



Politechnika Wroclawska

KATEDRA GOSPODARKI WODNO-ŚCIEKOWEJ I TECHNOLOGII ODPADÓW

INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH

Systemy oczyszczania ścieków

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW

Opracowali (z wykorzystaniem wcześniejszych opracowań):

dr inż. Kamil Janiak*

dr inż. Stanisław Miodoński

dr inż. Mateusz Muszyński-Huhajło

WROCLAW 2024

* uwagi i błędy proszę zgłaszać mailowo: kamil.janiak@pwr.edu.pl

Ćwiczenie 4. Emisja CO₂ i innych gazów cieplarnianych w procesie biologicznego oczyszczania ścieków.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie emisji dwutlenku węgla i podtlenku azotu w procesie tlenowego osadu czynnego przy różnych stężeniach tlenu rozpuszczonego.

Najważniejsze gazy cieplarniane związane z sektorem ściekowym

CO₂ (Dwutlenek węgla)

- **Źródła:** Głównym źródłem emisji CO₂ jest **spalanie paliw kopalnych** (węgiel, ropa, gaz ziemny) w energetyce, transporcie i przemyśle, a także **wylesianie**, które uwalnia zmagazynowany w roślinach węgiel. CO₂ powstaje również podczas **procesów biologicznych**, takich jak oddychanie organizmów oraz rozkład materii organicznej.
- **Potencjał ocieplenia globalnego (GWP): 1** (wartość odniesienia dla gazów cieplarnianych).
- **Znaczenie:** CO₂ jest **najbardziej powszechnym gazem cieplarnianym** związanym z działalnością człowieka i odpowiada za większość efektu cieplarnianego. Chociaż jest mniej efektywny w zatrzymywaniu ciepła niż inne gazy, jego **długowieczność w atmosferze** (setki lat) i ogromne ilości sprawiają, że ma największy wkład w globalne ocieplenie.

CH₄ (Metan)

- **Źródła:** CH₄ jest emitowany podczas **wydobycia i spalania paliw kopalnych** (gaz ziemny i ropa), z **rolnictwa** (fermentacja w przewodzie pokarmowym przeżuwaczy, takie jak krowy) oraz z **rozpadu materii organicznej** na wysypiskach i w mokradłach. Jest także produktem ubocznym procesów beztlenowych.
- **Potencjał ocieplenia globalnego (GWP): 28–34** (w perspektywie 100-letniej).
- **Znaczenie:** CH₄ ma **krótszy czas życia w atmosferze** (około 12 lat) niż CO₂, ale jego zdolność do zatrzymywania ciepła jest **28-34 razy większa** niż CO₂ w ciągu 100 lat, co czyni go bardzo silnym gazem cieplarnianym w krótkim okresie. Ze względu na krótkie trwanie i wysoką efektywność, redukcja emisji CH₄ może mieć szybki wpływ na spowolnienie globalnego ocieplenia.

N₂O (Podtlenek azotu)

- **Źródła:** N₂O jest emitowany głównie z **rolnictwa**, zwłaszcza w wyniku stosowania nawozów azotowych, a także w mniejszych ilościach z przemysłu, spalania paliw kopalnych i procesów mikrobiologicznych w glebie. Jest także emitowany podczas spalania biomasy i odpadów.
- **Potencjał ocieplenia globalnego (GWP): 265–298** (w perspektywie 100-letniej).
- **Uwagi:** N₂O jest bardzo silnym gazem cieplarnianym, którego emisje są znacznie mniejsze niż emisje CO₂ i CH₄, ale ma **znacznie większy wpływ** na globalne ocieplenie. Jego czas życia w atmosferze wynosi około **114 lat**, co czyni go ważnym celem w ograniczaniu zmian klimatu.

Skala emisji gazów cieplarnianych z sektora ściekowego

Sektor ściekowy stanowi istotne źródło emisji gazów cieplarnianych (GHG), w tym głównie **dwutlenku węgla (CO₂)**, **metanu (CH₄)** i **podtlenku azotu (N₂O)**. Skala emisji tych gazów zależy od rodzaju technologii stosowanych w oczyszczalniach ścieków, lokalnych uwarunkowań oraz jakości ścieków. Zgodnie z danymi IPCC oraz innymi badaniami, sektor ściekowy odpowiada za około **3-5% globalnych emisji gazów cieplarnianych** powiązanych z działalnością człowieka.

Źródła emisji gazów cieplarnianych w sektorze ściekowym

Emisje bezpośrednie

Emisje bezpośrednie to emisje gazów cieplarnianych, które powstają bezpośrednio w miejscu, gdzie zachodzi dany proces. W kontekście oczyszczania ścieków są to emisje, które wynikają bezpośrednio z procesów biologicznych lub chemicznych zachodzących w oczyszczalniach ścieków.

Przykłady emisji bezpośrednich w sektorze ściekowym:

- Emisje dwutlenku węgla (CO₂) z procesów oddychania mikroorganizmów w biologicznych reaktorach tlenowych (emisje biogeniczne).
- Emisje metanu (CH₄) z fermentacji osadów.
- Emisje podtlenku azotu (N₂O) z procesów nityfikacji i denityfikacji czy procesu deamonifikacji.

CO₂ (dwutlenek węgla)

W reaktorach biologicznych, takich jak systemy osadu czynnego lub bioreaktory membranowe, **mikroorganizmy** rozkładają materię organiczną w obecności tlenu (procesy tlenowe), produkując **CO₂** jako produkt uboczny. Emisje te są bezpośrednie, ponieważ wynikają z naturalnych procesów oddychania mikroorganizmów (biodegradacja związków organicznych), w trakcie których część węgla organicznego przekształcana jest w CO₂.

Jednak warto podkreślić, że ten dwutlenek węgla uznawany jest za **biogeniczny**, ponieważ pochodzi z rozkładu materii organicznej, która wcześniej została pobrana z atmosfery (w cyklu węgla). Dlatego **IPCC (Międzypaństwowy Zespół ds. Zmian Klimatu)** oraz wiele krajowych przepisów nie uwzględnia tych emisji CO₂ jako znaczących w bilansie gazów cieplarnianych, ponieważ są one zrównoważone przez naturalny cykl węgla. W praktyce, dwutlenek węgla emitowany w tych procesach nie jest uważany za przyczyniający się do wzrostu stężenia GHG w atmosferze, w przeciwieństwie do CO₂ pochodzącego z paliw kopalnych.

CH₄ (Metan):

Emisje metanu są wynikiem bezpośrednich procesów beztlenowych, które zachodzą w oczyszczalniach ścieków. CH₄ powstaje podczas fermentacji osadów ściekowych, zarówno w osadnikach wstępnych, jak i w zamkniętych komorach fermentacyjnych. Metan jest emitowany, gdy materia organiczna ulega rozkładowi w warunkach beztlenowych np. w komorach fermentacyjnych osadów ściekowych.

N₂O (Podtlenek azotu):

Podtlenek azotu (N₂O) jest bezpośrednio emitowany w procesach biologicznych związanych z usuwaniem azotu, które zachodzą w oczyszczalniach ścieków. Emisje N₂O powstają w wyniku procesów **nityfikacji** i **denityfikacji**, jak również w bardziej zaawansowanych technologiach usuwania azotu, takich jak **skrótowa nitytacja** i **proces anammox**. Te procesy są szczególnie istotne

w oczyszczaniu odcieków z odwadniania osadów, które charakteryzują się wysoką zawartością związków azotowych.

- W **procesie nitryfikacji**, amoniak (NH_4^+) jest utleniany przez **bakterie nitryfikacyjne** najpierw do azotynów (NO_2^-), a następnie do azotanów (NO_3^-). N_2O powstaje jako **produkt uboczny utleniania amoniaku** do azotynów, szczególnie w warunkach niskiej stężenia tlenu lub w przypadku nagromadzenia azotynów (NO_2^-).
- W **procesie denitryfikacji**, azotany (NO_3^-) są redukowane do azotu cząsteczkowego (N_2) przez **bakterie denitryfikacyjne** w warunkach beztlenowych. N_2O powstaje jako **przejściowy produkt** redukcji azotanów do N_2 , szczególnie gdy warunki są niestabilne, np. przy ograniczonej dostępności węgla organicznego lub zmiennym stężeniu tlenu.
- W procesie **skróconej nitrytacji**, amoniak (NH_4^+) jest utleniany bezpośrednio do azotynów (NO_2^-), a następnie azotyny są usuwane w kolejnych procesach (np. anammox). Proces ten celowo omija etap pełnej nitryfikacji, ograniczając produkcję azotanów (NO_3^-), co może prowadzić do obniżenia emisji N_2O w porównaniu do pełnej nitryfikacji. Mimo to, w warunkach niskiego stężenia tlenu lub przy nagromadzeniu azotynów (NO_2^-), N_2O może być emitowane w większych ilościach, ponieważ azotyny są kluczowym substratem do jego produkcji.
- W procesie **anammox** (beztlenowej oksydacji amoniaku) bakterie utleniają amoniak (NH_4^+) bezpośrednio do azotu cząsteczkowego (N_2) przy użyciu azotynów (NO_2^-) jako akceptora elektronów. Jest to proces beztlenowy, który wykazuje wysoką efektywność w usuwaniu związków azotu z odcieków o wysokim stężeniu amoniaku, takich jak te pochodzące z odwadniania osadów. Choć proces anammox ogólnie emituje mniej N_2O niż tradycyjna denitryfikacja, może jednak generować pewne ilości N_2O , szczególnie w warunkach nadmiaru azotynów lub zmieniających się warunkach operacyjnych (np. fluktuacje stężenia tlenu lub pH).

Wiarygodne określenie emisji N_2O wymaga pomiarów in-situ, co w wielu przypadkach nie jest możliwe. W tabeli 1. przedstawiono wzory teoretyczne pozwalające na obliczenie emisji N_2O na podstawie informacji o ilości azotu w dopływie do oczyszczalni bądź azocie usuwanym w oczyszczalni.

Tabela 1. Przykładowe wzory na obliczenie emisji podtlenku azotu

Źródło	Rok	Instytucja	Dane wejściowe	Współczynnik emisji (kg N ₂ O–N/kg N)
IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories	2019	IPCC	Całkowity azot w dopływie	0.016 (0.00016–0.045)
Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2021	2023	U.S. Environmental Protection Agency	Całkowity azot w dopływie	0.015
National Greenhouse Gas Inventory: Quarterly updates	2023	Australian Government Department of Climate Change, Energy, the Environment and Water	Całkowity azot w dopływie	0.005
Technical Guidelines for Greenhouse Gas Accounting in Synergetic Control of Pollutant Removal at Urban Wastewater Treatment Plants	2018	Ministry of Ecology and Environment People's Republic of China	Usunięty całkowity azot	0.005
Technical specification for low carbon operation evaluation of sewage treatment plant	2022	China Association of Environmental Protection Industry	Usunięty całkowity azot	0.016
Guidelines for Carbon Accounting and Emission Reduction in the Urban Water Sector	2022	China Urban Water Supply and Drainage Association	Całkowity azot w dopływie	0.0106 (0.00330–0.0202)

Emisje pośrednie:*CO₂ (Dwutlenek węgla):*

Emisje CO₂ w sektorze ściekowym pochodzą głównie z zużycia energii elektrycznej do zasilania urządzeń mechanicznych, takich jak dmuchawy czy pompy ścieków. Choć sam proces oczyszczania ścieków może nie emitować dużych ilości CO₂, to jednak energia wykorzystywana do produkcji energii elektrycznej wykorzystywanej przez oczyszczalnie ścieków pochodzi zazwyczaj z paliw kopalnych, co generuje emisje CO₂. Te emisje są określane jako pośrednie, ponieważ wynikają z zewnętrznego źródła, jakim jest produkcja energii.

W ten sposób emisje CO₂ z sektora ściekowego wynikają przede wszystkim z energetycznych wymagań procesu, natomiast emisje CH₄ i N₂O są konsekwencją bezpośrednich procesów biologicznych zachodzących w oczyszczalniach.

Wzór na emisję CO₂ oparty na zużyciu energii elektrycznej:

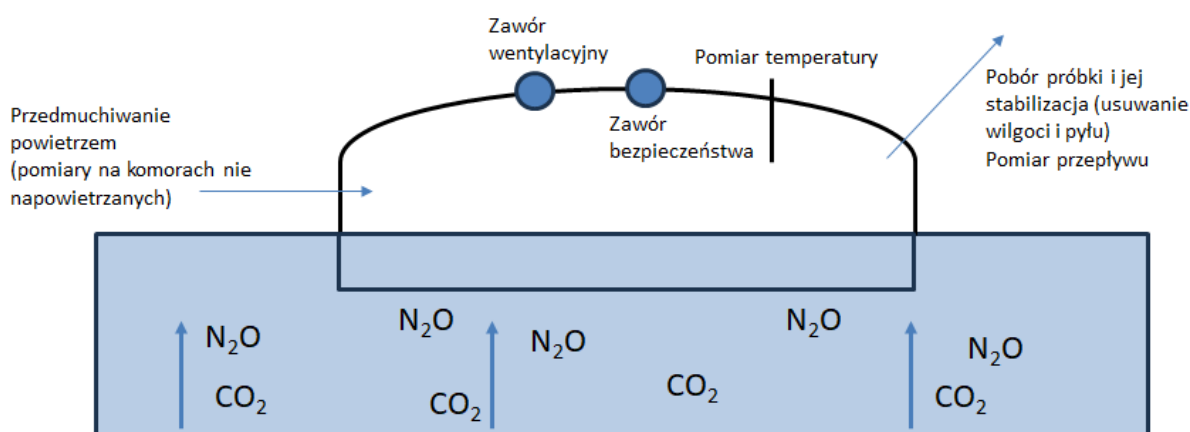
$$E_{CO_2} = P_{el} \cdot EF_{CO_2} \quad (1)$$

gdzie:

- E_{CO_2} – emisja CO₂ [kg CO₂/rok],
- P_{el} – zużycie energii elektrycznej [kWh/rok],
- EF_{CO_2} – współczynnik emisji CO₂ dla energii elektrycznej [kg CO₂/kWh].

Metody pomiarowe emisji gazów z reaktorów biologicznych – metoda off-gas

Technika off-gas polega na pobieraniu gazów uwalnianych z powierzchni komory biologicznej za pomocą pustego w środku kaptura, pływającego po powierzchni komory. Jak przedstawiono na Rysunku 1, w procesach oczyszczania ścieków N_2O i CO_2 w naturalny sposób dyfunduje przez powierzchnię komory do atmosfery (proces ten jest przyspieszany przez napowietrzanie). Kaptur off-gas oddziela określoną część powierzchni wody od otaczającego powietrza, tworząc zamkniętą przestrzeń do ciągłego pobierania gazów. W trakcie pobierania próbek kaptur musi być utrzymywany w stałym miejscu za pomocą zewnętrznego mocowania, aby umożliwić gromadzenie lub cyrkulację gazów wewnątrz. W komorach nie napowietrzanych, gdzie wymiana gazowa nie jest duża, w celu wentylacji, kaptur off-gas zasila się dodatkowym strumieniem powietrza o znanym przepływie.



Rysunek 1. Schemat metody off-gas

Jednostkową emisję gazów ($g/m^2 d$) określa się za pomocą wzoru 2:

$$E = \frac{Q \cdot C}{A} \quad (2)$$

gdzie:

- C – stężenie gazu [g/m^3]
- Q – natężenie przepływu powietrza [m^3/d],
- A – powierzchnię kaptura [m^2].

Emisja całkowita z komory może być oszacowana poprzez przemnożenie emisji jednostkowej przez pole powierzchni komory.

Aby metoda ta dała wiarygodne warunki, pomiaru należy dokonać w przynajmniej kilku punktach komory.

Próbki gazowe są odwadniane i filtrowane, a następnie oznaczane *in-situ* za pomocą przenośnej aparatury pomiarowej, albo magazynowane w workach tedlarowych i oznaczane w laboratorium.

Do oznaczania podtlenku azotu stosuje się np. chromatografię gazową, laserową spektroskopię absorpcyjną (TDLAS), spektroskopię FTIR, spektroskopię NIR, spektroskopię masową lub chemiluminescencję. Chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD) jest uznawana za najbardziej dokładną i czułą metodę do oznaczania N_2O w gazie, szczególnie w niskich stężeniach. Spektroskopia FTIR i TDLAS oferują szybkie i bezpośrednie pomiary, idealne do monitorowania w czasie rzeczywistym.

Spektrometria masowa zapewnia bardzo wysoką dokładność, ale jej koszt jest wysoki, podobnie jak poziom zaawansowania potrzebny do jej obsługi.

Do oznaczania CO_2 wykorzystuje się absorpcję w podczerwieni (NDIR - Non-Dispersive Infrared). Jest to jedna z najczęściej stosowanych metod do pomiaru CO_2 . Wykorzystuje fakt, że cząsteczki CO_2

absorbują promieniowanie podczerwone o określonej długości fali (zwykle około 4,26 μm). Miernik NDIR emituje światło podczerwone, które przechodzi przez komorę gazową, a detektor mierzy ilość światła pochłoniętego przez CO_2 . Stosowane są również metody chemiczne, gdzie CO_2 jest absorbowane w roztworach wodnych np. z NaOH, nie nadają się one jednak do monitoringu on-line. CO_2 można również oznaczać elektrochemicznie, w chromatografii gazowej i kilku innych mniej popularnych.

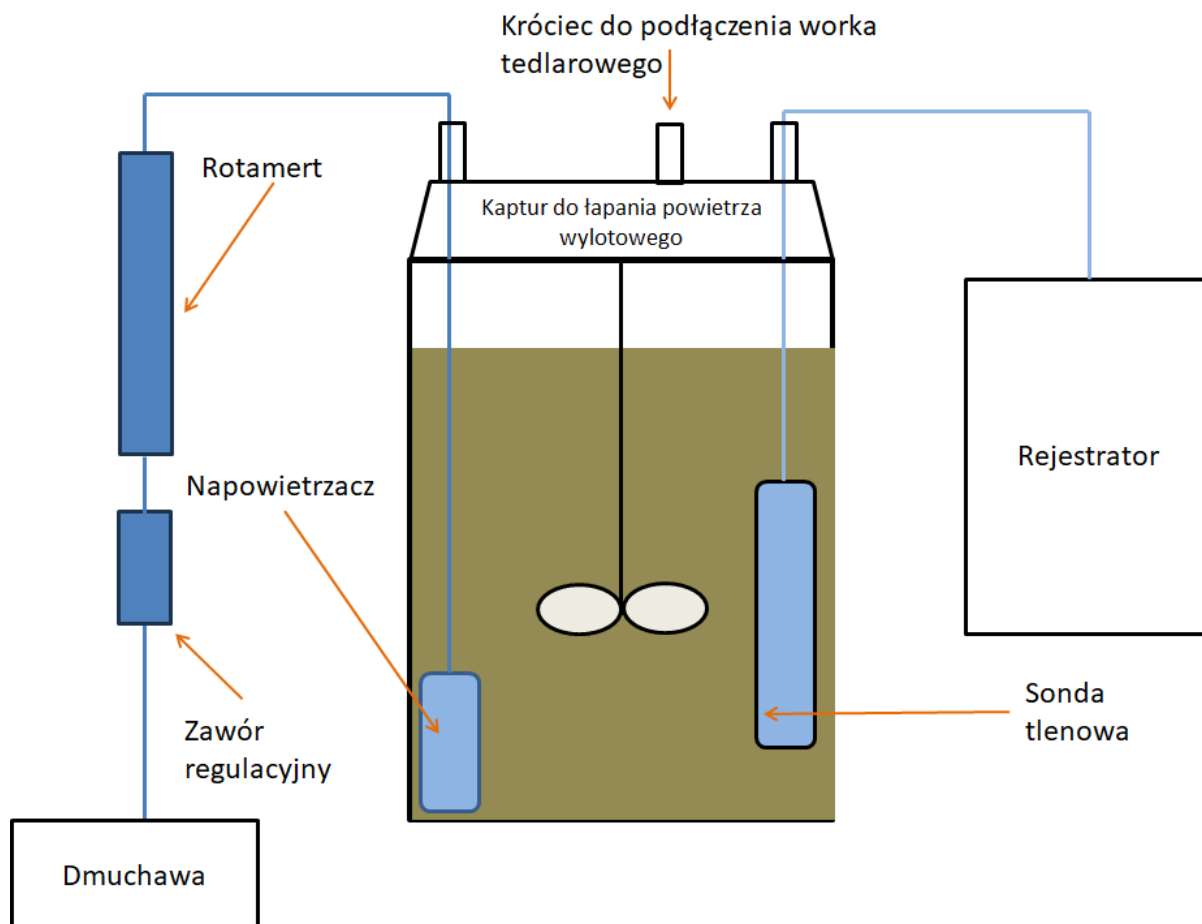
Literatura:

Z. Shang, C. Cai, Y. Guo, X. Huang, K. Peng, R. Guo, Z. Wei, C. Wu, S. Cheng, Y. Liao, Direct and indirect monitoring methods for nitrous oxide emissions in full-scale wastewater treatment plants: A critical review, J. Environ. Management. 358 (2024) 120842.

Sposób wykonania ćwiczenia

Schemat stanowiska

Schemat stanowiska przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Schemat stanowiska do pomiarów emisji CO₂ i innych gazów cieplarnianych.

Przebieg ćwiczenia:

1. Do reaktora wlać 3.5 dm³ osadu czynnego.
2. Do reaktora dodać 1.0 dm³ ścieków mechanicznie oczyszczonych.
3. Zamontować kaptur do łapania powietrza wylotowego.
4. Uruchomić napowietrzanie i mieszanie.
5. Pobrać próbkę i zmierzyć pH.
6. Uruchomić rejestrację danych.
7. Ustawić stężenie tlenu na wartość 1 g O₂/m³.
8. Pobrać próbkę i oznaczyć w próbce stężenie azotu amonowego oraz azotanów(III) i azotanów(V). Próby natychmiast filtrować za pomocą filtrów strzykawkowych. Objętość pojedynczej próbki to 8-10 cm³.
9. Po 20 minutach do króćca podłączyć worek teklarowy z pompą próżniową i pobrać próbkę gazową jak również zanotować przepływ powietrza na rotametrze. Pomiary zawartości gazów w workach teklarowych zostaną wykonane przez Prowadzącego i przekazane Studentom w postaci masy gazów w worku i objętości powietrza w worku, wraz z danymi dot. temperatury i ciśnienia pomiaru.
10. Po pobraniu próbki do worka teklarowego ustawić stężenie tlenu na 5 g O₂/m³.

11. Pobrać próbkę i oznaczyć w próbce stężenie azotu amonowego oraz azotanów(III) i azotanów(V). Próby natychmiast filtrować za pomocą filtrów strzykawkowych. Objętość pojedynczej próbki to 8-10 cm³.
12. Po 20 minutach do króćca podłączyć worek tedlarowy i pobrać próbkę gazową jak również zanotować przepływ powietrza na rotametrze. Pomiary zawartości gazów zostaną wykonane przez Prowadzącego i przekazane Studentom w postaci masy gazów w worku i objętości powietrza w worku, wraz z danymi dot. temperatury i ciśnienia pomiaru
13. Pobrać próbkę na stężenie osadu w badanej mieszaninie.
14. Zmierzyć pH.
15. Po poborze ostatniej próby wyłączyć pomiary, mieszanie i napowietrzenie.
16. Zgrać dane z mierników.
17. Uporządkować stanowisko.

Lista wykonywanych oznaczeń i potrzebnego sprzętu

1. azot amonowy (test kuwetowy)
 2. azot azotynowy (test kuwetowy)
 3. azot azotanowy (test kuwetowy)
 4. zawiesiny (metoda wagowa pośrednia)
- reaktor z płaszczem wodnym o pojemności 5 dm³ (z napowietrzaniem, mieszadłem mechanicznym)
 - kopała do reaktora dostosowana w taki sposób, że można do niej podłączyć worek tedlarowy
 - osad czynny z bloku biologicznego WOŚ (5 dm³)
 - ścieki mechanicznie oczyszczone z WOŚ lub odcieki z odwadniania osadów przefermentowanych (2 dm³)
 - sonda tlenowa
 - układ napowietrzania z rotametrem i zaworem regulacyjnym
 - rejestrator do sond
 - pipeta do poboru próbek
 - spektrofotometr
 - testy kuwetowe na azot amonowy, azotynowy i azot azotanowy
 - statyw z probówkami
 - pipeta do wykonania oznaczeń
 - strzykawki do sączenia z sączkami i watą
 - worki tedlarowe na próbki gazowe

Opracowanie wyników

Na podstawie zebranych informacji przygotować sprawozdanie:

1. Parametry technologiczne takie jak stężenia form azotu, sucha masa, pH przedstawić i przanalizować pod kątem poprawności przebiegu procesu.
2. Obliczyć jednostkową emisję CO₂ i N₂O z reaktora w g CO₂/m² d i g N₂O/ m² d. Za przepływ gazu przyjąć przepływ powietrza na rotametrze.
3. Dla danych otrzymanych od Prowadzącego przedstawiających obiekt rzeczywisty obliczyć emisję CO₂ pośrednią i bezpośrednią oraz emisję N₂O bezpośrednią wykorzystując również dane dot. emisji jednostkowej z m² uzyskanej w trakcie zajęć oraz informacje o emisji CO₂/kWh na podstawie polskiego mixu energetycznego (ostatnie do znalezienia samodzielnie).
4. Obliczyć teoretyczną emisję N₂O i porównać ją z tą uzyskaną na podstawie danych z eksperymentu dla obydwu wariantów: wysokiego (5 gO₂/m³) i niskiego (1 gO₂/m³) stężenia tlenu.
5. Emisję N₂O przeliczyć na ekwiwalent CO₂.

Wyniki odpowiednio skomentować. Obliczenia i dane należy dokładnie przedstawiać i opisywać tak, aby sprawozdanie było jednoznaczne.

Pytania kontrolne

1. Jakie są najważniejsze źródła emisji gazów cieplarnianych na oczyszczalniach ścieków?
2. Jaki jest mechanizm powstawania N₂O na oczyszczalniach ścieków?

3. Opisz metodę pomiaru emisji bezpośredniej gazów cieplarnianych z otwartych reaktorów biologicznych?

FORMULARZ WYNIKÓW ANALIZ

Emisja CO₂ i innych gazów cieplarnianych w procesie biologicznego oczyszczania ścieków.

Oznaczenie odczynu pH

Nazwa próby	Odczyn pH
<i>Początkowa</i>	
<i>Końcowa</i>	

Oznaczenie azotu amonowego

Nazwa próby	Rozcieńczenie	Nr próbki	Odczyt próbki, gN/m ³	Stężenie, gN/m ³
<i>Próbka 1 gO₂/m³</i>				
<i>Próbka 5 gO₂/m³</i>				

Oznaczenie azotu azotynowego

Nazwa próby	Rozcieńczenie	Nr próbki	Odczyt próbki, gN/m ³	Stężenie, gN/m ³
<i>Próbka 1 gO₂/m³</i>				
<i>Próbka 5 gO₂/m³</i>				

Oznaczenie azotu azotanowego

Nazwa próby	Rozcieńczenie	Nr próbki	Odczyt próbki, gN/m ³	Stężenie, gN/m ³
<i>Próbka 1 gO₂/m³</i>				
<i>Próbka 5 gO₂/m³</i>				

Oznaczenie stężenia zawiesin

Nazwa próby	Objętość	Masy katalizatorów g		
		Mo (pusty)	M ₁₀₆ (Wysuszony)	Różnica
<i>Osad czynny</i>	<i>„całe”</i>	50		
	<i>„przesącz”</i>	50		

Wyniki:

Stężenia g/m ³	Sucha pozostałość	Substancje rozpuszczone	Zawiesina
<i>Osad czynny</i>			

Zawartość CO₂ i N₂O w gazie wylotowym

Nazwa próby	Stężenie CO ₂ , %	Stężenie N ₂ O, ppm
<i>Próbka 1 gO₂/m³</i>		
<i>Próbka 5 gO₂/m³</i>		

Założenia do obliczeń w sprawozdaniu (podaje prowadzący):

Średnica reaktora laboratoryjnego, cm :

Zużycie energii, kWh/d:
Przepływ powietrza, m³/d:
Pole powierzchni kaptura, m²:
Pole powierzchni reaktorów, m²:
Ilości azotu w dopływie do oczyszczalni, kg N/d:
Ilość azotu usuniętego w oczyszczalni, kg N/d:

Data:

Podpis prowadzącego:.....