

Podstawy procesów technologii oczyszczania ścieków

Ewa Kalinowska

LEMTECH Konsulting Sp. z o.o.

Najpopularniejsza biologiczna metoda oczyszczania ścieków osadem czynnym chociaż znana jest od ponad 100 lat to ciągle stanowi ogromne pole doświadczalne i skrywa jeszcze wiele tajemnic czekających na odkrycie. Jest to możliwe ponieważ osad czynny stanowi swoisty mikrokosmos, gdzie pomiędzy tworzącymi go mikroorganizmami występują wzajemne powiązania, współzależności, wykluczenia i zwalczanie konkurencji. I chociaż na co dzień pracujemy z najprostszymi nierozumnymi organizmami to mimo upływu tych stu lat mikroorganizmy osadu czynnego ciągle nas zaskakują swoją mocą a czasami niemocą.

Coraz nowocześniejsze metody badawcze pozwalają na szersze i dogłębne poznanie zależności występujących w osadzie czynnym i wykorzystania ich w praktyce w celu zapewnienia jak najefektywniejszego oczyszczania ścieków, ale przy jednoczesnym zapewnieniu efektywności kosztowej.

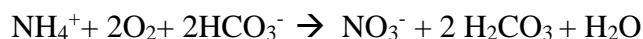
Dzisiaj w krajach UE z dostępem do najnowocześniejszych rozwiązań technicznych i technologicznych najpopularniejszymi hasłami w ochronie środowiska są:

- **Rozwój zrównoważony** przy zachowaniu spójności i równowagi pomiędzy działaniami inwestycyjnymi w zakresie niezbędnej infrastruktury;
- **Efektywność energetyczna**, ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, rozwoju energii ze źródeł odnawialnych;
- Adaptacja do zmian klimatu oraz **efektywne korzystanie z zasobów**;
- Utrzymanie przez UE prowadzenia na światowym rynku **technologii przyjaznych środowisku**, zapewniając jednocześnie efektywne korzystanie z zasobów i usuwając przeszkody w działaniu najważniejszych infrastruktur sieciowych.

Hasła te przekładają się również na dziedzinę oczyszczania ścieków i przeróbki osadów komunalnych, w której się specjalizujemy. Przyjrzyjmy się zatem kilku podstawowym procesom nowoczesnej technologii oczyszczania ścieków. Rozwiązania opisane poniżej w ostatnich latach znajdują coraz szersze zastosowanie w praktyce ponieważ ich twórcy za cel stawiali sobie m.in.: obniżenie nakładów inwestycyjnych, obniżenie energochłonności procesów, wykorzystanie inteligentnych systemów sterowania procesami. W tym roku mija 25 lat od wprowadzenia w Polsce wymogu usuwania azotu i fosforu. Lata doświadczeń pozwoliły na sformułowanie warunków prowadzenia procesów służących do usuwania azotu i fosforu ze ścieków do czego zobligowane są (zgodnie z Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie

szkodliwych dla środowiska wodnego - Dz.U.2014 poz.1800) oczyszczalnie ścieków obsługujące aglomeracje o RLM >10 000.

Nitryfikacja jest procesem tlenowym, w którym azot amonowy jest utleniany do azotynów i azotanów przez wyspecjalizowaną grupę bakterii autotroficznych. Bakterie nitryfikacyjne, nazywane też nitryfikantami, czerpią energię z $\text{NH}_3\text{-N}$, a jako źródło węgla wykorzystują węgiel z zasadowości (HCO_3^-):



Z tej prostej formuły wynika kilka następujących zależności:

- ubytek 7.1 mg zasadowości/mg N jako amoniak i produkcja kwasu (H_2CO_3)
- potrzeba 4.6 mg O_2 /mg N jako azot amonowy
- użycie zasadowości (HCO_3^-) do budowania komórek, które rosną bardzo powoli.

Z wszystkich bakterii znajdujących się w osadzie czynnym bakterie nitryfikujące są najbardziej wrażliwymi na każdy niedogodny dla nich stres środowiskowy. Dla nitryfikacji idealne są następujące warunki:

- wysokie stężenie tlenu
- wysokie stężenie amoniaku
- niskie obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych
- długi wiek osadu (WO)
- niskie stężenie ChZT/BZT
- wysoka zasadowość oraz pH dużo ponad 7,0. Optymalne faktycznie wynosi ponad 8,0 – ale jest to poziom rzadko spotykany w osadzie.
- wysoka temperatura (ok. 30 – 35°C jest optymalna dla procesu)
- niski poziom lub brak inhibitorów lub toksykantów.

Działanie inhibitorów, niższe pH, niższy tlen rozpuszczony oraz zmiany temperatury – wszystkie te czynniki zmniejszają właściwą prędkość nitryfikacji. Podstawową obroną operatora przed nie otrzymaniem odpowiedniej prędkości nitryfikacji jest zwiększenie WO aby celem akumulacji w układzie większej ilości biomasy skompensować wolniejszą „pracę” procesu nitryfikacji.

Denitryfikacja jest swego rodzaju odwrotnym procesem do nitryfikacji. Denitryfikacja jest procesem heterotroficznym w którym bakterie zużywają azotany (azotyny) jako źródło tlenu oraz muszą mieć dostęp do organicznego węgla jako źródła węgla niezbędnego do wzrostu komórek. Stosując metanol (CH_3OH), jako źródło węgla możemy zapisać następujące równanie reakcji:



Z powyższego równania można wyciągnąć kilka wniosków oraz obserwacji na temat procesu denitryfikacji:

- odzyskujemy ok. połowę strat zasadowości (OH^-), ok. 3,57 mg $\text{CaCO}_3/\text{mg NO}_3\text{-N}$ zredukowanego.
- wymóg odnośnie węgla organicznego wynosi przynajmniej 0,71 mg C/mg N. W praktyce, kiedy uwzględnimy ilość węgla organicznego niezbędnego do wzrostu biomasy (przyrost biomasy wynosi ok. 0,6 g SMO/gN) potrzebujemy przynajmniej 2,5 mg $\text{CH}_3\text{OH}/\text{mg N}$ lub w odniesieniu do ścieków przynajmniej 5 mg BZT/mg $\text{NO}_3\text{-N}$ lub 7 mg ChZT/mg $\text{NO}_3\text{-N}$.
- logiczna kolejność stref tlenowa \rightarrow anoksyliczna wymagałaby zastosowania zewnętrznego źródła węgla w postaci np. metanolu dodawanego do strefy anoksylicznej.
- zamiast dawkowania zewnętrznego źródła węgla możemy wykorzystać BZT obecne w ściekach odpływających z osadnika wstępnego dzięki zamianie kolejności stref, wtedy zaoszczędzamy na dawkowaniu metanolu.
- konfiguracja stref anoksyliczna \rightarrow tlenowa pozwala nam na odzyskanie tlenu z azotanów: ok. 2,86 mg $\text{O}_2/\text{mg NO}_3\text{-N}$.

Efektywność denitryfikacji w systemach oczyszczania ścieków z biologicznym usuwaniem związków biogenych zależy od tego jak bliskie idealnych są warunki utrzymywane w komorze anoksylicznej (niedotlenionej). Idealne warunki dla denitryfikacji (oprócz tych oczywistych, tj. odpowiednie mieszanie oraz wysoka temperatura) to m.in.:

- odpowiednia dostawa azotanów (dzięki recyrkulacji z tlenowej strefy nityfikacji)
- niski potencjał Redoks
- niski poziom lub brak tlenu rozpuszczonego (w szczególności dot. recyrkulatu)
- odpowiednia ilość łatwo-rozkładalnego węgla
- wysoki stosunek BZT/ChZT
- wysoki stosunek pożywienia/mikroorganizmy w strefie niedotlenionej (czyli wysokie obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń)

Proces zwiększonego **biologicznego usuwania fosforu** był po raz pierwszy zaobserwowany we wczesnych latach siedemdziesiątych. Organizmy akumulujące fosfor (zwane PAO ang. phosphorus accumulating organisms lub bakterie Bio-P) są organizmami tlenowymi. Nazwa *Acinetobacter* jest często używana do określania reprezentacji tych bakterii, które mogą pobrać ogromne ilości fosforu – nawet do 30-40% własnej masy! (podczas gdy do życia każdy organizm potrzebuje nie więcej niż 2-3% P w suchej masie). Bakterie PAO w strefie beztlenowej są mocno zestresowane: jest tam dużo najlepszego dla nich pożywienia – lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), ale brak jest tlenu. Aby pozyskać to pożywienie muszą wytworzyć energię poprzez oddanie ich własnego fosforu. Za pomocą tak wytworzonej energii pobierają i magazynują pożywienie do momentu, kiedy biomasa przechodzi do strefy tlenowej, gdzie bakterie znajdują się

w rewelacyjnych dla siebie warunkach: mają zmagazynowane pożywienie oraz ogromne ilości tlenu do oddychania. Tak, więc spalają zakumulowane pożywienie, co daje im energię do pobrania fosforu uwolnionego w warunkach beztlenowych. Interesujące w tym procesie jest to, że bakterie te są na tyle chciwe, że akumulują więcej fosforu niż potrzebują.

Idealne warunki w komorze beztlenowej dla PAO:

- wystarczająca masa łatworozkładalnych związków organicznych w postaci LKT
- niski redoks < -300 mV
- brak azotanów
- wiek osadu procesu ok. 4 dni (nie za długi)
- brak prostych cukrów
- krótki czas przetrzymania
- temperatura < 25°C

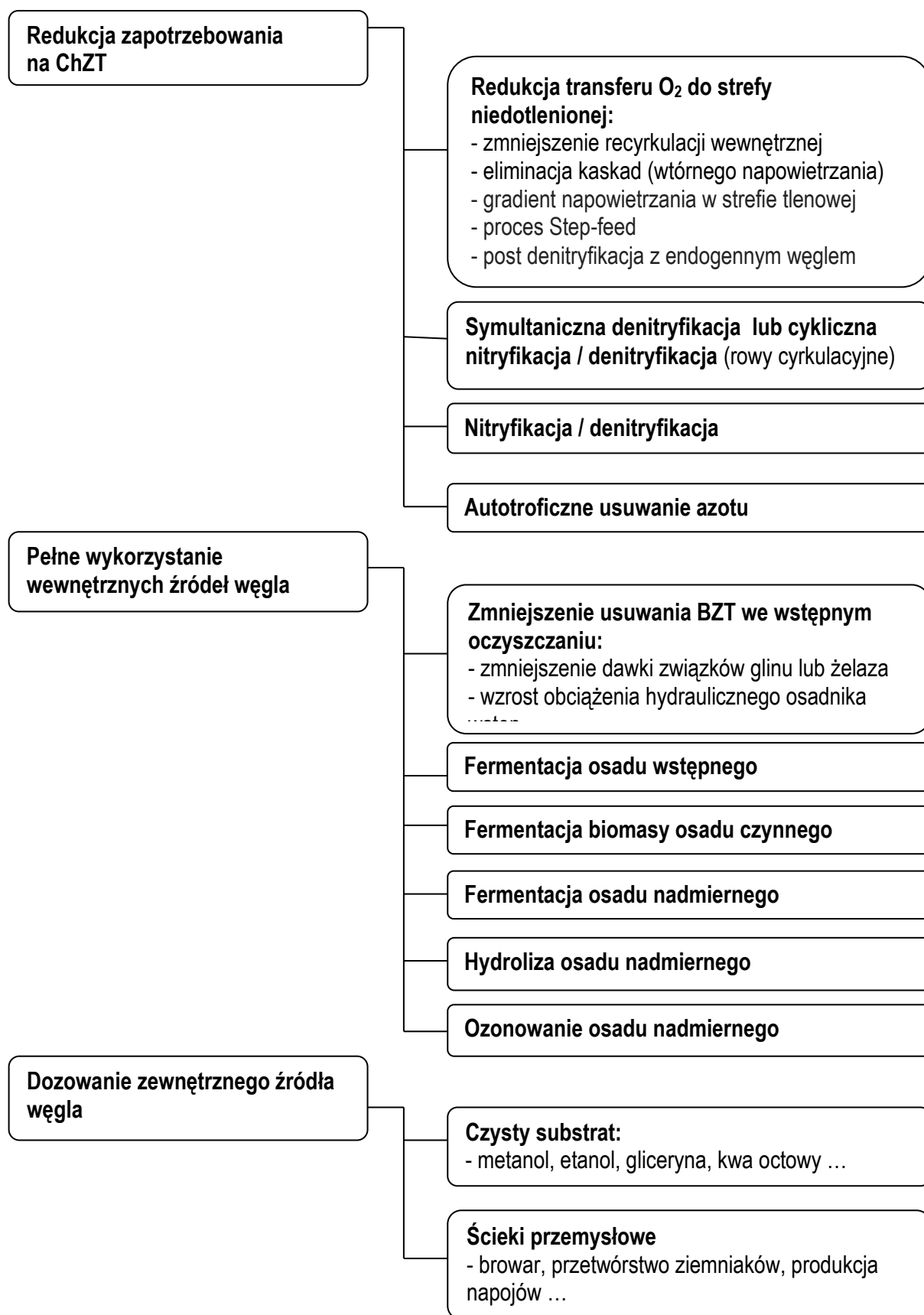
Powyższe warunki są w części idealne również dla bakterii akumulujących glikogen (zwane GAO) np. *Acumulibacter*, które w warunkach beztlenowych akumulują glikogen, a potem tlenowo go spalają bez poboru fosforanów. Bakterie GAO preferują temperaturę powyżej 20°C, proste cukry, długi wiek osadu i niskie pH (poniżej 7,0). Jednym słowem bakterie GAO stanowią poważną konkurencję dla PAO w poborze węgla organicznego.

W technologii oczyszczania ścieków i przeróbki osadów wciąż trwa poszukiwanie lub usprawnianie procesów które zapewnią:

- **zmniejszenie zużycia energii**
- **zmniejszenie gabarytów** (praca z wyższymi stężeniami osadu czynnego)
- zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych
- zmniejszenie masy generowanych osadów komunalnych
- zwiększenie masy osady dla odzysku energii
- zwiększenie usuwania związków niebezpiecznych

Powszechnie uznaje się, że dla konwencjonalnej nityfikacji/denitryfikacji do usuwania N wymagany stosunek BZT do N wynosi 4:1. Tak więc, wiele oczyszczalni z bardziej rygorystycznymi limitami usuwania N ze ścieków (tj. poniżej 10 mg N/L) często cierpi z powodu niedoboru dostępnego węgla organicznego dla procesu denitryfikacji. Poniżej przedstawiono główne strategie stosowane w celu złagodzenia problemu niskiego stosunku BZT do N.

Schemat 1. Ścieżka postępowania przy niedoborze węgla do usuwania azotu



W pierwszej kolejności w celu rozwiązania problemu niskiego poziomu dostępnego węgla organicznego jest dążenie do lepszego jego wykorzystania do procesu denitryfikacji, co wiąże się z ograniczeniem zawracania tlenu z recyrkulacją wewnętrzną.

Najbardziej powszechne sposoby zmniejszania przenoszenia tlenu ze strefy tlenowej do strefy niedotlenionej należą:

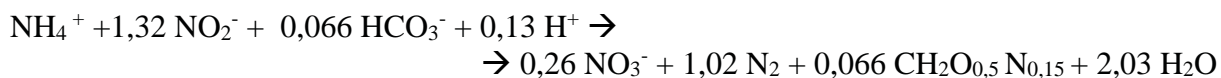
- zmniejszenie recyrkulacji wewnętrznej, typowa wartość będzie wynosić ok. 50%
- unikanie wtórnego napowietrzania (czyli żadnych kaskad)
- stopniowe napowietrzanie w strefie tlenowej. Pozwala to na utrzymanie gradientu tlenu rozpuszczonego od najwyższego w przedniej strefie tlenowej, gdzie obciążenie amoniakiem jest najwyższe do najniższego tlenu rozpuszczonego na końcu strefy tlenowej (w niektórych przypadkach, w ostatniej części strefy tlenowej napowietrzanie jest całkowicie wyłączone), gdzie większość amoniaku jest już utleniona i skąd pobiera się osad recyrkulowany do strefy niedotlenionej.
- układ Bardenpho i Step-feed (wielokrotne naprzemienne strefy niedotlenione i tlenowe). Konfiguracja Step-feed umożliwia minimalizację objętości poprzez zwiększenie stężenia biomasy podczas całkowitego wyeliminowania recyrkulacji wewnętrznej.
- dodatkowa strefa post-denitryfikacyjna bazująca na węglu endogennym. Może być zastosowana również jako wydzielona strefa denitryfikacji z dawkowaniem zewnętrznego źródła węgla.

Potrzeba usprawnienia procesu usuwania azotu azotanowego ze ścieków (gdzie ograniczona jest dostępność węgla organicznego) stała się zaczątkiem do poszukiwania rozwiązań, które z jednej strony zapewnią wysokoefektywne usuwanie związków azotu ze ścieków, a jednocześnie będą akceptowalne pod względem kosztowym.

Badacze w ostatnich latach skupili się na rozwoju procesu, który mógłby zastąpić heterotroficzną (opartą na węglu organicznym) denitryfikację, dążąc do maksymalnego skrócenia drogi przemiany azotu. Dwa procesy okazały się skuteczne w oczyszczaniu ścieków. Pierwszym z nich jest nityfikacja w połączeniu z autotroficzną denitryfikacją z użyciem wodoru jako akceptora elektronów. Drugi polega on na utlenianiu azotu amonowego do azotu gazowego z wykorzystaniem azotynów jako ostatniego akceptora tlenu (bakterie Anammox) z pominięciem azotanów tzw. **autotroficzne usuwanie azotu**.

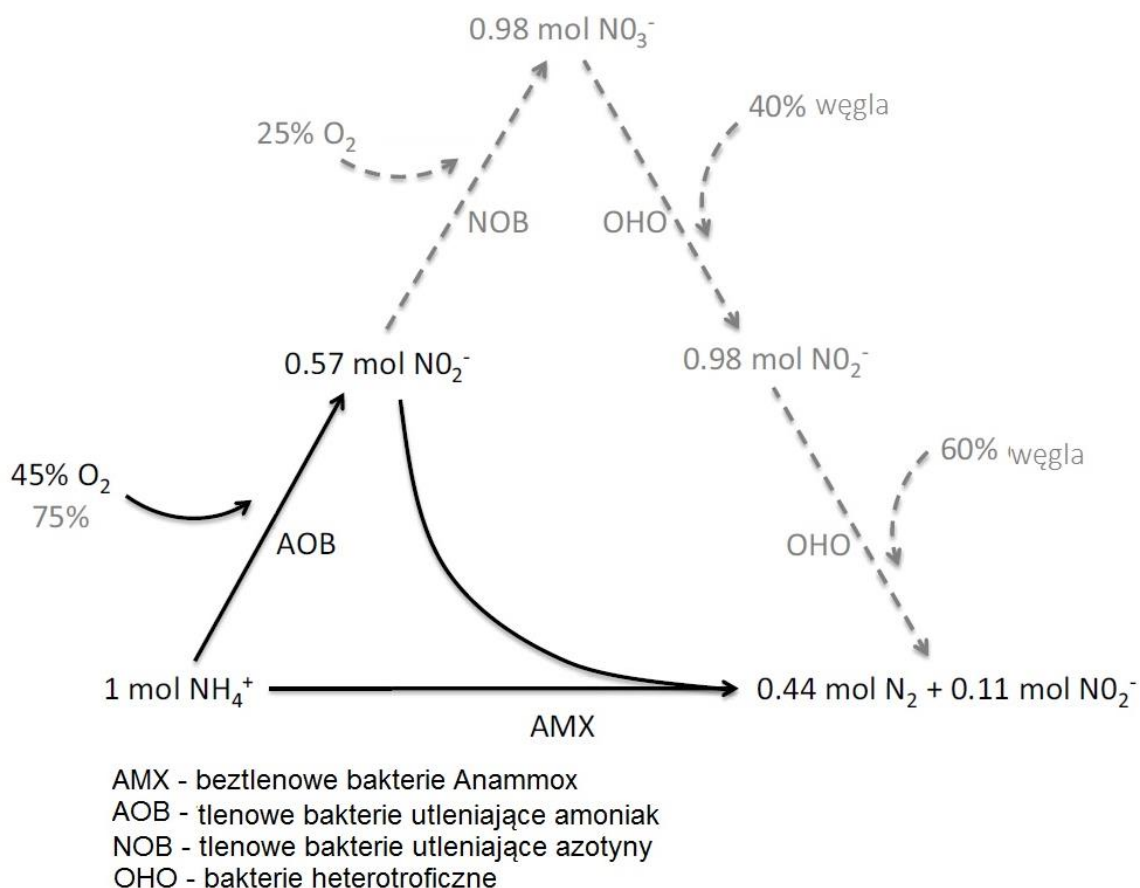
Pierwszy z nich jest wciąż w fazie rozwoju z uwagi na wysokie koszty pozyskiwania wodoru oraz z szczególne warunki obowiązujące przy pracy z gazem wybuchowym jakim jest wodór. Procesy (autotroficzna denitryfikacja beztlenowa) oparte na bakteriach Anammox, odkryte w 1990 roku stały się przełomem w rozwoju technologii usuwania azotu i znalazły praktyczne zastosowanie do oczyszczania wysoko stężonych i ciepłych strumieni ścieków jak np. odcieki z fermentacji mezofilowej. Odcieki charakteryzują się wysokim stężeniem azotu ogólnego (średnio 800–900 g N/m³), występującego przede wszystkim w formie azotu amonowego oraz wysoką temperaturą, dochodzącą nawet do 35°C.

Bakterie Anammox używają w warunkach beztlenowych azotynów (jako akceptorów elektronów) do utleniania amoniaku bezpośrednio do azotu gazowego z pominięciem azotanów.



Na poniższym schemacie przedstawiono wizualne porównanie wymagań w zakresie tlenu i węgla dla procesu Anammox oraz w konwencjonalnych procesach nitryfikacji / denitryfikacji. W idealnych warunkach procesowych bakterie Anammox wymagają jedynie 57% amoniaku utlenionego do azotynów; występuje 55% redukcja zapotrzebowania na tlen, co pozwala zaoszczędzić na kosztach napowietrzania. Ponadto Anammox zmniejszają zapotrzebowanie na węgiel organiczny nawet o 90%. Jednocześnie systemy Anammox charakteryzują się niską produkcją biomasy (czas podwojenia biomasy Anammox jest ok. 15 krotnie dłuższy od biomasy nitryfikacyjnej).

Schemat 2. Porównanie wymagań w zakresie tlenu i węgla w procesach 1) nitryfikacja / denitryfikacja, 2) częściowa nitryfikacja / anammox



Do tej pory ze względu na powolny wzrost bakterii Anammox proces był najczęściej stosowany do oczyszczania odcieków z przeróbki osadów z uwagi na wysokie stężenie substratu (amoniaku) i wysoką ich temperaturę. Powstały liczne konfiguracje procesowe bazujące na autotroficznym usuwaniu azotu, które znalazły zastosowanie w praktyce np. Sharon / Anammox, Demon, Canon, Olandia, Diamox, Anammox.

Obecnie prace nad procesem Anammox skupiły się na technologiach obejmujących granulację, wzrost na kształtkach lub innym nośniku, techniki membranowe, symultaniczne (jedno osadowe) procesy nityfikacja / Anammox.

Ponieważ w odciekach z przeróbki osadów ładunek azotu może stanowić do 30% ładunku w ściekach dopływających do oczyszczalni, stąd zastosowanie wydzielonego oczyszczania odcieków pozwala zmniejszyć obciążenie bioreaktorów, co za tym idzie zmniejsza koszty związane z oczyszczaniem ścieków:

- mniejsze wymagane kubatury strefy napowietrzanej
- niższa podaż tlenu (oszczędność energii)
- ograniczenie zapotrzebowania na węgiel organiczny dla procesu denityfikacji (minimalizacja lub rezygnacja z dozowania zewnętrznego źródła węgla)
- skierowanie większego ładunku rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych do przeróbki osadów (zwiększenie produkcji biogazu z osadów).

Musimy pamiętać o tym, że im więcej staramy się wycisnąć biogazu z rozkładu osadu wstępnego i nadmiernego, tym większy ładunek biogenów trafia do odcieków. Odnotowana skuteczność usuwania w pojedynczym stopniu układu częściowa nityfikacja / proces Anammox wynosi 85% dla azotu ogólnego i 85 do 90% dla amoniaku.

W ostatniej dekadzie oczyszczanie odcieków z przeróbki osadów z wykorzystaniem bakterii Anammox zastosowano w ponad 100 oczyszczalniach, w tym również przemysłowych na całym świecie, m.in. w Lichteenvorde i Odburger - Holandia (2004); Strass - Australia (2007); Rotterdam - Holandia (2002). W ciągu ostatnich lat nastąpił wzrost zainteresowania zastosowaniem procesu Anammox również do oczyszczania ścieków komunalnych.

Do głównych przeszkód eksploatacyjnych w efektywnym prowadzeniu procesu Anammox należą:

- wpływ niskich temperatur, czyli praca poniżej 12° C (spowolnienie do zahamowania aktywności bakterii Anammox)
- stosunkowo niskie stężenia amoniaku w dopływie
- wysoki stosunek N:C; dla wartości większych od 0,5 bakterie Anammox mogą być wyeliminowane przez heterotroficzne denityfikanty
- wewnętrzna bioaugmentacja (podnoszenie efektywności) Anammox: konieczne jest określenie wieku osadu bakterii Anammox od reszty biomasy, w celu zwiększenia retencji dla powolnego wzrostu bakterii Anammox podczas wymywania bakterii utleniających azotyny do azotanów (NOB)

- resztkowy $\text{NO}_3\text{-N}$ w odciekach: około 10% usuwanego amoniaku jest utleniana do azotanów i musi być usunięta w procesie denitryfikacji
- wpływ dopływających zawiesin na spadek aktywności biomasy.

W konwencjonalnych układach z osadem czynnym bakterie nitryfikacyjne zarówno utleniające amoniak (AOB) jak i azotany (NOB), odpowiedzialne za pierwszy etap usuwania azotu, są najwolniej rosnącymi bakteriami wśród populacji bakterii osadu czynnego, stąd wymagają długiego wieku osadu (w szczególności w zimie). Występuje zatem potrzeba retencji biomasy w układach z biologicznym usuwaniem azotu, a eksploatacja układu w wyższym wieku osadu oznacza wyższe stężenie osadu reaktorach, co z kolei jest limitowane przez właściwości sedymentacyjne osadu czynnego wzbogaconego dodatkowo przez różnego rodzaju gazy powstające w procesie oczyszczania ścieków. Stężenie osadu w konwencjonalnych systemach osadu czynnego, wynosi 4 do 5 kg/m^3 , z uwagi na obciążenia osadników wtórnych. Zazwyczaj strefa tlenowa (strefa nitryfikacji) stanowi 50 do 70% całkowitej objętości reaktorów biologicznych. Mniejsza, dostępna pojemność reaktora (konieczność rozbudowy, ograniczony teren pod rozbudowę) musi być kompensowana przez wzrost stężenia biomasy.

Urządzeniem limitującym (obok podwyższonej podaży tlenu) wzrost stężenia osadu czynnego jest osadnik wtórny. Jednym z obecnych podejść do tego problemu jest **poprawa właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego** poprzez dodanie balastu obciążającego kłaczki. Metoda ta (opatentowana przez amerykańską firmę) opiera się na dozowaniu drobnych cząstek materiału mineralnego do osadu czynnego, które przylegają do kłaczek i zwiększają ich prędkość sedymentacji. Dozowany materiał jest następnie odzyskiwany ze strumienia osadu nadmiernego wykorzystując jego właściwości magnetyczne. Metoda ta pozwala na osiągnięcie stężenia osadu do 10 kg/m^3 . Jednak większość oczyszczalni pracuje w zakresie stężeń od 4 do 8 kg/m^3 ze względu na wzrost kosztów napowietrzaniu przy wyższym stężeniu osadu.

Inna metoda (opatentowana przez polską firmę), która została zastosowana już w ponad 40 obiektach polega na próżniowym odgazowaniu osadu. Metodę odgazowania osadu zastosowano m.in. w Gorzowie Wielkopolskim (2007), Lublińcu (2004), Pekin – Chiny (2008), Cavan – Irlandia (2016).

Gazy niezmiennie towarzyszą procesom oczyszczania ścieków. Część z nich stanowią produkty uboczne przemian biochemicznych zachodzących w procesach rozkładu zanieczyszczeń organicznych i azotu azotanowego (np. CO_2 , N_2), inne (np. O_2) sami wprowadzamy bo potrzebują go m.in. nitryfikacyjne czy akumulujące fosforany.

Im większy ładunek azotanów chcemy usunąć ze ścieków i im intensywniej zachodzi proces denitryfikacji tym większa ilość azotu gazowego powstaje w strefie niedotlenionej. W strefie napowietrzanej powietrze (20% O_2 i 80% N_2) jest rozpuszczane w środowisku wodnym przy czym tlen jest zużywany przez mikroorganizmy (wg potrzeb), zaś obojętny azot gazowy rozpuszcza się do poziomu nasycenia.

Kłaczki osadu formują się z wbudowanymi pęcherzykami gazu i w rezultacie piana występuje na powierzchni komór osadu, osadników wtórnych. Kłaczki osadu zawierające

pęcherzyki gazu osadzają się powoli lub wcale. Występowanie piany jest intensyfikowane w obecności hydrofobowych bakterii nitkowatych. Jakość odpływu z osadników jest często obniżona na skutek wymywania osadu (ucieczki zawiesiny).

Rozpuszczalność gazu w cieczy "C" maleje gdy maleje częściowe ciśnienie gazu "Pg" ponad powierzchnią cieczy (prawo Henry'ego). Przykładowo dla N₂ przy T=15°C przy ciśnieniu atmosferycznym Pg = 0,8 rozpuszczalność C =16,5 mg/L, zaś przy obniżonym ciśnieniu Pg = 0,04 rozpuszczalność wynosi 1 mg/L. Próżnia (0.05 bar) usuwa gazy w formie pęcherzyków i rozpuszczone ze środowiska wodnego.

Zasada działania odgazowania polega na tym, że mieszanina osadu i oczyszczanych ścieków przepływa z komory osadu do osadników wtórnych przez wieżę próżniową gdzie poddana jest ciśnieniu około 0,05 bar w warunkach przepływu burzliwego. Rozpuszczalność azotu gazowego i innych gazów maleje. Gazy wydostające się z mieszanego roztworu usuwane są przy pomocy pompy próżniowej z naczynia próżniowego.

Gdy mieszanina osadu i oczyszczanych ścieków powraca do normalnego ciśnienia atmosferycznego, koncentracja rozpuszczonego azotu gazowego jest w granicach 50-75% nasycenia. Pęcherzyki gazów zawarte w cieczy i w kłaczkach osadu powiększają swoją objętość 20 krotnie i są usunięte. Klaczki osadu formują się na nowo bez pęcherzyków gazu.

Korzyści z odgazowania osadu

- poprawa osadzania się osadu w osadnikach wtórnych
- kłaczkki bez pęcherzyków gazu osadzają się dobrze nawet jeśli zawierają znaczne ilości organizmów nitkowatych
- bardzo mało lub brak piany na powierzchni osadników wtórnych
- szczątkowa denitryfikacja w osadnikach wtórnych zachodzi w środowisku poniżej nasycenia rozpuszczonym azotem gazowym: nie tworzą się pęcherzyki N₂ i osad nie wypływa
- zagęszczanie osadu w osadnikach możliwe jest przez dłuższy czas i osadniki można eksploatować przy bardzo głębokich warstwach osadu.

Korzyści eksploatacyjne z odgazowania osadu

- średnie stężenie masy biologicznej 6-8 kg/m³, najwyższe zanotowane – 12 kg/m³
- wzrost obciążenia powierzchni osadnika sucha masa (bez uwzględnienia osadu powrotnego) do 90-110 kg/m²d, najwyższe zanotowane - 135 kg/m²d
- osadniki mogą pracować przy bardzo głębokiej warstwie osadu
- stężenie osadu recyrkulowanego i nadmiernego w zakresie 1.2 – 2% sm
- stabilna eksploatacja oczyszczalni w ciągu całego roku i odporność na wysokie przeciążenia
- pozwala na wysoką wydajność oczyszczalni przy niskich temperaturach
- eliminuje pęcznienie osadu w osadnikach wtórnych nawet przy wysokiej koncentracji organizmów nitkowatych.

Procesy usuwania związków biogenych przebiegają przy wysokim stężeniu masy biologicznej, co pozwala na zmniejszenie kubatur komór osadu i zmniejszenie wielkości osadników wtórnych.

Całkowite **zatrzymanie biomasy osadu czynnego w układzie**, niezależnie od jej stanu (np. osad spuchnięty lub flotujący) zapewniają bioreaktory membranowe (MBR). Systemy te zamiast sedymentacji wykorzystują mikro- albo ultrafiltrację poprzez membrany filtracyjne zanurzone bezpośrednio w reaktorach biologicznych. Ścieki po MBR charakteryzują się bardzo niską zawartością substancji stałych, a układy zwykle mogą pracować przy stężeniach osadu w zakresie od 7 do 12 kg/m^3 (od 8 do 10 kg/m^3 są typowe).

Pomimo znacznego obniżenia nakładów inwestycyjnych i kosztów eksploatacyjnych systemów MBR w ostatniej dekadzie (niższy koszt produkcji membrany i ulepszone procedury jej czyszczenia) nadal pozostają jednym z najdroższych rozwiązań na rynku - wymagana jest wymiana membran co 7-8 lat. MBR są zwykle używane w instalacjach, które oczyszczają stosunkowo stężone ścieki i gdzie nierównomierność przepływu jest niska. Temperatura ścieków (wpływa na ich lepkość) i maksymalne przepływy są najważniejszymi czynnikami, które napędzają koszty systemu MBR.

Zaletami procesów MBR w porównaniu do konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków są:

- całkowita separacja ciał stałych poprzez ultrafiltrację
- możliwość ponownego wykorzystania ścieków oczyszczonych (woda technologiczna)
- wysokie stężenie osadu czynnego (do 12 kg/m^3)
- małe rozmiary modułów
- brak problemów z osadem spęczniałym
- możliwość budowy modułowej
- rozbudowa poprzez zwiększenie ilości modułów

Rozwiązaniem kompaktowym są również systemy z biomasą zawieszoną, jak złożo ruchome (MBBR - Moving Bed Bio Reactor) lub zintegrowana biomasa błony biologicznej z osadem czynnym (IFAS - Integrated Fixed film Activated Sludge) reaktorów. Obydwa systemy wykorzystują ruchome nośniki z tworzywa sztucznego (gąbki, kształtki o dużej porowatości i powierzchni właściwej) jako podstawy dla wzrostu na nich biofilmu (błony biologicznej). Różnica między MBBR i IFAS jest taka, że w tym ostatnim zastosowana jest recyrkulacja osadu z osadnika wtórnego, podobnie jak w konwencjonalnej oczyszczalni ścieków z osadem czynnym. W systemach IFAS bakterie mogą rosnąć zarówno w kłaczkach jak i na nośniku.

Obydwa systemy charakteryzują się zwiększonym stężeniem biomasy w reaktorach zatem ich pojemność może być zmniejszona. Główną zaletą systemów z biofilmem jest obok zmniejszonej objętości reaktorów odporność na zmienność temperatury i obciążenia, ale kosztem zwiększonych wymogów w zakresie napowietrzania.

Biologiczne filtry napowietrzane (BAF - Biological aerated filters) to kolejny system wykorzystujący biomasę zawieszoną. Wypełnienie w BAF jest mniejszych rozmiarów niż w systemach MBBR czy IFAS i kuliste, co zapewnia lepsze zagęszczenie, jak również stwarza warunki do filtracji. Niektóre instalacje BAF są skonfigurowane jako systemy

z dolnym dopływem lub jako wypełnienie osiadłe (np. spieczona ziarna gliny) lub pływające (flotujące) wypełnienie (np. kuleczki polistyrenowe). Systemy BAF z biomasą zawieszoną również wymagają wyższego stężenia tlenu rozpuszczonego w celu zapewnienia transferu tlenu do biofilmu. Zaletą BAF w odniesieniu do MBBR lub IFAS jest to, że nie wymaga wtórnej sedymentacji, ale z kolei wymagane jest intensywne płukanie wsteczne. Systemy charakteryzują się lepszą tolerancją niskich temperatur w porównaniu do innych systemów z biomasą osiadłą. Układy BAF zazwyczaj wykorzystują sekwencję procesów nityfikacja - denityfikacja z dodatkiem metanolu i chemicznym strącaniem fosforu.

Możliwość pracy z wyższym stężeniem osadu i mniejsze, wymagane do prowadzenia procesów oczyszczania ścieków kubatury oferują również systemy **wykorzystujące tlenowy osad granulowany**. Są to układy cykliczne bez osadnika (pracują jak SBR). Podobnie jak w systemach opartych na błonie biologicznej (biofilmie) również systemy z osadem granulowanym są mniej wrażliwe na niskie temperatury i zmienności obciążenia.

Tlenowy osad granulowany tworzą agregaty pochodzenia mikrobiologicznego (głównie tlenowe i fakultatywne bakterie – tworzą zbite i gęste cząsteczki o dużym ciężarze właściwym), które nie koagulują w wyniku zmniejszenia siły hydrodynamicznej ścinania oraz **sedymentują znacznie szybciej niż kłaczkosady**. Rozmiar granul waha się w przedziale od 0,2 do 16,0 mm (przy większych granulach utrudnione jest przenikanie substratu do ich wnętrza). Większe średnice granul uzyskuje się w warunkach wysokich obciążeń biomasy ładunkiem zanieczyszczeń, natomiast mniejsze granul powstają w reaktorach o długich okresach głodu. Na powierzchni granul znajdują się pory i kanały umożliwiające transport substratów oraz metabolitów między ściekami, a wnętrzem granul.

Technologia oczyszczania ścieków z wykorzystaniem granulowanego tlenowego osadu została opracowana w 1995 r. przez Marka van Loosdrehta z Uniwersytetu Technicznego w Delft, a następnie opatentowana przez holenderską firmę. Technologię w pełnej skali zastosowano m.in. oczyszczalni ścieków komunalnych w Epe - Holandia (2011), w Garmerwolde (2013), w Rykach - Polska (2015).

Największym wyzwaniem jest dobór parametrów eksploatacyjnych reaktora zapewniających efektywną granulację biomasy. Na proces tlenowej granulacji wpływają następujące parametry: ziarno osadu, skład ścieków, konstrukcja reaktora, jak również odpowiednia jego eksploatacja m.in. cykliczne zasilanie ściekami, głodzenie granul osadu, czas sedymentacji, zapewnienie burzliwego przepływu cieczy w reaktorze oraz utrzymanie wysokiego obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń organicznych. Czas tworzenia granul zajmuje zwykle kilka tygodni.

Granulacja umożliwia utrzymanie 2-3-krotnie wyższego stężenia biomasy w porównaniu do konwencjonalnych systemów z osadem czynnym, co skutkuje wyższą efektywnością przemian biologicznych oraz obniżeniem kosztów eksploatacyjnych przez zmniejszeniem wymiarów reaktorów. Bardzo dobre właściwości sedymentacyjne granul tlenowych skracają czas oddzielania ścieków oczyszczonych od biomasy. Struktura granul zapewnia symultaniczne usuwanie biogenów i pełne biologiczne oczyszczenie ścieków w pojedynczym reaktorze, co w większości instalacji opartych o osad czynny jest realizowane w trzech komorach o odmiennych warunkach tlenowych. Zastosowanie granul tlenowych pozwala

efektywnie usunąć azot amonowy z silnie stężonych ścieków o niekorzystnym stosunku związków węglowych do azotowych. Mikroorganizmy w granulach wykazują niższy przyrost, co zmniejsza ilość powstających osadów biologicznych i redukuje koszty ich zagospodarowania. Długi wiek osadu mikroorganizmów w granulach sprzyja rozwojowi bakterii nitryfikacyjnych i Anammox. Ze względu na unikalną strukturę granule mają wysoką tolerancję na szokowe ładunki zanieczyszczeń; jak dotąd nie obserwowano puchnięcia osadu w reaktorach z biomasą granulowaną.

Obok powszechnych biologicznych procesów usuwania azotu ze ścieków należy również wspomnieć o procesach fizykochemicznych, które można podzielić na dwie grupy:

- stosowane do usuwania rozpuszczonych związków azotu, takich jak amoniak, azotany i rozpuszczony azot organiczny,
- przeznaczone do usuwania azotu ogólnego koloidalnego i cząsteczkowego (wbudowanego w biomasę komórkową).

Zastosowanie metod fizykochemicznych do usuwania rozpuszczonych form azotu ze ścieków jest póki co mało rozpowszechnione z uwagi na wysokie nakłady inwestycyjne i koszty eksploatacyjne takich rozwiązań. Kolumny jonowymienne oraz odpędzanie amoniaku przy wysokim pH, nie są praktykowane w oczyszczaniach ścieków komunalnych.

Wiemy nie od dziś, że sukces biologicznego usuwania związków biogenych ze ścieków zależy od dostępności łatwo rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych. Problemy w funkcjonowaniu układów biologicznych z **usuwaniem fosforu** może stwarzać współzawodnictwo mikroorganizmów akumulujących polifosforany z inną grupą organizmów – znaną jako akumulujące glikogen (glycogen-accumulating organisms – GAO) w warunkach tlenowych. Podobnie jak bakterie akumulujące fosforany (PAO) bakterie GAO mogą namnażać się w zmiennych warunkach beztlenowo-tlenowych, ale nie są zdolne do gromadzenia fosforanów. Przy braku tlenu GAO zużywają glikogen, a także wykorzystują LKT, podobnie jak PAO, do syntezy PHA. W warunkach tlenowych utlenianie PHA umożliwia im wzrost biomasy i syntezę glikogenu, który stanowi podstawowe źródło energii. GAO są niepożądane w układach osadu czynnego z usuwaniem fosforu, ponieważ wykorzystują LKT, konkurując o nie z PAO. Dlatego poza obecnością tlenu i azotanów w komorze beztlenowej (co uaktywnia inne niż PAO heterotrofy do poboru LKT) również obecność bakterii GAO jest niewskazana. Mnogość czynników które przeszkadzają w poborze LKT przez PAO (jak również ograniczona ilość dostępnych lotnych kwasów tłuszczowych, w szczególności w zimie) sprawia iż oczyszczalnie w usuwaniu fosforu muszą się wspomagać procesami fizykochemicznymi.

Możliwość wytrącania fosforanów w postaci fosforanów wapnia w warunkach podwyższonego pH jest ogólnie znana i stosowana do oczyszczania ścieków przemysłowych. W oczyszczalniach ścieków komunalnych do wspomagania biologicznego usuwania fosforu ze ścieków najczęściej wykorzystujemy związki żelaza lub glinu. Zasadniczy wpływ na efektywność usuwania fosforu ma pH ścieków oraz dawka reagenta. Optymalny odczyn

ścieków dla procesu koagulacji zależy od rodzaju stosowanego koagulantu, zaś dawka zależy od ilości fosforanów, które mają być strącone.

Wśród zalet strącania solami metali należy wymienić:

- metoda prosta i łatwa w eksploatacji
- metoda niezawodna
- poprawienie właściwości sedymentacyjnych osadu
- stężenie fosforu w oczyszczonych ściekach oraz jego wymagany poziom zależy od wielkości dawki reagentów,
- niskie koszty inwestycyjne instalacji magazynująco-dozującej
- możliwość zmniejszenia kosztów reagentów poprzez wykorzystanie odpadów potrawiennych w postaci chlorku i siarczanu żelazawego.

Do wad metody chemicznej bazującej na strącaniu solami metali należą:

- zwiększenie zasolenia oczyszczonych ścieków
- korozja
- większa ilość powstających osadów niż w metodach biologicznych.

Fosforany żelaza i glinu nie posiadają znaczenia nawozowego, ze względu na to, że są trudno przyswajalne przez rośliny.

Obok wapna związków żelaza i glinu również związki magnezu mogą być zastosowane do strącania fosforu, przy okazji redukując zawartość jonów amonowych. Powszechnie znany na oczyszczalniach jest problem struwitu (fosforan magnezowo-amonowy - MAP) w obiektach z fermentacją mezofilową osadu. Fosfor (Poli-P) uwięziony w komórkach bakteryjnych hydrolizuje (w 90%+) do ortofosforanów PO_4^{3-} i potrzebuje na to ok. 1,5 doby w temperaturze 37°C (przy $t=60^\circ\text{C}$ w czasie 7 godzin). Podczas fermentacji do roztworu zostaje uwolniony jon magnezu Mg^{2+} (częściowo z hydrolizy Poli-P, częściowo z rozkładu materii organicznej), wzrasta stężenie jonu amonowego NH_4^+ i wodorowęglowego HCO_3^- (pH) i samorzutnie zachodzi strącanie według reakcji:



Optymalne pH wymagane do prowadzenia procesu mieści się w szerokich granicach od 7,0 do 11,0. Przy pH 7,0 struwit tworzy się jednak poniżej granicy detekcji, natomiast przy pH 7,5 kryształy tego związku mają bardzo małe rozmiary. Podwyższając pH do 8,5 uzyskuje się stopień usunięcia magnezu 92% a fosforu 85%. W przypadku formowania się struwitu bardzo ważny jest czas prowadzenia procesu. Fosforan amonowo-magnezowy, uważany jest za cenny wolnodziałający kompleksowy nawóz.

Technologia krystalizacji fosforanów znana jest od lat siedemdziesiątych i choć wywodzi się z technologii uzdatniania wody to obecnie jest coraz częściej stosowana w oczyszczalniach ścieków przemysłowych i komunalnych (w Holandii, we Włoszech, Japonii, Australii) w różnych układach jak krystalizacja w złożu fluidalnym z dozowaniem kwasu siarkowego, wapna i sody kaustycznej (fosforan wapnia); krystalizacja fosforanu amonowo – magnezowego (proces prowadzony w zasilanym powietrzem reaktorze

fluidalnym do którego dodawane są jony Mg^{2+} w postaci np. chlorku magnezu oraz NaOH dla utrzymania pH 8,5 – 9 lub dozowana jest zawiesina $Mg(OH)_2$; krystalizacja w złożu stałym.

W oczyszczaniu ścieków można usunąć do 95% fosforu ze ścieków komunalnych, wprowadzając go do osadów komunalnych, które po przeróbce mogą być wykorzystane jako nawóz. Pomimo, że ziemskie zasoby rudy fosforytowej są znaczne, to o ich użyteczności decyduje przede wszystkim koszt wydobycia i przetwarzania. Coraz popularniejsze stają się technologie odzysku fosforu z odcieków, osadów ściekowych i z popiołu po ich spalaniu.

Odzysk fosforu z odcieków może stanowić do 40% fosforu dopływającego, zaś z osadów lub popiołów można odzyskać do 90% fosforu.

Technologie odzysku związków biogenych azotu i fosforu z odcieków, osadów i popiołów można podzielić na sześć grup:

- odzysk N lub P z osadów wytworzonych w procesach biologicznych, w tym odzysk z odcieków, filtratów po fermentacji
- odzysk N lub P z osadu chemicznego
- odzysk P z popiołu
- odzysk N i P ze ścieków
- odzysk N przez odpędzenie amoniaku lub wymianę jonową
- odzysk N z uryny.

Popiół ze spalania osadów ściekowych może stanowić alternatywne źródło fosforu, z uwagi iż w popiołach uzyskanych ze spalania osadów ściekowych zawartość fosforu stanowi 3,5 – 6,5% suchej masy. Obecny w popiołach fosfor można odzyskać do 90% stosując proces ługowania kwasami mineralnymi, np. azotowym lub fosforowym. Czynnikiem decydującym o wydajności jest temperatura spopielania (prażenia) popiołu.

Literatura:

- [1] Materiały szkoleniowe LEMTECH Konsulting sp. z o.o.
- [2] Wpływ temperatury spopielania na odzysk związków fosforu z osadów ściekowych. Zbigniew Wzorek, Katarzyna Gorazda – Przemysł Chemiczny 85/8-9 (2006).
- [3] Options for Improved Nutrient Removal and Recovery from Municipal Wastewater in the Canadian Context. Jan Oleszkiewicz i in. - Canadian Municipal Water Consortium Canadian Water Network (marzec 2015).
- [4] Tlenowy osad granulowany – charakterystyka czynników wpływających na proces granulacji w sekwencyjnych reaktorach porcjowych. Joanna Czarnota, Janusz A. Tomaszek, Małgorzata Miąsik, Monika Zdeb - Journal of civil engineering, environment and architecture (JCEEA) t. XXX, z. 60 (3/13), lipiec-wrzesień 2013.
- [5] Zastosowanie oraz perspektywy rozwoju technologii granulacji tlenowej w oczyszczaniu ścieków. Agnieszka Cydzik - Kwiatkowska. Inżynieria Ekologiczna vol. 38, 2014.

- [6] Badania składu jakościowego bakterii występujących w osadzie czynnym akumulującym polifosforany. Ewa Zborowska, Adam Muszyński, Maria Łebkowska, Jolanta Podedworna, Monika Żubrowska-Sudoł – *Ochrona środowiska*, vol. 32, nr 2 (2010).
- [7] Technologie usuwania i odzyskiwania fosforanów ze ścieków. Barbara Grzmil, Jarosław Wronkowski – *Przemysł Chemiczny* 8/6(2004).