

## **USUWANIE AZOTU Z WÓD AMONIAKALNYCH CUKROWNI NA ZŁOŻACH BIOLOGICZNYCH**

**Bożenna Poleć, Wanda Wołyńska**  
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego  
Oddział Cukrownictwa  
Zakład Analityki Cukrowniczej i Technologii Cukru  
05-080 Leszno, ul. Inżynierska 4  
b.polec@inspcukr.pl

### **Streszczenie**

Celem pracy było opracowanie koncepcji uzdatniania wód amoniakalnych do dalszego wykorzystania w cukrowniach jako wody świeżej lub bezpiecznego dla środowiska naturalnego ich zrzutu do odbiornika wód powierzchniowych.

Badania oczyszczania wód amoniakalnych z zastosowaniem złoża zraszanego z wypełnieniem żużlowym przeprowadzono w skali mikrotechnicznej.

Określono warunki efektywnego oczyszczania wód amoniakalnych na złożu i ustalono parametry technologiczne niezbędne do efektywnego oczyszczania wód, gwarantujące uzyskanie wartości obowiązujących przy ich zrzucie do wód powierzchniowych.

Na podstawie uzyskanych wyników badań opracowano koncepcję oczyszczania wód amoniakalnych na złożu biologicznym zraszanym i wytyczne do zaprojektowania urządzenia w skali półtechnicznej.

**Słowa kluczowe:** wody amoniakalne, usuwania azotu, złoża biologiczne, nityfikacja, denityfikacja.

### **METHOD OF NITROGEN REMOVAL FROM AMMONIA WATER USING BIOLOGICAL BEDS FOR SUGAR FACTORIES.**

#### **Summary**

The objective of this research was development of an ammonia water treatment concept in order to further use treated water in sugar factories as either fresh water, or environment-friendly water to be dumped to a surface water reservoir.

Micro-scale technology tests of ammonia water treatment were made with application of a sprayed slag bed.

Requirements and technological parameters for an effective ammonia water treatment were determined, which guarantee reaching parameters required to dump into surface waters.:

Based on research results, an ammonia water treatment concept using a sprayed biological bed was developed and directives for a small technical scale device design were worked out.

**Key words:** ammonia waters, nitrogen removal, biological bed, nitrification, denitrification.

## **WPROWADZENIE**

Problem wód amoniakalnych, stanowiących skropliny oparów z aparatów wyparnych nasilił się w cukrowniach w ostatnich latach w związku z wprowadzeniem pras wysokiego wyżęcia i powszechnym produkowaniem wysłodków o wyższej zawartości suchej substancji niż wcześniej wytwarzane wysłodki plantatorskie. Skropliny mogą być używane po schłodzeniu we wszystkich procesach, w których wymagana jest woda świeża, a wysoka zawartość azotu, w formie amoniaku nie stanowi problemu.

Racjonalnym sposobem zagospodarowania części wód amoniakalnych jest wykorzystywanie ich do odświeżania i uzupełniania obiegów technologicznych. Pozostaje zawsze część niewykorzystanych skroplin, a zwykle jest to 30 do 40% ogólnej ich ilości. Należy je gromadzić w oddzielnym zbiorniku. Schłodzone i uzdatnione skropliny mogą być wykorzystywane do różnych celów zamiast wody świeżej.

Niestety w polskich cukrowniach nadmiar skroplin odprowadzany jest zwykle w całości do obiegu barometrycznego i spławiakowego, a następnie do ścieków ogólnych cukrowni.

Jakość wód amoniakalnych, zwłaszcza bardzo wysokie stężenie amoniaku, uniemożliwia ich szersze wykorzystanie. Z tych samych powodów wody te nie mogą być odprowadzane do odbiorników wód powierzchniowych bez ponoszenia kar.

Uzasadnionym zarówno technologicznie, jak i ekonomicznie sposobem uzdatnienia nadmiernych ilości wód amoniakalnych jest ich oczyszczenie, zmagazynowanie i wykorzystanie zamiast wody świeżej w cukrowni (ograniczając jej pobór i koszty wynikające z tego tytułu.), a w razie konieczności zrzut do odbiornika wód powierzchniowych (bez ryzyka ponoszenia kar środowiskowych).

Uzdatnianie wód amoniakalnych cukrowni, a zwłaszcza usuwanie z nich azotu nie jest łatwym zagadnieniem. Przegląd piśmiennictwa wskazuje na brak publikacji dotyczących usuwania amoniaku z wód przemysłowych o wysokim stężeniu amoniaku, które mogłyby być zastosowane w cukrowniach.

Liczne są natomiast publikacje dotyczące usuwania amoniaku z wody przeznaczonej do picia [Nawrocki 2000]. Stosuje się w tym celu różne skomplikowane metody, związane

z ponoszeniem wysokich kosztów. Nadmiar amoniaku jest najczęściej usuwany z wody na specjalnych selektywnych sorbentach jonowymiennych. Zastosowanie jonitów do usuwania amoniaku z wód amoniakalnych cukrowni byłoby procesem zbyt drogim i uciążliwym dla środowiska, ze względu na konieczność utylizacji solanki z regeneracji jonitów.

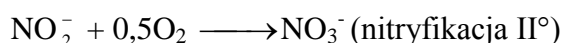
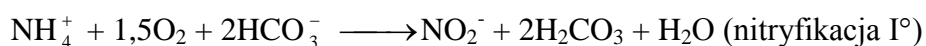
Są również publikacje dotyczące usuwania związków azotu, w tym amoniaku z wody infiltracyjnej [Anielak, Majewski 2009], z różnego rodzaju wód odpadowych [Janosz-Rajczyk 2004), ze ścieków metodą tlenowej deamonifikacji [Hippen., Helmer. Kunst. i in. 1998] i ze ścieków sanitarno-bytowych [Dymaczewski, Oleszkiewicz, Lozański 1997; Łomotowski, Szpindor 2002].

Wszystkie te informacje literaturowe nie dają podstaw do zastosowania opisywanych metod do uzdatniania wód amoniakalnych w cukrowniach, bez przeprowadzenia szczegółowych badań. Wskazują jednocześnie, że do rozpatrzenia pozostają sposoby usuwania amoniaku metodami biologicznymi, w tym z wykorzystaniem biologicznej nityfikacji i denityfikacji z zastosowaniem złóż biologicznych lub metody osadu czynnego.

Pracownicy Oddziału Cukrownictwa mają doświadczenie zarówno z zastosowaniem metody osadu czynnego, jak i złóż biologicznych do oczyszczania ścieków ogólnych cukrowni i wykorzystali je w badaniach uzdatniania wód amoniakalnych na złożach biologicznych. [Połec 2007; Mizerska, Połec 2001; Mizerska, Połec 2002; Mizerska 2004].

Zarówno na złożach biologicznych, jak i w komorach osadu czynnego, należy stworzyć odpowiednie warunki do prawidłowego przebiegu zarówno procesów nityfikacji jak i denityfikacji zanieczyszczeń. Mechanizm procesów nityfikacji i denityfikacji zanieczyszczeń jest dobrze znany [Bever i in. 1997; Magrel 2000, Połec 200)].

Azot amonowy musi zostać przekształcony w azotany; przy czym produktem pośrednim są azoty. Dwustopniowe utlenianie azotu amonowego ( $\text{NH}_4^+$ ) do azotanów ( $\text{NO}_3^-$ ) (nityfikacja) przebiega zgodnie z reakcjami:

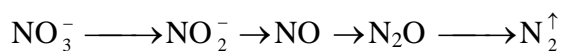


Azotany są dobrze rozpuszczalne i w związku z tym pozostaną w uzdatnianej wodzie. Ogólna ilość azotu w procesie nityfikacji (ale bez denityfikacji) prawie nie ulega obniżeniu. Następuje jedynie zmiana formy związków azotowych i stopnia utleniania azotu.

Dopiero połączenie procesów nityfikacji i denityfikacji daje odpowiedni efekt usuwania azotu z wód. Powstające w procesie nityfikacji azotany są redukowane do azotu cząsteczkowego, który w formie gazowej ulatnia się do atmosfery. Tylko denityfikacja jest

procesem, w wyniku którego azot zawarty w wodach jest usuwany z układu oczyszczania w dużej ilości.

Proces denitryfikacji określa reakcja:



Zapewnienie warunków do prawidłowego przebiegu procesu nitryfikacji (utleniania azotu amonowego do azotanów) jest niezbędne do właściwego przebiegu procesu usuwania azotu w procesie denitryfikacji. Dzieje się tak, dlatego że końcowe produkty nitryfikacji (azotany) stanowią substrat dla bakterii denitryfikacyjnych. Ich brak uniemożliwia rozwój bakterii denitryfikacyjnych. Zaś brak warunków do prawidłowego przebiegu procesu denitryfikacji (redukcji azotanów do azotu gazowego) uniemożliwia przebieg procesu uwalniania azotu gazowego ze ścieków).

Podsumowując należy podkreślić, że zachowane być muszą odpowiednie warunki do przebiegu obydwu procesów usuwania związków azotowych (nitryfikacji i denitryfikacji), niezależnie od tego, jaką metodę biologiczną zastosuje się do usuwania azotu.

Prawidłowy przebieg procesu nitryfikacji wymaga zapewnienia przede wszystkim stałej ilości tlenu. Nitryfikacja jest procesem bardzo „tlenochłonnym”, stąd by przebiegała prawidłowo, trzeba zawsze kontrolować natlenienie wody i nie dopuszczać do sytuacji, w której zawartość jest niska (poniżej 1,5 - 2,0 mg /dm<sup>3</sup> w wodzie uzdatnianej). Bakterie nitryfikacyjne są bezwzględny tlenowcami. Do utlenienia 1 g amoniaku zużywają 4,57 g O<sub>2</sub>. Nitryfikacja całkowicie ustaje przy stężeniu tlenu rozpuszczonego wynoszącym mniej niż 0,5 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

Prawidłowa realizacja procesu denitryfikacji wymaga zapewnienia zwłaszcza warunków niedotlenienia (anoksydacyjnych). Stężenie wolnego tlenu nie powinno przekraczać poziomu 0,5 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. W przypadku obecności tlenu rozpuszczonego w ilości ponad 0,5 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, jest on konkurencyjny dla tlenu w azotanach i szybkość denitryfikacji ulega obniżeniu.

Są to jak widać sprzeczne wymagania. W praktyce w przypadku usuwania azotu metodą osadu czynnego proces musi być prowadzony w wydzielonych komorach. W przypadku złóż filtracyjnych strefy natlenione i niedotlenione wytwarzają się samoistnie w różnych miejscach wypełnienia złoża. Jest to jedna z zalet biologicznego złoża filtracyjnego.

Cechą metody biologicznych złóż stałych jest przepływ w kierunku pionowym od głowicy w kierunku dna, poprzez warstwę nośnika. Wzdłuż drogi przepływu tworzy się mieszana biocenoza (nitryfikująca i denitryfikująca) o dużych zdolnościach oczyszczających. Organizmy osadzają się na powierzchniach nośnika złoża w postaci błony biologicznej

(biofilmu). Związki organiczne dostają się przez dyfuzję do błony biologicznej, gdzie zostają zatrzymane, a następnie mineralizowane w procesie biochemicznego rozkładu. Warunki tlenowe w złożu zapewnia naturalny ciąg powietrza poprzez struktury wypełniania.

Celem pracy było opracowanie koncepcji uzdatniania wód amoniakalnych na złożach biologicznych w stopniu gwarantującym ich przydatność do dalszego wykorzystania w cukrowniach jako wody świeżej i dającym możliwość ich zrzutu do odbiornika wód powierzchniowych w sposób bezpieczny dla środowiska naturalnego.

### **MATERIAŁ I METODY BADAŃ**

Materiał do badań stanowiły pochodzące z cukrowni wody amoniakalne, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Jakość wód amoniakalnych poddawanych oczyszczaniu na złożach biologicznych zraszanych

*Quality of ammonia waters treated with application of sprayed biological beds.*

<b>Badane parametry</b>	<b>Jednostki</b>	<b>Wartości parametrów</b>
Odczyn	pH	8,08.-9,18
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	1014 - 1159
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	563 - 648
Azot Kjeldahla	mg N/dm <sup>3</sup>	75,5 - 80,5
Azot amonowy	mg N-NH <sub>4</sub> / dm <sup>3</sup>	70,7 - 77,7
Azot azotanowy	mg N-NO <sub>3</sub> / dm <sup>3</sup>	1,22 - 2,91
Azot azotynowy	mg N-NO <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup>	0,078 - 0,090
Azot „organiczny”	mg N-N org/ dm <sup>3</sup>	4,8 - 5,8
Azot ogólny	mg N/dm <sup>3</sup>	76,8 - 83,5
Fosfor ogólny	mg P/dm <sup>3</sup>	0,1-2,8

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 1 zawartość azotu ogólnego sięgała do ok. 80 mg N/dm<sup>3</sup>. Spośród substancji azotowych w największej ilości występuje azot amonowy, powstający podczas hydrolizy glutaminy w czasie zagęszczania soku. Stanowił on ponad 90% azotu całkowitego.

Badania prowadzono w oparciu o następujące procedury badawcze:

- odczyn wg procedury badawczej własnej PB-PWGiOŚ-02 (2011),
- $\text{ChZT}_{\text{cr}}$  wg PN-ISO 6060 (2006),
- $\text{BZT}_5$  wg PN-EN 1899-1 (2002),
- tlen rozpuszczony wg PN-EN 25813 (1997),
- fosfor ogólny wg procedury badawczej HACH 8190 (2008),
- azot Kjeldahla wg PN-EN 25663 (2001),
- azot azotanowy wg procedury badawczej HACH 8039 (2008),
- azot azotynowy wg procedury badawczej HACH 8507 (2008),
- azot amonowy wg PN-ISO 5664 (2002),
- azot zawarty w związkach organicznych (azot „organiczny”) metodą obliczeniową, jako różnica między azotem Kjeldahla i azotem amonowym,
- azot ogólny metodą obliczeniową, jako suma azotu Kjeldahla, azotynowego i azotanowego.

Badania oczyszczania wód amoniakalnych na złożach biologicznych przeprowadzono z zastosowaniem wypełnienia żuźlowego (dostępnego i najprostszego do zastosowania w warunkach cukrowni). Badania prowadzono w modelu złoża dwustopniowego poj.  $2,5 \text{ dm}^3$  każde. Wody były podawane na złożę I<sup>o</sup> w sposób ciągły za pomocą pompki perystaltycznej z wydajnością zapewniającą czas retencji na złożu I<sup>o</sup> 19 h. Wody wstępnie oczyszczone na złożu I<sup>o</sup> odpływały grawitacyjnie na złożę II<sup>o</sup>, na którym czas retencji wynosił również 19 h. Wody oczyszczone na złożu II<sup>o</sup>, w niektórych cyklach badań były recyrkulowane w sposób ciągły za pomocą pompki perystaltycznej na złożę I<sup>o</sup> z różną szybkością (100 do 330% w stosunku do ilości wód poddawanych oczyszczaniu).

Badania na złożach z wypełnieniem żuźlowym obejmowały 5 cykli badań.

- cykl I – czas retencji 19 + 19 h, bez recyrkulacji, bez alkalizacji;
- cykl II - czas retencji 19 + 19 h, recyrkulacja 100%, bez alkalizacji;
- cykl III - czas retencji 19 + 19 h, recyrkulacja 200%, bez alkalizacji;
- cykl IV - czas retencji 19 + 19 h, recyrkulacja 330%, bez alkalizacji;
- cykl V - czas retencji 19 + 19 h, recyrkulacja 330%, z alkalizacją wód dopływających do złoża do pH 9,2;

Każdy cykl badań trwał 2 tygodnie. W tabelach 2 i 3 zestawiono wartości minimalne, maksymalne i średnie z wyników uzyskanych w każdym cyklu badań.

## **WYNIKI I DYSKUSJA**

Jak wynika z tabeli 2 i 3, w trakcie oczyszczania odczyn wód ulegał obniżaniu, zwłaszcza na złożu I°. Obniżanie było tym intensywniejsze im stosowano większą recyrkulację oczyszczonych wód na złożo, konieczną ze względów technologicznych. Przy recyrkulacji 330%, w stosunku do ilości wód dopływających na złożo, obniżenie odczynu było już bardzo niebezpieczne, biorąc pod uwagę optymalne pH dla procesów biologicznych - bliskie obojętnemu. Dlatego też w następnym cyklu badań, nie zmniejszając recyrkulacji wprowadzono alkalizację wód dopływających do pH początkowego 9,2, co zapewniło optymalne pH na obydwu złożach.

**Tabela 2.** Wskaźniki jakości wód amoniakalnych odpływających z I ° złoza biologicznego zraszanego z wypełnieniem żuźlowym  
*Quality indicators for ammonia waters after treatment stage I with application of a slag-filled sprayed biological bed.*

Cykl badań nr	Stopień recyrkulacji %	Wartości parametrów	Odczyn	ChZT	BZT <sub>5</sub>	Azot amonowy	Azot Kjeldahla	Azot azotanowy	Azot azotynowy	Azot „organiczny”	Azot ogólny
			pH	mg O <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup>	mg O <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>
I	0	Min.	7,0	697	350	51,8	58,1	2,77	0,028	1,4	61,5
		Maks.	7,7	821	410	63,0	68,4	5,16	0,440	7,7	74,0
		Śr.	7,3	760	380	57,6	61,8	3,87	0,178	3,9	65,9
II	100	Min.	6,7	300	140	45,1	45,4	3,55	0,048	1,2	51,6
		Maks.	7,2	360	180	47,6	48,7	4,33	0,069	2,6	52,8
		Śr.	6,9	327	160	46,6	47,4	3,94	0,058	1,9	52,3
III	200	Min.	6,4	98	12	35,0	39,2	6,94	0,060	2,8	43,3
		Maks.	6,6	181	23	39,2	42,0	8,12	0,076	4,2	48,0
		Śr.	6,5	139	18	37,1	40,6	7,46	0,068	3,5	46,1
IV	330	Min.	6,3	88	11	31,5	32,9	8,17	0,036	0,7	35,5
		Maks.	6,6	138	14	33,6	35,0	11,16	0,228	2,8	45,5
		Śr.	6,4	113	13	32,5	34,0	9,48	0,116	1,7	41,1
V	330*	Min.	7,2	90	11	21,9	24,8	5,00	0,032	2,1	31,2
		Maks.	7,4	99	12	27,7	30,5	6,22	0,044	2,9	35,5
		Śr.	7,3	95	12	24,4	27,1	5,70	0,038	2,6	33,6

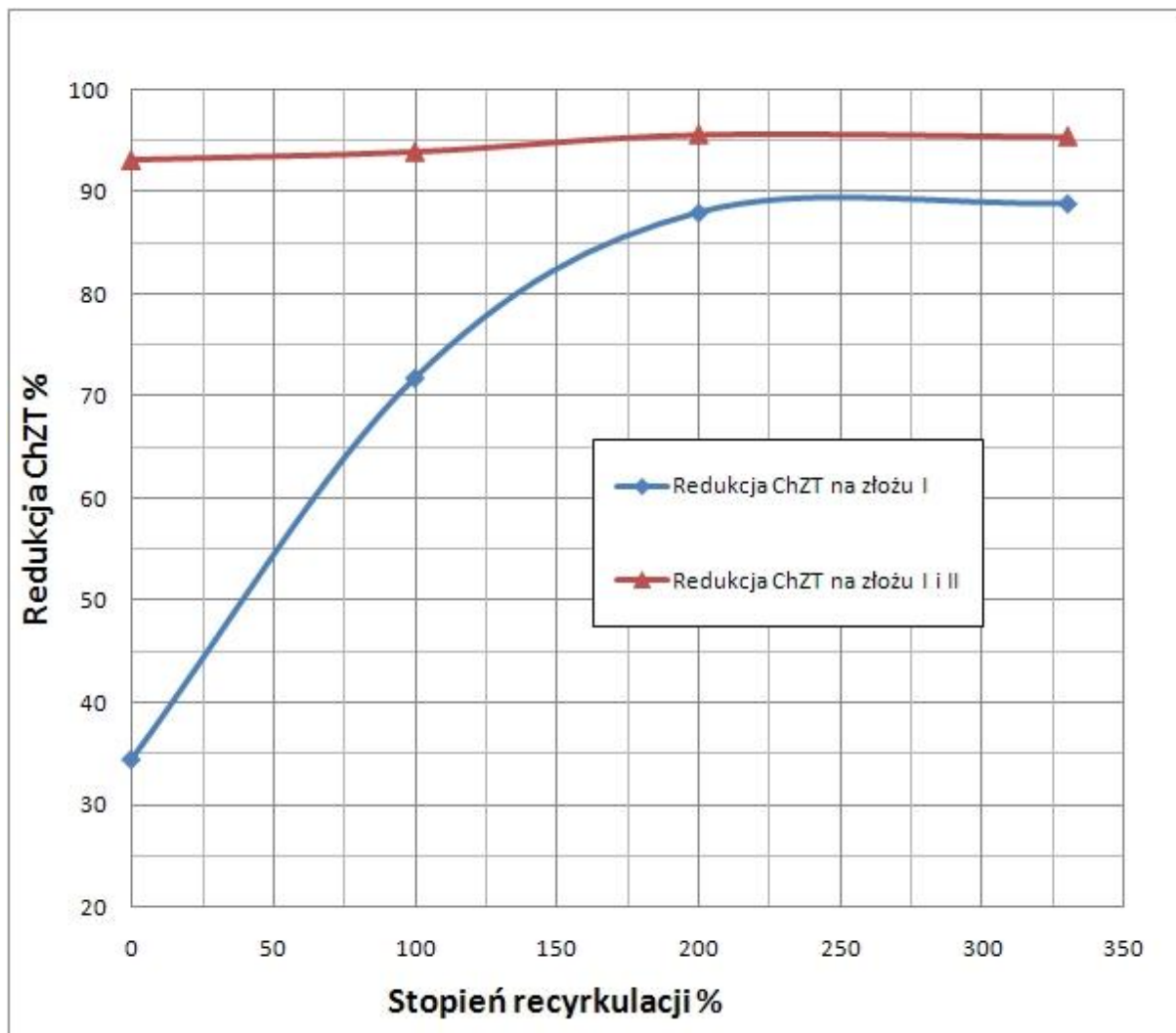
\* Alkaliczacja wód dopływających na złoże do pH 9,18



**Tabela 3.** Wskaźniki jakości wód amoniakalnych odpływających z II<sup>o</sup> złoża biologicznego zraszanego z wypełnieniem żuźlowym  
*Quality indicators for ammonia waters after treatment stage 2 with application of a slag-filled sprayed biological bed.*

Cykl badań nr	Stopień recyrkulacji %	Wartości parametrów	Odczyn	ChZT	BZT <sub>5</sub>	Azot amonowy	Azot Kjeldahla	Azot azotanowy	Azot azotynowy	Azot „organiczny”	Azot ogólny
			pH	mg O <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup>	mg O <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>	mg N/ dm <sup>3</sup>
I	0	Min.	6,9	60	9	27,3	38,7	6,46	0,136	7,0	48,1
		Maks.	7,1	104	15	46,9	53,9	11,86	0,360	13,5	62,6
		Śr.	7,0	80	12	36,0	46,4	8,97	0,211	10,7	55,4
II	100	Min.	7,0	60	8	32,9	36,1	5,1	0,026	1,1	43,1
		Maks.	7,2	80	10	39,6	43,4	10,35	0,103	4,2	48,6
		Śr.	7,1	71	9	35,8	39,0	7,77	0,064	2,9	46,3
III	200	Min.	6,9	49	5	28,0	30,8	11,72	0,080	1,4	43,3
		Maks.	7,0	53	5	30,1	32,5	12,99	0,212	2,8	45,0
		Śr.	6,9	51	5	29,2	31,6	12,36	0,145	2,2	44,1
IV	330	Min.	6,5	39	4	19,6	21,7	13,62	0,124	1,4	37,7
		Maks.	6,9	55	6	25,2	26,6	15,48	0,180	2,5	40,4
		Śr.	6,7	47	5	22,0	23,7	14,37	0,151	1,8	39,0
V	330*	Min.	7,5	32	3	8,1	13,7	11,45	0,132	4,1	27,2
		Maks.	7,6	60	8	12,1	16,7	16,16	0,198	5,5	32,4
		Śr.	7,6	46	6	9,7	15,4	13,71	0,161	4,9	29,5

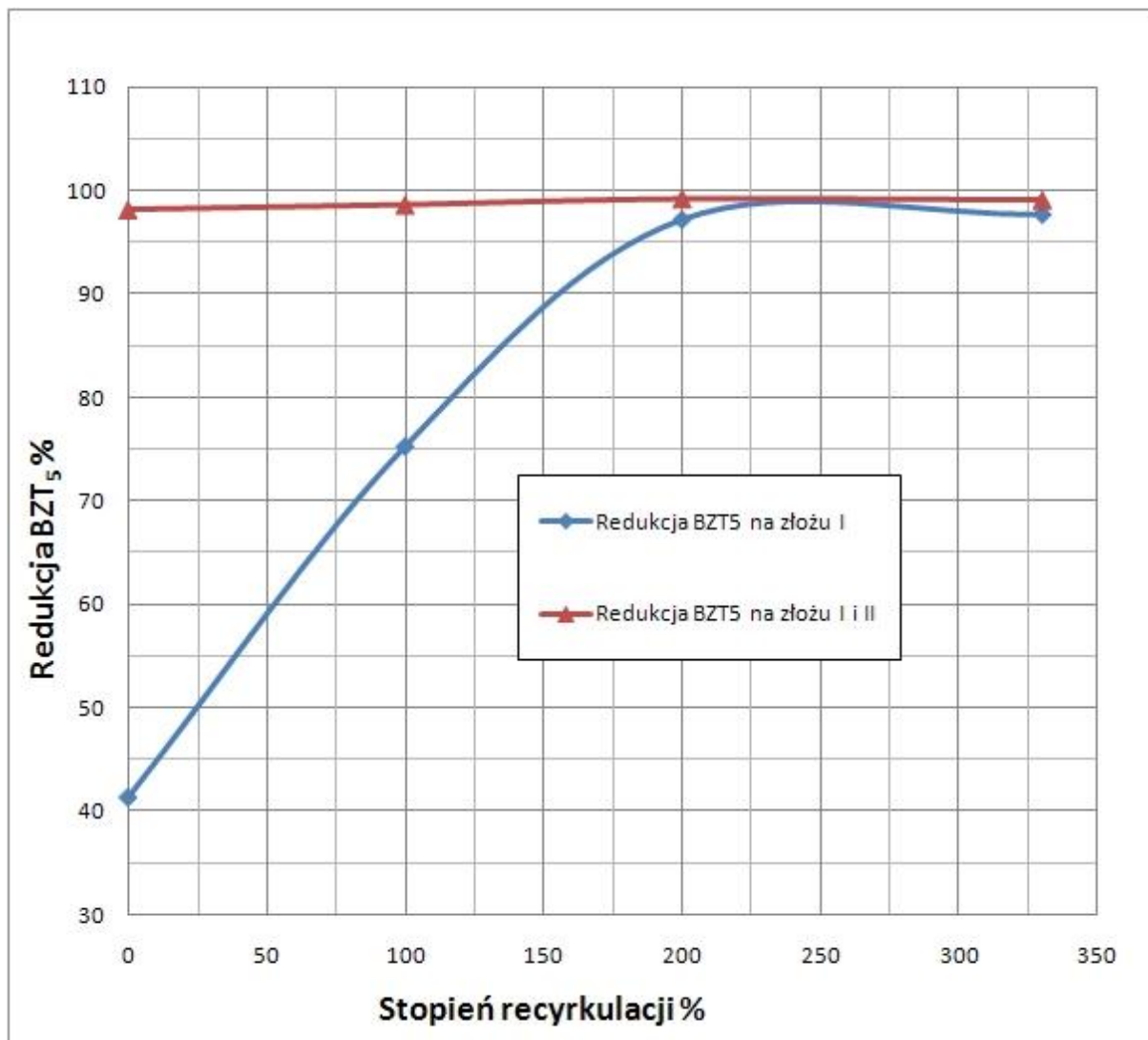
\* Alkalizacja wód dopływających na złożo do pH 9,18



**Rysunek 1.** Redukcja ChZT w procesie oczyszczania wód amoniakalnych na złożu biologicznym zraszanym z wypełnieniem żużlowym  
*Reduction of COD after the ammonia water treatment with a slag-filled sprayed biological bed.*

Na rysunku 1 przedstawiono efekty redukcji ChZT w procesie oczyszczania wód amoniakalnych na złożu biologicznym zraszanym w zależności od stopnia recyrkulacji. Redukcja ChZT zwiększała się w miarę wzrostu recyrkulacji osiągając przy 330% wartość 89% na złożu I<sup>o</sup> po czasie napowietrzania 19 h i 96% po obydwu złożach po czasie napowietrzania 38 h.

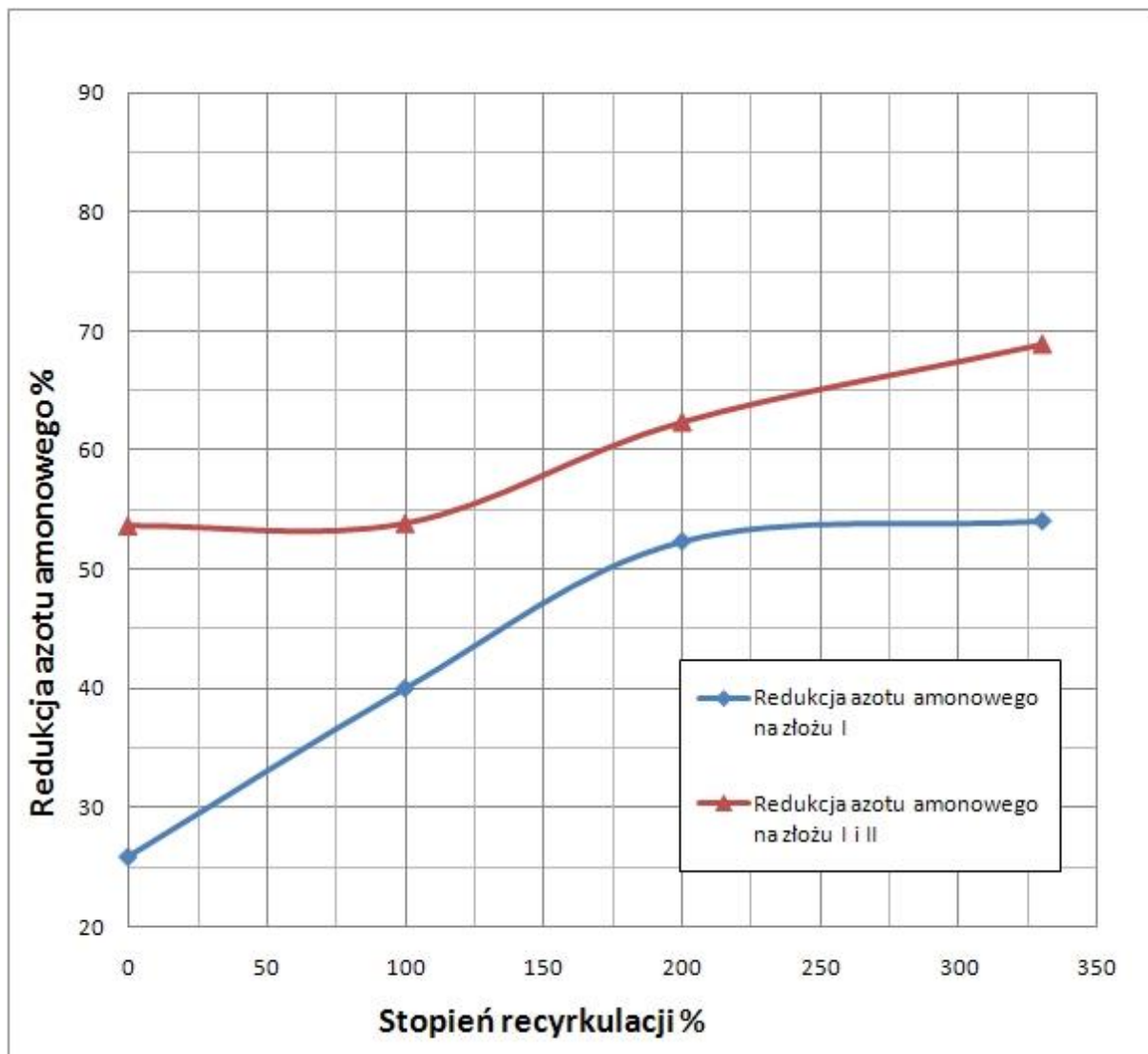
Poziom ChZT  $\leq 125 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ , umożliwiającą bezpieczny dla środowiska zrzut wód do odbiornika wód powierzchniowych, uzyskiwano na złożu II<sup>o</sup> już od 1 cyklu badań, bez recyrkulacji - po 38 h retencji (tabela 3). Na złożu I<sup>o</sup> odpowiedni efekt redukcji ChZT uzyskiwano począwszy od 4 cyklu, z recyrkulacją 330 % - po 19 h retencji (tabela 2).



**Rysunek 2.** Redukcja BZT<sub>5</sub> w procesie oczyszczania wód amoniakalnych na złożu biologicznym zraszonym z wypełnieniem żużlowym  
*Reduction of BOD<sub>5</sub> after the ammonia water treatment with a slag-filled sprayed biological bed.*

Na rysunku 2 przedstawiono efekty redukcji BZT<sub>5</sub> wód amoniakalnych na złożu biologicznym zraszonym. Redukcja BZT<sub>5</sub> wzrastała w miarę zwiększania recyrkulacji osiągając przy 330% wartość ponad 97% na złożu I<sup>o</sup>, po czasie napowietrzania 19 h i 99% po obydwu złożach, po czasie napowietrzania 38 h.

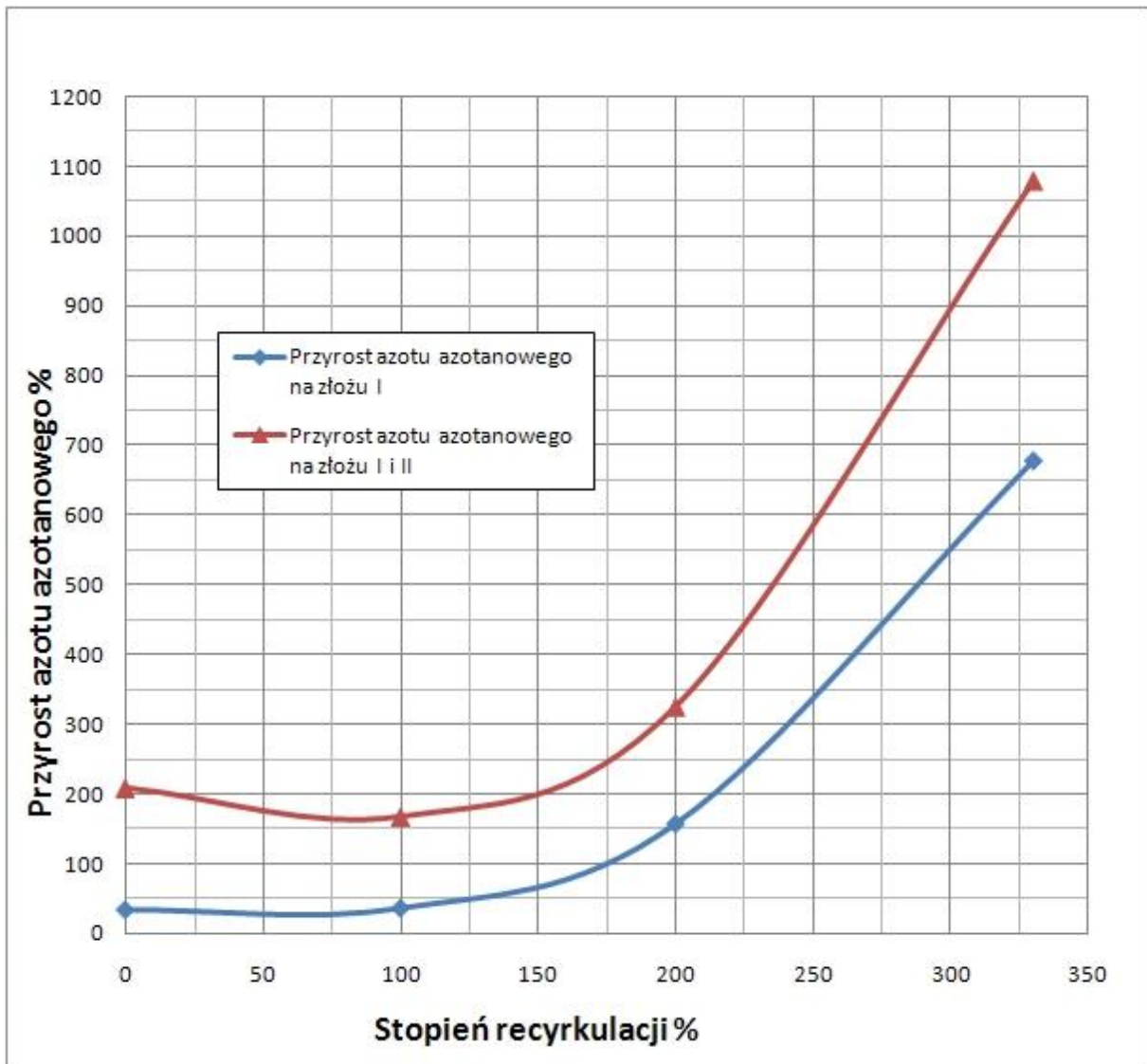
BZT<sub>5</sub>, podobnie jak ChZT, było redukowane bez żadnych trudności do poziomu umożliwiającego zrzut wód do odbiornika wód powierzchniowych zgodnie z obowiązującymi przepisami. Wymagany w tym zakresie poziom  $\leq 25 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  uzyskiwano przez cały okres badań na złożu II<sup>o</sup> i począwszy od recyrkulacji 200% na złożu I<sup>o</sup> (tabela 2 i 3).



**Rysunek 3.** Redukcja zawartości azotu amonowego w procesie oczyszczania wód amoniakalnych na złożu biologicznym zraszanym z wypełnieniem żuźlowym  
*Reduction of ammonia nitrogen after the ammonia water treatment with slag-filled sprayed biological bed.*

Na rysunku 3 przedstawiono efekty redukcji zawartości azotu amonowego w wodach amoniakalnych na złożu biologicznym zraszanym. Redukcja zawartości azotu amonowego wzrastała w miarę zwiększania recyrkulacji osiągając przy 330% wartość 54% na złożu I<sup>o</sup>, po czasie napowietrzania 19 h i ponad 68 %, po obydwu złożach po czasie napowietrzania 38 h.

Zawartość azotu amonowego ulegała redukcji w miarę zwiększenia stopnia recyrkulacji, ale odpowiednie rezultaty ( $\leq 10 \text{ mg N/dm}^3$ ) można osiągnąć dopiero przy czasie retencji 38 h z zastosowaniem alkalizacji wód odpływających ze złoża II, co zapewniło obojętny odczyn na złożach (tabela 3).

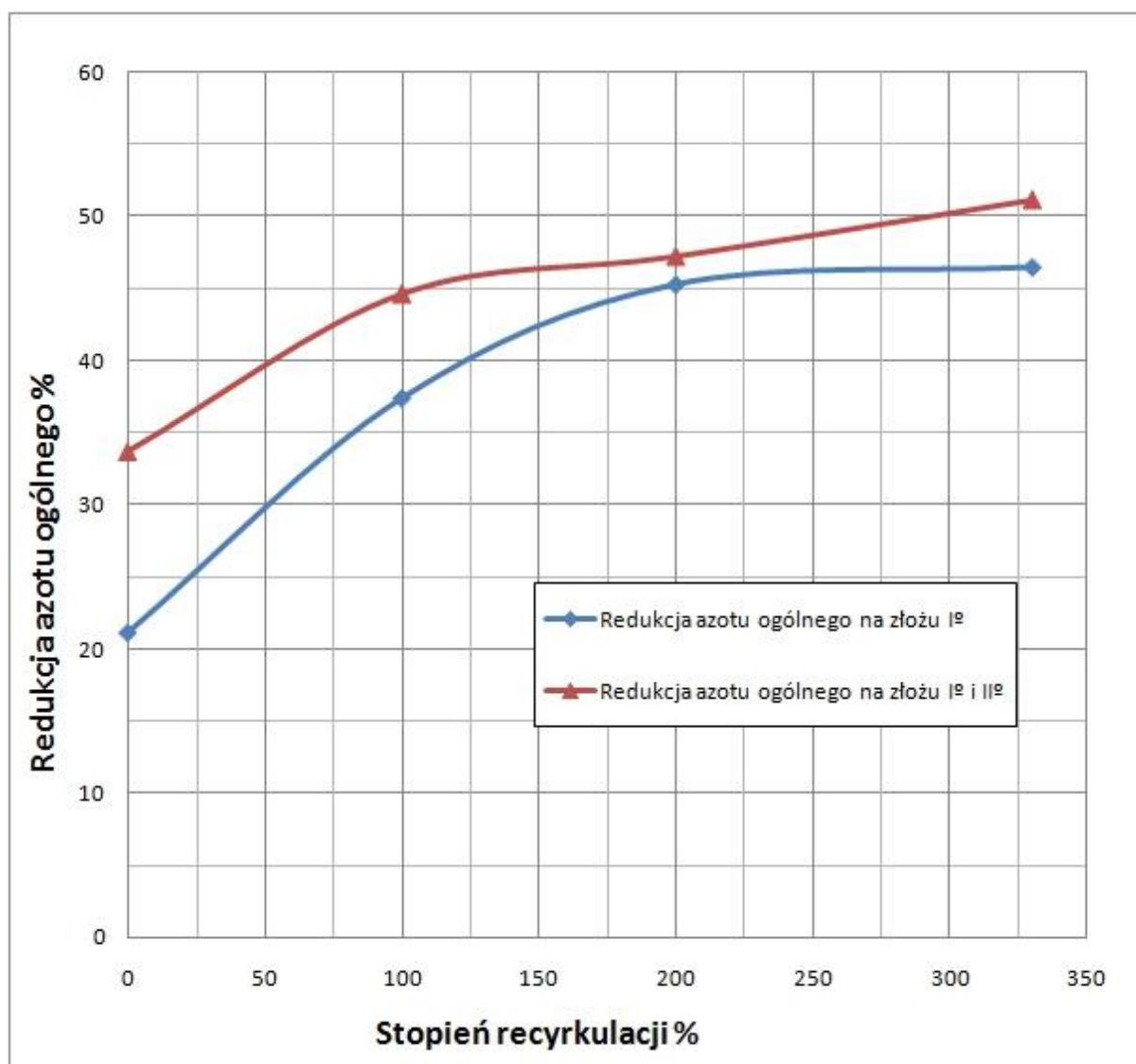


**Rysunek 4.** Przyrost zawartości azotu azotanowego w procesie oczyszczania wód amoniakalnych na złożu biologicznym zraszanym z wypełnieniem żużlowym  
*Increase of nitrate nitrogen after the ammonia water treatment with a slag-filled sprayed biological bed.*

Na rysunku 4 przedstawiono efekty przyrostu zawartości azotu azotanowego w wodach amoniakalnych oczyszczanych na złożu biologicznym zraszanym. Im wyższa była recyrkulacja, tym intensywniej zachodziła nityfikacja. Przyrost zawartości azotu azotanowego następował w miarę zwiększania recyrkulacji osiągając przy 330 % wartość 677% na złożu I<sup>o</sup>, po czasie napowietrzania 19 h i ponad 1000 % po obydwu złożach, po czasie napowietrzania 38 h (tabela 2 i 3).

Azot azotanowy jest to ta forma azotu, w którą musi zostać przekształcony amoniak, aby w procesie biologicznym mógł być przekształcony w azot gazowy i ulec usunięciu z wód. Zdecydowany przyrost zawartości azotu azotanowego - rzędu 1000% w stosunku do

zawartości tej formy azotu w wodach dopływających na złożę nastąpił dopiero przy recyrkulacji 330%.



**Rysunek 5.** Redukcja zawartości azotu ogólnego w procesie oczyszczania wód amoniakalnych na złożu biologicznym zraszanym z wypełnieniem żuźlowym  
*Reduction of total nitrogen after the ammonia water treatment with a slag-filled sprayed biological bed.*

Na rysunku 5 przedstawiono efekty redukcji zawartości azotu ogólnego (sumy azotu wg Kjeldahla, azotanów i azotynów) w wodach amoniakalnych oczyszczanych na złożu biologicznym zraszanym. Redukcja azotu ogólnego wzrastała w miarę zwiększania recyrkulacji osiągając przy 330 % wartość ok. 56% na złożu I<sup>o</sup>, po czasie napowietrzania 19 h i ok. 86 %, po obydwu złożach po czasie napowietrzania 38 h.

Spadek zawartości azotu ogólnego do poziomu  $\leq 30$  mg N/dm<sup>3</sup> można uzyskać na złożu zraszanym z wypełnieniem żuźlowym przy czasie retencji na złożu 38 h i zastosowaniu

recyrkulacji wód odpływających ze złoża rzędu 330%, z jednoczesną alkalizacją wód recyrkulowanych na złożo do pH ok. 9,0 (tabela 2 i 3).

W oparciu o przeprowadzone badania opracowano koncepcję oczyszczania wód amoniakalnych na złożu biologicznym zraszanym i wytyczne do zaprojektowania urządzenia w skali półtechnicznej. Jednak pomimo uzyskania dobrych wyników oczyszczania na złożu z wypełnieniem żużlowym podjęto decyzję o oczyszczaniu wód amoniakalnych w skali półtechnicznej na złożu biologicznym zraszanym z wypełnieniem z tworzywa sztucznego typu TERRAPOL 200. Zaletą takiego wypełnienia jest bardzo rozwinięta powierzchnia aktywna wynosząca  $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , podczas gdy powierzchnia aktywna wypełnienia żużlowego wynosiła  $80 \text{ m}^2$  w  $1 \text{ m}^3$  wypełnienia.

Określono warunki uzdatniania wód amoniakalnych na złożu: Ustalono że efektywne uzdatnianie wód amoniakalnych na złożu wymaga utrzymania następujących parametrów technologicznych:

- czas retencji – 1,6 d (wód surowych kierowanych na złożo, bez uwzględnienia recyrkulacji),
- stopień recyrkulacji na złożo wód odpływających ze złoża – 0 – ok. 300 % w stosunku do ilości wód nieczyszczonych, kierowanych na złożo, zależnie od potrzeb technologicznych,
- obciążenie złoża ładunkiem  $\text{BZT}_5 - A \leq 0,4 \text{ kg O}_2/\text{m}^3 \times \text{d}$  (złożo niskoobciążone).
- obciążenie hydrauliczne powierzchni złoża  $q_F$   $1,0 - 6,0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \times \text{d}$  (złożo niskoobciążone) i okresowo  $q_F$   $6,0 - 10,0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \times \text{d}$  (złożo średnioobciążone).

Wyszczególnione wyżej warunki procesu i parametry technologiczne gwarantują uzyskanie wartości obowiązujących przy zrzucie do wód powierzchniowych:

- $\text{ChZT} \leq 125 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$
- $\text{BZT}_5 \leq 25 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$
- azotu amonowego  $\leq 10 \text{ mg N-NH}_4/\text{dm}^3$
- azotu ogólnego  $\leq 30 \text{ mg N}/\text{dm}^3$

Aktualnie trwa budowa złoża doświadczalnego do prowadzenia badań w skali półtechnicznej w jednej z cukrowni.

## **WNIOSKI**

1. Zastosowanie złóż biologicznych zraszanych do oczyszczania wód amoniakalnych umożliwia usuwanie zarówno związków węgla (określanych jako ChZT i BZT<sub>5</sub>), jak i związków azotowych, do poziomu wymaganego w przepisach obowiązujących przy ich zrzucie do odbiorników wód powierzchniowych.
2. Ustalono że efektywne uzdatnianie wód amoniakalnych na złożu wymaga utrzymania następujących parametrów technologicznych: czasu retencji – 1,6 d (wód surowych kierowanych na złożo, bez uwzględnienia recyrkulacji), stopnia recyrkulacji na złożo wód odpływających ze złoża od 0 do ok. 300 % w stosunku do ilości wód nieczyszczonych, kierowanych na złożo, zależnie od potrzeb technologicznych, obciążenia złoża ładunkiem BZT<sub>5</sub> –  $A \leq 0,4 \text{ kg O}_2/\text{m}^3 \times \text{d}$  i obciążenia hydraulicznego powierzchni złoża  $q_F 1,0-6,0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \times \text{d}$ .

## **PIŚMIENNICTWO**

1. Anielak A.M., Majewski A. (2009) Usuwanie związków azotu z wody infiltracyjnej na filtrach kontaktowych ze złożem zeolitowym i piaskowym. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 4, 26-31
2. Bever J., Stein A., Teichmann H. (1997). *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków (eliminacja azotu i fosforu, sedymentacja i filtracja)*. Bydgoszcz: Projprzem – EKO
3. Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J.A., Lozański M.M. (1997). *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. Poznań: PZITS
4. Hartman, L. (1999). *Biologiczne oczyszczanie ścieków*. Warszawa: Instalator Polski.
5. Hippen A., Helmer C., Kunst S. i in. (1998). Nowe możliwości eliminacji azotu ze ścieków o niskim stosunku C/N: tlenowa deamonifikacja. *Korrespondenz Abwasser*, 45, 12, 2287-2293
6. Janosz-Rajczyk M. (2004). *Biologiczne metody usuwania azotu z wybranych wód odpadowych*. Częstochowa: Politechnika Częstochowska
7. Łomotowski, J., Szpindor A. (2002). *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Warszawa: Arkady
8. Magrel, L. (2000). *Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków. Urządzenia, procesy, metody*. Białystok: Ekonomia i środowisko.



9. Mizerska D. Połec B. (2001). Oczyszczanie przefermentowanych ścieków cukrowniczych z wykorzystaniem metody tlenowych złóż biologicznych. *Gazeta Cukrownicza*, 11-12, 206-210
10. Mizerska D. Połec B. (2002). Oczyszczanie przefermentowanych ścieków cukrowniczych przy użyciu dwustopniowych zraszanych złóż biologicznych. *Gazeta Cukrownicza*, 5, 116-119
11. Mizerska D. (2004). Optymalizacja zużycia wody w cukrowniach. *Gazeta Cukrownicza* 12, 349-351
12. Nawrocki S. (2000). *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*. Warszawa, PWN
13. PN-EN 25813:1997. Jakość wody. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego. Metoda jodometryczna.
14. PN-EN 25663:2001. Jakość wody. Oznaczanie azotu Kjeldahla. Metoda po mineralizacji z selenem
15. PN-EN 1899-1:2002. Jakość wody. Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZT<sub>n</sub>). Część 1: Metoda rozcieńczania i szczepienia z dodatkiem allilotiomicznika
16. PN-ISO 5664:2002. Oznaczanie azotu amonowego. Metoda destylacyjna z miareczkowaniem
17. PN-ISO 6060: 2006. Jakość wody. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu
18. Procedura badawcza HACH 8190:2008. Fosfor ogólny. Metoda mineralizacji nadsiarczaniem w środowisku kwaśnym
19. Procedura badawcza HACH 8039:2008. Azotany (0,03-30 mg/l N-NO<sub>3</sub>). Metoda redukcyjna z użyciem kadmu z zastosowaniem odczynnika w opakowaniach poduszkowych
20. Procedura badawcza HACH 8507:2008 Azotyny (0,002-0,300 mg/l N-NO<sub>2</sub>). Metoda dwuazowa z zastosowaniem odczynnika w opakowaniach poduszkowych
21. Procedura badawcza własna PB-PWGiOŚ-02:2011. Oznaczanie pH w wodzie i ściekach
22. Połec B. (2007) Odstranovani dusikatych sloucenin z odpadnich vod cukrovaru. *Listy Cukrovarnicke a Reparske*, 5-6, 181-184
23. Szewczyk K.W. (2005). *Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków*. Warszawa: Politechnika Warszawska