dm<sup>3</sup>. Każdy z reaktorów wyposażony był w mieszadło, zestaw pomp perystaltycznych odpowiadających za zasilanie reaktora wodami osadowymi oraz odprowadzanie cieczy nadosadowej powstałej w podczas dekantacji, system napowietrzania wraz z pomiarem stężenia tlenu rozpuszczonego, temperatury i pH. Dodatkowo każdy reaktor wyposażony był w płaszcz wodny, który w połączeniu z łaźnią wodną zapewniał utrzymanie stałej temperatury na poziomie 30°C. Wyniki pomiarów on-line (stężenie tlenu rozpuszczonego, pH i temperatura) były na bieżąco rejestrowane i archiwizowane podczas wykonywania testu.

Podczas badań laboratoryjnych dotyczących możliwości usuwania azotu z wód poosadowych z zastosowaniem procesu anammox, przeprowadzono dwie serie badań. W pierwszej serii badań analizowano możliwości usuwania azotu w łączonym procesie nityracja-anammox, natomiast w drugiej serii badań analizie poddano tylko proces anammox. W celu określenia stopnia usunięcia azotu podczas cyklu oczyszczania wód poosadowych w reaktorze SBR oraz szybkości przebiegu procesu anammox wykonywano dwa rodzaje testów (TEST 1, TEST 2).

TEST 1 polegał na obserwacji cyklu pracy reaktora SBR w rzeczywistych warunkach, podczas gdy TEST 2 pozwalał na monitorowanie aktywności bakterii anammox. TEST 2 przeprowadzany był w warunkach beztlenowych z dodatkiem odpowiedniej ilości jonów amonowych, azotynów oraz zasadowości w postaci syntetycznej mieszanki NH<sub>4</sub>Cl, NaHCO<sub>3</sub> i NaNO<sub>2</sub>. W trakcie badań pobierano z reaktora próbki o objętości 20 cm<sup>3</sup>, z częstotliwością 30–90 minut. Próbki były niezwłocznie filtrowane pod próżnią na filtry z włókna szklanego oraz wykonywano oznaczenia: NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N

oraz  $\text{NO}_3\text{-N}$ . W celu określenia stężenia poszczególnych form azotu (azotanów, azotynów i jonów amonowych) w badanych próbach użyto testów kuwetowych (Hach Lange GmbH).

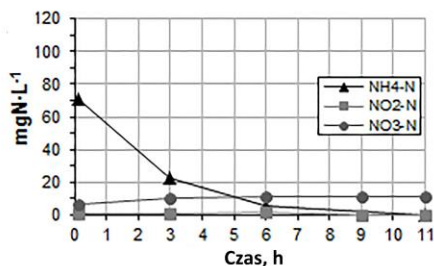
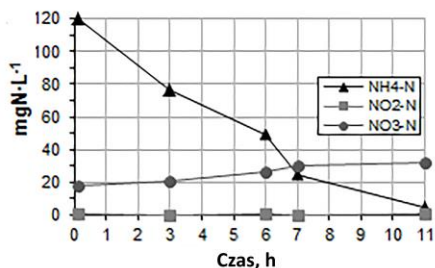


Rys. 1. Układ laboratoryjny

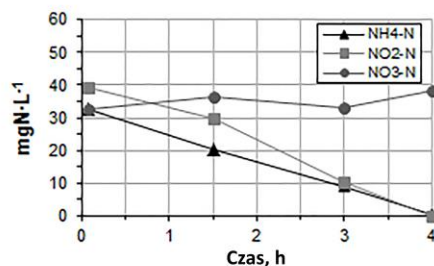
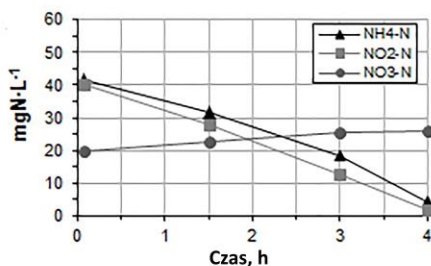
#### 4. WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań (TEST 1, TEST 2) przeprowadzanych w reaktorach SBR1 i SBR2 zostały przedstawione na rysunku 2. Maksymalne objętościowe szybkości usuwania azotu w procesach nitrytacja-anammox oraz anammox, wynosiły odpowiednio  $0,245\text{--}0,262 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  oraz  $0,360\text{--}0,528 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ .

## TEST 1:



## TEST 2:



Rys. 2. Zmiana stężenia form azotu w trakcie trwania testów (TEST 1, TEST 2) [5]

Otrzymane w badaniach szybkości procesów nitrytacja-anammox, anammox oraz konwencjonalnej nitryfikacji-denitryfikacji zestawiono z danymi literaturowymi (tabela 2). Zarówno szybkości procesów nitrytacja-anammox, jak i anammox były zbliżone do prezentowanych w literaturze [2, 7]. Jak podają dane literaturowe, szybkość usuwania azotu w konwencjonalnym procesie nitryfikacja-denitryfikacja mieści się w zakresie od  $0,0013 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  [1] do  $3,6 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  [5] w zależności od zastosowanego rozwiązania technologicznego.

Tabela 2. Szybkość usuwania azotu w procesie anammox, nitrytacja-anammox oraz konwencjonalnej nitryfikacji-denitryfikacji w reaktorach typu SBR

Proces	VPR [ $\text{kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ]
Anammox [2]	$0,35 \pm 0,19$
Anammox [3]	0,7
Anammox [10]	0,360–0,528
Nitrytacja-Anammox [4]	0,01–0,909
Nitrytacja-Anammox [7]	0,090–0,510
Nitrytacja-Anammox [10]	0,245–0,262
Nitryfikacja-Denitryfikacja [1]	0,0013
Nitryfikacja-Denitryfikacja [5]	3,0–3,6

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Osiągane w procesie nitrytacja-anammox szybkości usuwania amoniaku sugerują, że proces ten może być alternatywą dla dotychczas stosowanych metod oczyszczania wód poosadowych. Zastosowanie procesu anammox może obniżyć (nawet do 60%) koszty ponoszone przez oczyszczalnie ścieków związane z napowietrzaniem reaktorów oraz brakiem konieczności dodatku zewnętrznego źródła węgla, a także produkcją niewielkiej ilości osadów nadmiernych.

*Badania zrealizowano w ramach projektu UMO-2011/01/B/ST8/07289, finansowanego przez Narodowego Centrum Nauki.*

## LITERATURA

- [1] CARRERA J., BAEZA J. A., LAFUENTE T., *Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system*, Water Research, 2003, Vol. 37, 4211–4221.
- [2] CHO S., FUJII N., LEE T., OKABE S., *Development of a simultaneous partial nitrification and anaerobic ammonia oxidation process in a single reactor*, Bioresource Technology, 2011, Vol. 102, 652–659.
- [3] DAPENA-MORA A., CAMPOS J.L., MOSQUERA-CORRAL A., JETTEN M.S., MENDEZ R., *Stability of the ANAMMOX process in a gas-lift reactor and a SBR*, Journal of Biotechnology, 2004, Vol. 110, 159–170.
- [4] DAVEREY A., SU S.H., HUANG Y.T., CHEN S.S., SUNG S., LIN J.G., *Partial nitrification and anammox process: A method for high strength optoelectronic industrial wastewater treatment*, Water Research, 2013, Vol. 47, 2929–2937.
- [5] FUX C., VELTEN S., CAROZZI V., SOLLEY D., KELLER J., *Efficient and stable nitrification and denitrification of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading*, Water Research, 2006, Vol. 40, 2765–2775.
- [6] HIPPEN A., HELMER C., KUNST S., ROSENWINKEL K.H., SEYFRIED C.F., *Aerobic de-ammonification: a new experience in the treatment of wastewaters*, Water Science and Technology, 1997, Vol. 35, 111–120.
- [7] JOSS A., SALZGEBER D., EUGSTER J., KÖNIG R., ROTTERMANN K., BURGER S., FABIJAN P., LEUMANN S., MOHN J., SIEGRIST H., *Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and anammox in one SBR*, Environmental Science and Technology, 2009, Vol. 43, 5301–5306.
- [8] MAKINIA, J., CZERWIONKA, K., OLESZKIEWICZ, J., KULBAT, E., FUDALA- KSIĄZEK, S., *A distillery by-product as an external carbon source for enhancing denitrification in main-stream and sidestream treatment processes*, Water Science and Technology, 2011, Vol. 64, No. 10, 2072–2079.
- [9] SLIEKERS A.O., DERWORT N., GOMEZ J.L.C., STROUS M., KUENEN J.G., JETTEN M.S.M., *Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor*, Water Research, 2002, Vol. 36, 2475–2482.
- [10] SOBOTKA D., CZERWIONKA K., MAKINIA J., *The effects of different aeration modes on ammonia removal from sludge digester liquors in the nitrification-anammox process*, Water Science and Technology, 2015, w druku.

- [11] VAN DER STAR W.R.L., ABMA W.R., KARTAL B., VAN LOOSSDERCHT M.C.M., *Application of the anammox process*, [w:] Nitrification pod red.: B.B. WARD, D.J. ARP, M.G. KLOTZ, ASM Press, Washington, DC 2011, 237–263.
- [12] WETT B., *Solved upscaling problems for implementing deammonification of rejection water*. Water Science AND Technology, 2006, Vol. 53, 121–128.

#### APPLICATION OF ANAMMOX PROCESS TO TREAT ANAEROBIC SLUDGE DIGESTER LIQUORS

This paper presents the perspectives on anaerobic biological treatment of the sludge digester liquors. The combined nitrification-anammox process was compared with conventional nitrification-denitrification based on literature data.

The observed volumetric anammox rate was in the range  $0.245\text{--}0.262\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$ , which is very similar to literature data ( $0.090\text{--}0.510\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [9]). In the conventional nitrification-denitrification process, the average observed rates were in the range  $0.0013\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [10] to  $3.6\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [11]. Application of the anammox process can significantly reduce the cost of wastewater treatment mainly related to aeration, lack of need for an external carbon source and much lower amount of excess sludge.