



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

Wydział Inżynierii Lądowej i  
Środowiska



Imię i nazwisko autora rozprawy: Joanna Majtacz  
Dyscyplina naukowa: Inżynieria Środowiska

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Ocena badań kinetycznych procesu usuwania azotu z odcieków w procesie nitryfikacji–denitryfikacji w reaktorze typu SBR

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Evaluation of the kinetic studies of the process of nitrogen removal from reject water in the nitrification – denitrification process in a SBR reactor.

Promotor	Drugi promotor
<i>Podpis</i>	<i>Podpis</i>
Prof. dr hab. inż. Jacek Mąkinia	-
Promotor pomocniczy	Kopromotor
<i>Podpis</i>	<i>Podpis</i>
-	-

Gdańsk, rok 2015

## **Podziękowania**

---

Z całego serca pragnę podziękować:

Promotorowi pracy Panu prof. dr hab. inż. **Jackowi Mąkinia** za okazaną cierpliwość, pomoc w trakcie powstawania tej pracy i umożliwienie rozwoju naukowego.

Recenzentom Pani prof. dr hab. inż. **Joannie Surmacz-Górskiej** i Pani dr hab. inż. **Magdzie Gajewskiej** za spędzanie czasu i wskazanie cennych uwag, które mogłyby poprawić jakość tej pracy.

Panu dr inż. **Krzysztofowi Czerwionce** za cenne uwagi, podczas pracy laboratoryjnej oraz wskazówki w trakcie powstawania tej pracy.

Szczególne podziękowania składam **Sylvii Fudali-Książek, Elizie Kubat i Anecie Łuczkiwicz** za pomoc i wsparcie oraz wprowadzenie mnie w pracę laboratoryjną. **Magdalenie Kaszubowskiej** za wspólną pracę i godziny spędzone w laboratorium. Również chciałabym podziękować pozostałym osobom z zespołu INCAS za pomoc w prowadzeniu badań.

Dziękuję **pracownikom** oczyszczalni ścieków „Dębogórze” w Gdyni, oczyszczalni ścieków w Słupsku oraz oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku,. W szczególności dziękuję: **Annie Remiszewskiej-Skwarek, Katarzynie Kamińskiej i Wojciechowi Fordońskiemu**.

Na końcu chciałam podziękować osobą bez których wsparcia ta praca by nie powstała:

**Rodzicom** to dzięki Wam jestem teraz tu, gdzie jestem.

**Mężowi Piotrowi** za wsparcie, cierpliwość i miłość, którą mnie otaczasz oraz wyrozumiałość dla mojej nieobecności w Naszym życiu w trakcie powstawania tej pracy.

**Bratu Tomkowi** i całej rodzinie za wsparcie i wyrozumiałość.

**Annie Praszczak** za Twój uśmiech i długie godziny spędzone razem.

Badania zrealizowano w ramach projektu UDA-POIG.01.03.01-22-140/09-04 finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego „Innowacyjna Gospodarka”.

## Spis treści

Streszczenie	4
Streszczenie j angielski	6
1.0. Wprowadzenie	5
1.1. Znaczenie problemu usuwania azotu z odcieków z procesu beztlenowej przeróbki osadu	8
1.2. Cel i zakres pracy	11
2.0. Podstawy teoretyczne	13
2.1. Formy występowania azotu w ściekach	13
2.2. Charakterystyka odcieków powstających z odwadniania osadu pochodzącego z beztlenowych komór fermentacji	16
2.3. Proces nityfikacji	21
2.3.1. Stechiometria i kinetyka nityfikacji	21
2.3.2. Wpływ czynników środowiskowych na proces nityfikacji	25
2.4. Proces denityfikacji	35
2.4.1. Stechiometria i kinetyka denityfikacji	36
2.5. Nowe procesy usuwania azotu stosowane w oczyszczaniu odcieków	49
2.5.1. Proces Anammox	49
2.5.2. Proces SHARON	50
2.5.3. Proces CANON ,OLAND, DEMON	51
2.5.4. Proces PANDA	52
2.6. Układy technologiczne stosowane do oczyszczania odcieków	54
2.6.1. Oczyszczanie w linii recyrkulacji osadu (bioaugmentacja)	54
2.6.2. Wydzielone metody oczyszczania odcieków	56
3.0. Metodyka badań	65
3.1. Badania kinetyczne procesu nityfikacji – denityfikacji w warunkach laboratoryjnych	65
3.1.1. Stanowiska badawcze w skali laboratoryjnej	65
3.1.2. Osad czynny i odcieki stosowane w badaniach laboratoryjnych	69
3.1.3. Badania wpływu azotynów na proces nityfikacji-denityfikacji	71
3.1.4. Badania adaptacji osadu czynnego do odcieków i zewnętrznego źródła węgla	72
3.1.4.1. Badania adaptacji w warunkach laboratoryjnych w reaktorze SBR (pracującym w trybie ręcznym)	72
3.1.4.2. Badania adaptacji w warunkach laboratoryjnych w reaktorze SBR (pracującym w trybie automatycznym)	74
3.2. Badania kinetyczne procesu nityfikacji–denityfikacji w warunkach	76

pilotowych	
3.2.2.	Stanowiska badawcze w oczyszczalni ścieków w Gdańsku i Słupsku 76
3.2.3.	Badania adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla 81
3.2.3.1.	Adaptacja w reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód 81
w Gdańsku	
3.2.3.2.	Adaptacja w reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku 82
3.3.	Metody analityczne 83
3.4.	Metoda obliczania stężenia wolnego amoniaku i wolnego kwasu azotawego 84
3.5.	Metoda obliczania szybkości procesów nitryfikacji i denitryfikacji 85
4.0.	Wyniki badań 86
4.1.	Charakterystyka odcieków z procesów przeróbki osadów pochodzących z 86
	oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku
4.2.	Charakterystyka odcieków z procesów przeróbki osadów pochodzących z 91
	oczyszczalni ścieków w Słupsku
4.3.	Charakterystyka odcieków z procesów przeróbki osadów pochodzących z 95
	oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni
4.4.	Kinetyka procesu nitryfikacji–denitryfikacji w warunkach laboratoryjnych 101
4.4.1.	Badania wpływu azotynów na szybkość procesów nitryfikacji i denitryfikacji 101
4.4.2.	Adaptacja osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w skali 106
laboratoryjnej	
4.4.2.1.	Badania adaptacji osadu do odcieków i etanolu 106
4.4.2.2.	Badania adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego 122
4.5.	Kinetyka procesu nitryfikacji – denitryfikacji w warunkach pilotowych 144
4.5.1.	Reaktor SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku 144
4.5.2.	Reaktor SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku 155
5.0.	Dyskusja uzyskanych wyników 161
6.0.	Wnioski 174
Spis rysunków	175
Spis tabel	181
Spis symboli	183
Spis skrótów	185
Spis literatury	186

## **STRESZCZENIE**

Istotnym źródłem azotu dopływającego do części biologicznej komunalnych oczyszczalni ścieków są odcieki pochodzące z beztlenowych komór fermentacji osadu. Ilościowo odcieki te stanowią zaledwie 1-2% dopływu ścieków do oczyszczalni, ale ładunek azotu kierowany wraz z nimi do ciągu głównego może wynosić nawet 10-30% ogólnego ładunku azotu. Dzięki zastosowaniu wydzielonych systemów oczyszczania odcieków możliwe jest usunięcie nawet 90% ładunku azotu amonowego, co w bardzo istotny sposób korzystnie wpływa na warunki eksploatacji oczyszczalni. Jedną z metod efektywnego usuwania azotu jest zastosowanie konwencjonalnych procesów nityfikacji-denitryfikacji prowadzonych w sekwencyjnym reaktorze biologicznym (SBR). Dla intensyfikacji procesu denitryfikacji, do fazy strefy anoksydacyjnej dawkuje się zewnętrzne źródło węgla organicznego. Istnieje wiele skutecznych, dostępnych na rynku produktów komercyjnych takich jak metanol, etanol, kwas octowy, octan sodu i glukoza, które można określić mianem konwencjonalnych źródła węgla. Jednak podstawowym problemem jest wysoki koszt ich zakupu. Problem ten może być rozwiązany poprzez zastosowanie alternatywnych źródeł węgla, takich jak olej fuzlowy, które są produktami odpadowymi z produkcji alkoholu i cechują się wysokimi stężeniami ChZT oraz wysokim stosunkiem ChZT/N. Innymi istotnymi składnikami w oleju fuzlowym są 2-metylo-1-butanol, który jest związkiem dominującym (prawie 40 % składu) oraz 2-metylo-1-propanol, 3-metylo-1 butanol oraz etanol.

Celem głównym badań było zbadanie kinetyki procesu usuwania azotu z odcieków w konwencjonalnych procesach nityfikacji-denitryfikacji oraz wyznaczenie czasu adaptacji mikroorganizmów osadu czynnego do odcieków i zewnętrznego źródła węgla. Porównano również wpływ konwencjonalnych (etanol) i alternatywnych (olej fuzlowy) źródeł węgla na przebieg procesu denitryfikacji. Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej oraz pilotowej. Dodatkowo wykonano laboratoryjne badania wpływu azotynów na szybkość procesu nityfikacji–denitryfikacji.

Określenie wpływu azotynów na szybkość procesu nityfikacji–denitryfikacji zostało przeprowadzone w skali laboratoryjnej w reaktorach nieprzepływowych. Do badań wykorzystano odcieki pochodzące z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku oraz Dębogórze w Gdyni. Badania wykazały, że dodatek  $\text{NaNO}_2$  nie wpłynął na szybkość procesu denitryfikacji. Średnia szybkość NUR w badaniach z dodatkiem i bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  wyniosła około 1,4 mg N/(g smo·h). Jednak dodatek  $\text{NaNO}_2$  wpłynął na szybkość procesu nityfikacji mierzonego jako szybkość zużycia azotu amonowego. Szybkość nityfikacji była wyższa w testach bez dodatku  $\text{NaNO}_2$ . Szybkość nityfikacji AUR z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$  wyniosła 3,2-4,2 mg N/(g smo·h), natomiast w testach bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  wyniosła 4-4,9 mg

N/(g smo·h). Uzasadnienie tej sytuacji, znajdujemy w równaniu Monoda według, którego wyższe stężenie azotynów powodują większą szybkość procesu.

Badania adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w postaci etanolu oraz oleju fuzlowego przeprowadzonego w skali laboratoryjnej w dwóch reaktorach sekwencyjnych (SBR). Pierwszy układ składał się z dwóch reaktorów o pojemności 4 dm<sup>3</sup>. Natomiast drugi układ składał się z dwóch reaktorów o pojemności 10 dm<sup>3</sup>. Do badań w skali laboratoryjnej wykorzystano osad recykulowany i odcieki pochodzące z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. Mierzona szybkość denitryfikacji w testach z etanolem wzrastała od wartości 0,6 mg N/(g smo·h) do 11,1 mg N/(g smo·h) w 26 dobie badań. W ostatniej serii badań z etanolem, mierzona szybkość NUR wzrastała od wartości 2 do 20,6 mg N/(g smo·h) w 36 dobie badań. Podobne rezultaty otrzymano w testach z olejem fuzlowym. Szybkość denitryfikacji NUR wzrastała od 0,5 do 11 mg N/(g smo·h) w 26 dobie badań. Natomiast w ostatniej serii badań mierzona szybkość NUR wzrastała z wartości 1,6 do 15,3 mg N/(g smo·h) w 36 dobie badań. Mierzona szybkość nitryfikacji wahała się w przedziale 1,7-7,1 mg N/(g smo·h) w testach z dodatkiem etanolu oraz 0,5-8,8 mg N/(g smo·h) w testach z dodatkiem oleju fuzlowego. Efektywność usuwania azotu ogólnego była wysoka we wszystkich seriach badań laboratoryjnych i wyniosła ponad 86%.

Badania w skali pilotowej (półtechnicznej), przeprowadzono w dwóch obiektach. Pierwszy reaktor SBR (V=8 m<sup>3</sup>) znajdował się w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. Drugi reaktor (V=6 m<sup>3</sup>) znajdował się w oczyszczalni ścieków w Słupsku. Wyniki badań szybkości denitryfikacji uzyskane w obu seriach w trakcie badań w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku były niskie w porównaniu do badań laboratoryjnych. Maksymalna mierzona szybkość denitryfikacji wyniosła 3,3 mg N/(g smo·h). Natomiast mierzona szybkość nitryfikacji w trakcie tych samych badań wahała się w przedziale 0,5-4,0 mg N/(g smo·h). Pomimo niskich wartości szybkości NUR, efektywność usuwania azotu ogólnego wynosiła ponad 86%. W badaniach prowadzonych w oczyszczalni ścieków w Słupsku mierzona szybkość denitryfikacji wzrastała od wartości 2,0 mg N/(g smo·h) do 17,4 mg N/(g smo·h) w 72 dobie badań. Szybkość procesu nitryfikacji w badaniach prowadzonych na oczyszczalni ścieków w Słupsku wahała się w przedziale 1,9-3,8 mg N/(g smo·h). Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że okres adaptacji (15-20 dób) jest potrzebny dla osiągnięcia szybkości denitryfikacji (NUR) wynoszącej 90% maksymalnej szybkości procesu.

## **SUMMARY**

Sludge digester liquors (also termed reject water) are a significant source of nitrogen entering a biological step in wastewater treatment plants (WWTPs). Even though reject water only constitutes 1-2% of the influent flow rate, the nitrogen load from reject water directed to the main course can contribute even up to 10-30% of the total nitrogen load. With sidestream systems for reject water treatment, up to 90% on the ammonium nitrogen load can potentially be removed. One of the effective methods of ammonium nitrogen removal is the conventional nitrification-denitrification process in a sequencing biological reactor (SBR). Intensification of the denitrification process may be obtained in particular by dosing an external organic carbon source to the anoxic phase. There are several available and effective commercial products, such as: methanol, ethanol, acetic acid, sodium acetate and glucose. These compounds can be termed the conventional carbon sources. Their main problem is a relatively high cost of their use. That problem can be easily solved by using alternative carbon sources such as fusel oil, which is a waste product from the alcohol production process. Fusel oil is characterized by a high COD concentration ( $1\ 700\ 000\ \text{g/m}^3$ ) and high COD/N ratio. The main identified component is 2-methyl-1-butanol which is a dominating component (almost 40% by weight). The other important identified components are: 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1butanol and ethanol.

The main purpose of this study was to investigate the process kinetics of nitrogen removal from reject water in the conventional nitrification-denitrification process. Furthermore, the acclimation time of microorganisms to reject water and specific external carbon source was investigated. Two carbon sources were examined, including ethanol (conventional source) and fusel oil (alternative source). The comparative study was carried out in both bench-scale reactors and pilot scale reactors.

The effect of nitrite on nitrification and denitrification process rates was also investigated under laboratory conditions. Reject water originated from the “Wschód” WWTP in Gdańsk and “Dębogórze” WWTP in Gdynia. Results of the study showed that the addition of  $\text{NaNO}_2$  had no influence on the observed conventional nitrate uptake rate (NUR). In the present study, the average NUR rate with and without addition of  $\text{NaNO}_2$  was about  $1,4\ \text{mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ . On the other hand the addition of the same amount of  $\text{NaNO}_2$  influenced the rate of nitrification measured as the ammonia utilization rate (AUR). The AUR rate was higher (by 20-30 %) in the tests without addition of  $\text{NaNO}_2$ . The nitrification AUR rate with addition

of  $\text{NaNO}_2$  was 3,2-4,2 mg N/(g smo·h), however, in the experiment without additional  $\text{NaNO}_2$  was 4-4,9 mg N/(g smo·h).

The study of the sludge acclimation to reject water and external carbon source (ethanol or fusel oil) was carried out in two bench scale systems. The first system consisted of two parallel sequencing batch reactors (SBR) with the working volume of 4 dm<sup>3</sup>. The latter system consisted of two SBRs with the working volume of 10 dm<sup>3</sup> each. For the experiments, activated sludge and reject water from the “Wschód” WWTP in Gdańsk were used. The observed NURs with ethanol increased from 0,6 mg N/(g smo·h) to 11,1 mg N/(g smo·h) on day 26. In the last experimental trial with ethanol, the observed NURs increased from 2,0 mg N/(g smo·h) to 26 mg N/(g smo·h) on day 36. Similar results were obtained with fusel oil. The observed NURs during the experimental trial last increased from 0,5 mg N/(g smo·h) to 11 mg N/(g smo·h) on day 26. In the last study, the observed NUR increased from 1,6 mg N/(g smo·h) to 15,3 mg N/(g smo·h) on day 36. The observed AUR varied in a wide range, i.e. 1,7-7,1 mg N/(g smo·h) with ethanol and 0,5 -8,8 mg N/(g smo·h) with fusel oil. The efficiency of nitrogen removal was > 86% in all the laboratory experimental trial.

The pilot scale studies were carried out in two study sites. One SBR reactor ( $V=8 \text{ m}^3$ ) was installed in the “Wschód” WWTP in Gdańsk. The second SBR ( $V=6 \text{ m}^3$ ) was installed in the Słupsk WWTP. The observed NURs at the “Wschód” WWTP in Gdańsk were lower in comparison with the laboratory tests. The maximum observed NUR rate was equal to 3,3 mg N/(g smo·h). The observed AUR were in the range of 0,5-0,4 mg N/(g smo·h). Despite the low values of NUR, nitrogen removal efficiency was more than 86%. The study performed in Słupsk WWTP showed that the observed NUR, were increasing from 2,0 mg N/(g smo·h) up to 17,4 mg N/(g smo·h) on day 72. The observed AUR were in the range at 1,9-3,8 mg N/(g smo·h).

Based on the obtained results with fusel oil it can be concluded that acclimation time 10-15 days would be required to increase the NURs up to 90% of the maximum values. Fusel oil is a practical alternative in comparison with the commercial product (ethanol).

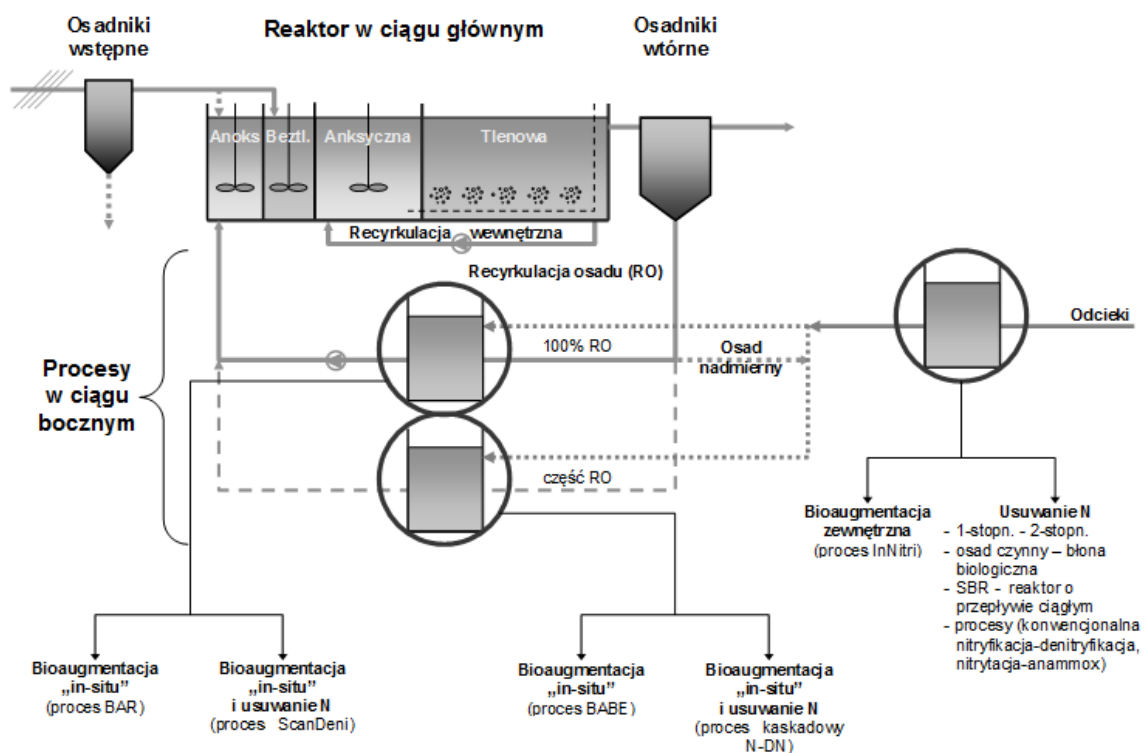


## 1. Wprowadzenie

### 1.1. Znaczenie problemu usuwania azotu z odcieków powstających w procesach beztlenowej przeróbki osadu

Stosowanie biologicznych metod oczyszczania ścieków wiąże się z powstawaniem dużej ilości osadów ściekowych, które poddawane są procesom stabilizacji i odwadniania. Ocieki z odwadniania osadów poddanych procesom beztlenowej przeróbki w komorach fermentacji są ważnym źródłem ładunku azotu w dopływie do części biologicznej komunalnych oczyszczalni ścieków. Ocieki są także nazywane wodami poosadowymi, wodami lub cieczami osadowymi, względnie nadosadowymi. Stężenia związków azotu (głównie w postaci azotu amonowego) występujące w odciekach znacznie przekraczają typowe wartości występujące w ściekach komunalnych, jednocześnie mają ograniczoną dostępność prostych związków organicznych. Ocieki zawracane są do ciągu technologicznego, co ma niekorzystny wpływ na efektywność procesu usuwania azotu w całej oczyszczalni. Ładunek azotu zawracanego wraz z odciekami może stanowić nawet 10-30% ogólnego ładunku kierowanego do reaktorów biologicznych (Constantine i wsp., 2005; Oleszkiewicz, 2005), przy czym ilość odcieków stanowi zaledwie 1-2% ilości dopływających ścieków do oczyszczalni. Podawane przez Hill i Khan (2008) stężenia azotu amonowego ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) w odciekach z komór fermentacyjnych zmieniają się w bardzo szerokim zakresie tj. 500-1500 g  $\text{N}/\text{m}^3$ . Natomiast Zhang i wsp. (2010) stwierdzili, że średnie stężenia azotu amonowego w odciekach wynosi 800-1000 g  $\text{N}/\text{m}^3$ . Jednocześnie związki organiczne występujące w odciekach są mało podatne na rozkład biologiczny i nie stanowią dobrego źródła węgla dla procesu denitryfikacji. Świadczą o tym niskie wartości stosunku  $\text{BZT}_5/\text{ChZT}$ , wahające się w zakresie od 0,14 do 0,4 (Fux i wsp., 2006; Gajewska i Obarska-Pempkowiak, 2008). Wprowadzanie odcieków do głównego ciągu oczyszczania ścieków powoduje spadek proporcji węgla organicznego do azotu (C/N). Dlatego też wielu badaczy skupiło się na poszukiwaniu nowych możliwości ograniczenia ładunku azotu pochodzącego z odcieków.

W ostatnich latach nastąpił intensywny rozwój technologii oczyszczania odcieków (usuwania azotu), zarówno w ciągu bocznym oczyszczania ścieków (wydzielone oczyszczanie) jak i w linii recyrkulacji osadu (bioaugmentacja) (Mąkinia i wsp., 2011). Rysunek 1.1 pokazuje ogólny podział procesów bioaugmentacji i usuwania azotu w ciągu bocznym oczyszczania ścieków. Dokładny opis tych technologii znajduje się w punkcie 2.6.



Rys. 1.1. Ogólny podział procesów bioaugmentacji i usuwania azotu w ciągu bocznym oczyszczania ścieków (Mąkinia i wsp., 2011)

Wydzielone systemy oczyszczania odcieków zapewniają efektywność usuwania azotu na poziomie ponad 90% (Arnold i wsp., 2000; Fux i wsp., 2006), co znacząco obniża ładunek azotu kierowany do głównego ciągu i w efekcie poprawia ogólną efektywność usuwania azotu w oczyszczalni ścieków. Zastosowanie wydzielonego oczyszczania odcieków umożliwia też zwiększenie ilości osadu surowego, odprowadzanego z osadnika wstępnego do komór fermentacyjnych w celu zwiększenia produkcji biogazu, bez wpływu na ogólny efekt usuwania azotu w oczyszczalni (Czerwionka i wsp., 2014). Wdrożenie takich systemów wymaga jednak budowy nowych zbiorników lub adaptacji istniejących obiektów (patrz rozdział 2.6).

Do usuwania azotu z odcieków można wykorzystać konwencjonalny proces nitryfikacji-denitryfikacji, najczęściej realizowany w reaktorze typu SBR. Wysoka temperatura odcieków oraz wysokie stężenie azotu amonowego umożliwiają zastosowanie alternatywnych procesów, takich jak częściowa nitryfikacja, czyli utlenianie azotu amonowego do azotynów (nitrytacja) i późniejsza redukcja do azotu gazowego. Jednym z takich procesów jest np. proces SHARON (*Single Reactor System for High Ammonia Removal Over Nitrite Process*), PANDA (*Partial Augmented Nitrification Denitrification*

*Alkalinity Recovery*), czy też nowy, autotroficzny proces o nazwie anammox (*anaerobic ammonium oxidation*). Jeszcze innym sposobem jest połączenie nitrytacji oraz procesu anammox w procesach CANON (*Completely Autotrophic Nitrogen removal process Over Nitrite*), OLAND (*Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification*) czy też DEMON (*DE-amMONnification*). Szersze omówienie nowych procesów oczyszczania odcieków znajduje się w rozdziale 2.5. W nowych procesach oczyszczania odcieków (z wykorzystaniem nitrytacji) istnieje ryzyko zbyt dużej akumulacji  $\text{NO}_2\text{-N}$ , a wysokie stężenia  $\text{NO}_2\text{-N}$  mogą zaś prowadzić do częściowej inhibicji procesu nitrytacji i powodować zwiększoną emisję podtlenku azotu (gaz cieplarniany) (Law i wsp., 2012b). W porównaniu do klasycznej nitryfikacji-denitryfikacji, proces nitrytacja-anammox charakteryzuje się mniejszym zapotrzebowaniem na tlen (tylko nitrytacja, 75% zapotrzebowania dla całkowitej nitryfikacji). Proces ten również nie wymaga zewnętrznych źródeł węgla (niezbędnych w przypadku denitryfikacji) oraz generuje niewielkie ilości osadu nadmiernego. (van Loosdrecht i Salem, 2006). W wielu krajach Europy zachodniej, głównie Holandii, Austrii, Szwajcarii i Niemczech, funkcjonuje już kilkadziesiąt wydzielonych systemów oczyszczania odcieków w skali technicznej. W oczyszczalniach tego typu podstawowym problemem jest osiągnięcie i utrzymanie długookresowej, stabilnej akumulacji  $\text{NO}_2\text{-N}$  oraz zapewnienie warunków niezbędnych do przyrostu bakterii anammox (charakteryzujących się niewielką szybkością wzrostu). W przeciwieństwie do procesów alternatywnych, klasyczny układ nitryfikacji-denitryfikacji jest dobrze poznany i w przypadku zaburzenia tego procesu można go łatwo i szybko powtórnie uruchomić w oparciu o osad czynny pobrany z bioreaktorów w głównym ciągu oczyszczania (Czerwionka i wsp., 2013). W celu poprawy szybkości i efektywności procesu denitryfikacji konieczne jest jednak dodanie zewnętrznego źródła węgla organicznego. Na rynku istnieje szereg skutecznych produktów komercyjnych, takich jak metanol, etanol, kwas octowy, octan sodu i glukoza, które można określić mianem konwencjonalnych źródeł węgla. Jednak głównym problemem jest wysoki koszt ich zakupu. Rozwiązaniem może być zastosowanie alternatywnych źródeł węgla z surowców przemysłowych, jakim może być np. olej fuzlowy, który jest produktem odpadowym z produkcji alkoholu. Szersze omówienie zewnętrznych źródeł węgla organicznego znajduje się w rozdziale 2.5.

Usuwanie ze ścieków związków biogenych tj. związków azotu i fosforu stało się szczególnie istotne po wstąpieniu Polski do Unii Europejskiej. Zarówno polskie i europejskie przepisy w zakresie ochrony środowiska, wymagają aby duże i średnie komunalne oczyszczalnie ścieków gwarantowały wysoką efektywność usuwania związków biogenych.

Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Środowiska (2006) w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego określono, iż w przypadku oczyszczalni ścieków o wielkości powyżej 100 000 RLM (Równoważnej Liczby Mieszkańców), dopuszczalne stężenie azotu ogólnego ( $N_{og}$ ) odprowadzanego do środowiska wraz ze ściekami oczyszczonymi nie może przekraczać  $10 \text{ g N/m}^3$ . Trwają prace nad nowym projektem Rozporządzenia Ministra Środowiska, który określa maksymalny dopuszczalny limit azotu  $N_{og}$  odprowadzanego wraz ze ściekami oczyszczonymi również na poziomie  $10 \text{ g N/m}^3$ , a minimalny stopień redukcji azotu na poziomie 70-80%. Tak restrykcyjne wymogi, skłaniają eksploatatorów oczyszczalni ścieków do szukania nowych rozwiązań oczyszczania ścieków o dużym ładunku azotu takich jak odcieki.

## 1.2. Cel i zakres pracy

Celem głównym niniejszej pracy jest zbadanie kinetyki procesu usuwania azotu z odcieków w procesie nityfikacji–denityfikacji oraz określenie czasu adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w postaci etanolu (komercyjne źródło węgla) i oleju fuzlowego (alternatywne źródło węgla).

Cel główny został osiągnięty poprzez realizację następujących celów szczegółowych:

- porównanie wpływu konwencjonalnych i alternatywnych zewnętrznych źródeł węgla na szybkość denityfikacji,
- zbadanie wpływu  $NO_2-N$  na szybkość procesu nityfikacji–denityfikacji w warunkach laboratoryjnych,
- przeprowadzenie adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w warunkach laboratoryjnych i pilotowych,
- wyznaczenie jednostkowej szybkości procesów nityfikacji–denityfikacji w skali laboratoryjnej i pilotowej dla osadu niezaadaptowanego i zaadaptowanego do odcieków i zewnętrznego źródła węgla.

Określenie kinetyki procesu usuwania azotu z odcieków w procesie nityfikacji–denityfikacji oraz czasu adaptacji do odcieków i zewnętrznego źródła węgla przeprowadzono w skalach laboratoryjnej i pilotowej (półtechnicznej). Badania w skali laboratoryjnej przeprowadzono w dwóch układach. Pierwsze urządzenie składało się z dwóch reaktorów nieprzepływowych o pojemność  $4 \text{ dm}^3$  (pracujących jak reaktor porcjowy). natomiast drugie

urządzenie składało się z dwóch reaktorów sekwencyjnych (SBR) o pojemności 10 dm<sup>3</sup>. Do badań w skali laboratoryjnej wykorzystano odcieki pochodzące z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku i oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni. Badania w skali pilotowej zostały również przeprowadzone w dwóch reaktorach SBR. Pierwszy reaktor (o pojemności 8 m<sup>3</sup>) znajdował się w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. Drugi reaktor (o pojemności 6 m<sup>3</sup>) znajdował się w oczyszczalni ścieków w Słupsku.

Określenie wpływu NO<sub>2</sub>-N na szybkość procesu nityfikacji–denityfikacji zostało przeprowadzone w skali laboratoryjnej w reaktorach nieprzepływowych (tzw. testy wsadowe). Do badań wykorzystano odcieki pochodzące z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku oraz oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni.

Porównanie wpływu konwencjonalnych i alternatywnych zewnętrznych źródeł węgla organicznego na proces denityfikacji zostało wykonane w skali laboratoryjnej. Jako konwencjonalne źródło węgla wykorzystano etanol, natomiast jako alternatywne źródło węgla użyto olej fuzlowy. Dla wszystkich eksperymentów wykonano konwencjonalny pomiar szybkości nityfikacji mierzonej jako szybkość zużycia azotu amonowego (NH<sub>4</sub>-N) (ang. *ammonia utilization rate* (AUR)) oraz ze względu na szybkość przyrostu azotu azotanowego (NO<sub>3</sub>-N) (ang. *nitrate production rate* (NPR)). Również dla wszystkich badań wykonano konwencjonalny pomiar szybkości denityfikacji mierzony spadkiem stężenia azotu azotanowego (ang. *nitrate uptake rate* (NUR)).

## 2.0. Podstawy teoretyczne procesu usuwania azotu w procesie nitryfikacji–denitryfikacji

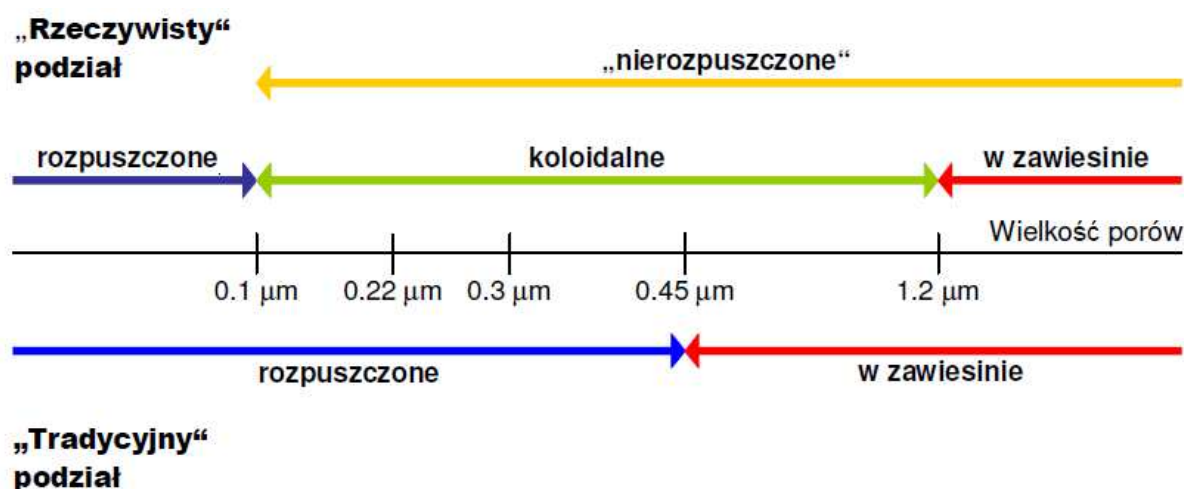
### 2.1. Formy występowania azotu w ściekach

Azot jest jednym z najważniejszych pierwiastków występujących na Ziemi. Stanowi on około 80% składu atmosfery (azot gazowy). Jest też zaliczany do pierwiastków biogennych. Azot wchodzi w skład białek i kwasów nukleinowych będących podstawowym budulcem organizmów żywych. Stanowi średnio 6,25% suchej masy organizmów żywych (Bothe i wsp., 2007). Azot atmosferyczny asymilowany jest przez bakterie *Azotobacter*, *Azospirillum* i *Rhizobium*. Organiczne związki azotu podlegają hydrolizie, a następnie mogą być budulcem masy komórkowej. Niektóre formy azotu ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ) mogą również podlegać procesom utleniania (nitryfikacja), a w warunkach anoksydacyjnych podlegają procesowi redukcji (denitryfikacja).

Pod względem ilościowym związki azotu, obok związków węgla, to najważniejszy składnik ścieków komunalnych. Azot zawarty w ściekach, ma niekorzystny wpływ na wody powierzchniowe. Nadmiar azotu amonowego może spowodować spadek stężenia rozpuszczonego tlenu w wodach powierzchniowych ze względu na wysokie zużycie tlenu podczas jego utlenienia (Rodriguez i wsp., 2011). Gdy występuje niedobór tlenu zawartego w wodach powierzchniowych, mogą pojawić się zaburzenia biocenozy tych wód, a stężenie tlenu rozpuszczonego w tych zbiornikach obniżyć się do poziomu poniżej, którego zostają zahamowane procesy tlenowe. Wprowadzenie do systemów wodnych nadmiernych ładunków azotu amonowego powoduje ich zakwaszanie i eutrofizację (Carrera i wsp., 2004; Lan i wsp., 2011; Jin i wsp., 2008; Rahimi i wsp., 2011). Prowadzi to do masowego wymierania fauny i flory zakwaszonych zbiorników (Lan i wsp., 2011; Campos i wsp., 2008). Zakwaszenie sprzyja natomiast rozwojowi glonów (Dymaczewski i wsp., 1997), co skutkuje pogorszeniem się jakości wody, stanowiąc bezpośrednie zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi (Fernandez-Nava i wsp., 2010). Nadmierna obecność azotanów w wodzie pitnej ( $> 10 \text{ g N/m}^3$ ) powoduje chorobę o nazwie methemoglobinemia (Bothe i wsp., 2007). Azotany zawarte w wodzie mogą również reagować z aminami I i II – rzędownymi tworząc rakotwórcze nitrozoaminy (Forman i wsp., 1985; Hu i wsp., 1999; Ono i wsp., 2000). Podtlenek azotu ( $\text{N}_2\text{O}$ ), będący fazą

pośrednią procesu denitryfikacji, jest również głównym trzecim najważniejszym gazem wywołującym efekt cieplarniany (Bothe i wsp., 2007).

W ściekach komunalnych azot występuje w czterech podstawowych formach: organicznego azotu amonowego (zarówno w formie zjonizowanej ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), jak i wolnego amoniaku ( $\text{NH}_3\text{-N}$ )), azotu azotynowego ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) i azotanowego ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ). Azot organiczny w ściekach można również podzielić na frakcje ze względu na wielkość cząsteczek, w których występują (rys. 2.1). Wyróżniamy frakcję: rozpuszczoną, koloidalną oraz zawiesinową (Czerwionka i Mąkinia, 2009).



Rys. 2.1. Frakcjonowanie azotu organicznego w zależności od wielkości cząstek, w których występuje (Czerwionka i Mąkinia, 2009).

Rozpuszczony azot organiczny może stanowić znaczącą frakcję azotu ogólnego zawartego w ściekach oczyszczonych (Czerwionka i Mąkinia, 2009). Azot organiczny rozpuszczony w odpływie składa się zarówno z form nierozkładalnych występujących w dopływających ściekach, takich jak puryny, pirydyny i pirymidyny (APHA, 1992), jak również z produktów metabolizmu mikroorganizmów osadu czynnego. Formy azotu w ściekach oczyszczonych mają inną budowę chemiczną niż formy występujące w ściekach surowych (Pagilla i wsp., 2006). W Tabeli 2.1 przedstawiono stężenia form azotu w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni ścieków. Z przedstawionych danych wynika, że główną część azotu ogólnego w ściekach surowych stanowi  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Guo i wsp. (2007) oraz Wu i wsp. (2007) podają, że  $\text{NH}_4\text{-N}$  w oczyszczalni w Pekinie stanowi ponad 95%  $\text{N}_{\text{og}}$ . W dużych oczyszczalniach ścieków w północnej Polsce (Gdańsk, Gdynia)  $\text{NH}_4\text{-N}$  stanowi 55-65%  $\text{N}_{\text{og}}$  (dane opublikowane przez SNG oraz PEWIK Gdynia).

Tabela 2.1. Formy azotu w ściekach surowych dopływających do komunalnych oczyszczalni ścieków w różnych krajach

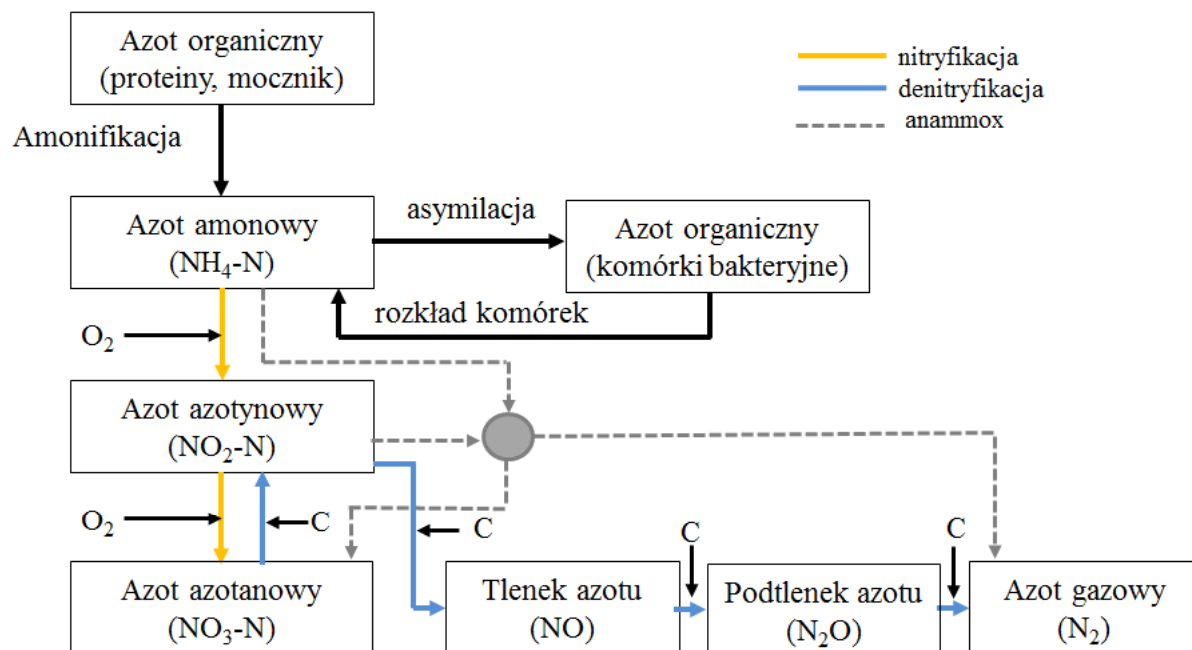
Autor	Oczyszczalnia	N <sub>og</sub> g N/m <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> -N g N/m <sup>3</sup>	NO <sub>x</sub> * g N/m <sup>3</sup>
William i wsp. (2008)	Breckenridge, Minnesota (USA)	38,9	31,4	0,59
	Wahpeton, Dakota Płn. (USA)	31,0	18,5	0,213
	Fargo, Dakota Płn. (USA)	37,4	29,9	0,209
	Moorhead, Minnesota (USA)	28,2	24,6	0,024
Pagilla i wsp. (2008)	Stickey (USA)	29,7	22,9	0,6
	Hinsdale (USA)	20,7	16,4	1,2
	Elmhurst (USA)	34,1	29,3	2,0
	Gdynia (Polska)	80	44,2	0,2
	Gdańsk (Polska)	79,2	51,2	0,2
	Elbląg (Polska)	56,7	29,8	0,3
	Słupsk (Polska)	61,7	37,1	0,1
Struk-Sokołowska (2010)	Sokołka (Polska)	83,3	46,1	37,2
Guo i wsp. (2007)	Pekin (Chiny)	40,4-61,2	40-60	0,2-1,2
Sirianuntapiboon S. i wsp. (2008)	Bangkok (Tajlandia)	39,5±0,3	-	-
Wu i wsp. (2007)	Pekin (Chiny)	68,5-110,2	65,4-105,7	0-2,76

\*suma NO<sub>3</sub>-N i NO<sub>2</sub>-N

Bardzo ważnym źródłem azotu dopływającego do części biologicznej komunalnych oczyszczalni ścieków są odcieki z beztlenowych procesów przeróbki osadu w komorach fermentacji. Charakterystyka odcieków została przedstawiona w punkcie 2.2. Dotychczas w Polsce, projekty zarówno nowych jak i modernizacji istniejących oczyszczalni ścieków w niewielkim stopniu uwzględniały dodatkowe możliwości usuwania ładunków azotu powstającego w procesach przeróbki osadów.

W trakcie oczyszczania ścieków azot organiczny ulega amonifikacji do azotu amonowego, który może być wykorzystany do budowy nowej masy komórkowej lub utleniony (w procesie nityfikacji) kolejno do NO<sub>2</sub>-N i NO<sub>3</sub>-N. Proces nityfikacji nie powoduje zmiany stężenia N<sub>og</sub> w ściekach, a jedynie zmienia się jego formę. Dopiero zastosowanie denityfikacji (redukcji NO<sub>3</sub>-N i NO<sub>2</sub>-N do azotu gazowego) pozwala trwale zmniejszyć stężenie azotu ogólnego w ściekach. Najważniejsze przemiany związków azotowych w trakcie oczyszczania biologicznego ścieków przedstawia rysunek 2.2. Dokładny opis procesów nityfikacji, denityfikacji oraz anammox znajduje się odpowiednio w punkcie 2.4, 2.5, 2.6.1.





Rys. 2.2. Przemiany związków azotu w ściekach w klasycznych układach oczyszczania

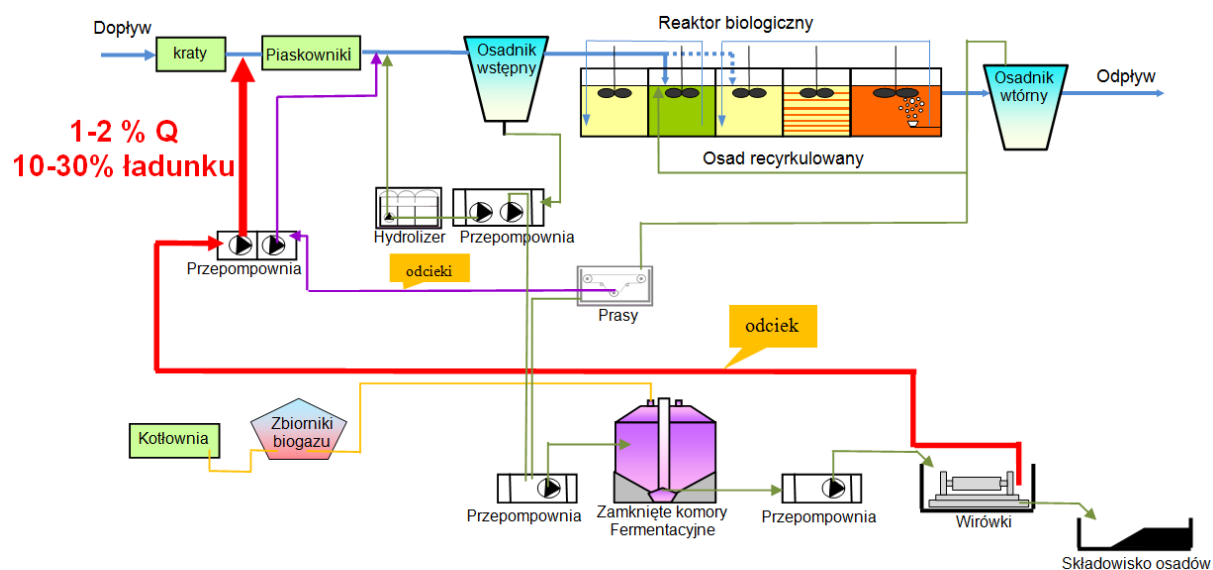
## 2.2. Charakterystyka odcieków powstających z odwadniania osadu pochodzącego z beztlenowych komór fermentacji

W komunalnych oczyszczalniach ścieków pojawia się produkt uboczny w postaci osadów ściekowych. Występują trzy rodzaje osadów ściekowych: wstępny (z osadników wstępnych), wtórny (z procesów oczyszczania biologicznego) i chemiczny (z procesów chemicznego strącania fosforu lub koagulacji i flokulacji). Wydzielone osady poddawane są procesom przeróbki prowadzącym do zmniejszenia ich ilości, zmiany składu, w tym do zmniejszenia zawartości substancji organicznych oraz stabilizacji biologicznej.

W dużych oczyszczalniach ścieków, osad wstępny i wtórny są kierowane do zamkniętych komór fermentacyjnych, gdzie zachodzi proces fermentacji beztlenowej mezofilowej lub rzadziej termofilowej. Przefermentowany osad jest doprowadzany do urządzeń odwadniających, w których powstają odcieki. Rysunek 2.3 pokazuje schemat technologiczny z miejscami powstawania odcieków i ich zrzutu do ciągu głównego w dużej oczyszczalni komunalnej na przykładzie oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku.

W odciekach występują wysokie stężenia azotu amonowego, ponieważ w czasie fermentacji azot organiczny zawarty w osadach ulega transformacji w procesach hydrolizy i amonifikacji do  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Oprócz tego odcieki mogą zawierać również wysokie stężenia związków

organicznych oraz zaadsorbowane zanieczyszczenia o charakterze hydrofobowych (Arnold i wsp., 2000; Marttinen i wsp., 2003). Obecnie najpopularniejszy sposób zagospodarowania odcieków jest zawracanie ich na początek głównego ciągu oczyszczania ścieków. Skutkuje to niewielkim wzrostem natężenia przepływu w granicach 1-2% i wprowadzeniem do ciągu głównego oczyszczalni ścieków dużego ładunku azotu, który może stanowić nawet 10-30% ładunku azotu znajdującego się w ściekach surowych (Fux i wsp., 2006; Oleszkiewicz, 2005; Dosta i wsp., 2007; Janosz-Rajczyk, 2004; Constantine i wsp., 2005; Thornton i wsp., 2007; Dosta i wsp., 2008).



Rys. 2.3. Schemat technologiczny gospodarki osadowej dla dużej oczyszczalni komunalnej na przykładzie oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku (opracowane na podstawie danych opublikowanych przez SNG)

W Tabeli 2.2 przedstawiono charakterystykę odcieków z odwadniania osadów poddanych procesowi fermentacji metanowej. Najniższe stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  odcieku podaje Peng i wsp. (2012)  $311 \pm 34 \text{ g N/m}^3$ . Natomiast Fux i wsp. (2006) podaje najwyższe stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  ( $1710 \text{ g N/m}^3$ ) w odciekach w oczyszczalni Brisbane (Australia). We wszystkich badanych odciekach odczyn pH jest zasadowy. Zakres wartości odczynu pH badanych odcieków kształtuje się od 7 w Gdańsku (Obarska–Pempkowiak i wsp., 2009) do 9,4 w oczyszczalni ścieków Kumamoto w Japonii (Zhang i wsp., 2010).

Kolejnym istotnym czynnikiem jest stężenie związków organicznych wyrażonych jako biologiczne pięciodniowe zapotrzebowanie tlenu ( $\text{BZT}_5$ ). Nie wszyscy autorzy cytowani w Tabeli 2.2 podają wartość  $\text{BZT}_5$ . Zarówno najniższy i najwyższy wynik podaje Obarska–Pempkowiak i wsp. (2009) w zakresie od 7,6 do  $1078 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ . Wysoka rozbieżność wyników występuje również w opisie pracy oczyszczalni w Gliwicach gdzie w odciekach wielkość

BZT<sub>5</sub> wahała się w granicach od 40 do 220 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (Ćwikła i Konieczny, 2009). Natomiast Qiao i wsp. (2008) podają średnie stężenie BZT<sub>5</sub> wynoszące 100-210 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Natomiast stężenie związków organicznych wyrażonych jako ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu) jest różne zależnie od badanej oczyszczalni. Najniższe ChZT wykazano w Gliwicach 79,5 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (Ćwikła i Konieczny, 2009), najwyższe zaś w Gdańsku 8493 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (Obarska-Pempkowiak i wsp., 2009). Jednocześnie autorzy wskazują, że związki organiczne zawarte w odciekach są mało podatne na rozkład biologiczny i nie stanowią dobrego źródła węgla potrzebnego do przebiegu procesu denitryfikacji. Świadczą o tym niskie proporcje stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT wynoszące od 0,14 do 0,4 (Fux i wsp., 2006; Gajewska i Obarska-Pempkowiak, 2008). Wprowadzanie odcieków do głównego ciągu oczyszczania ścieków powoduje spadek proporcji węgla organicznego do azotu (współczynnik C/N). Osady poddawane są stabilizacji w procesie fermentacji metanowej (mezofilowej) w efekcie odcieki mają wyższą temperaturę niż ścieki surowe. Temperatura odcieków prezentowanych w Tabeli 2.2 wahała się w stosunkowo wąskim zakresie 30-40°C, przy czym średnia temperatura to 35°C. Stężenie fosforu w odciekach jest różne i zależy od stosowanego wytrącania struwitu oraz od sposobu usuwania fosforu ze ścieków w głównym ciągu oczyszczalni. Jeżeli fosfor strącony jest chemicznie lub wytrącony jest struwit, odcieki posiadają niskie stężenia fosforu (np. oczyszczalnia w Barcelonie: 20 g P/m<sup>3</sup> (Perez i wsp., 2007)). W kanadyjskich oczyszczalniach odcieki zawierają ponad 200 g P/m<sup>3</sup> (Surmacz-Górska, 2010). Przyczyną wysokiego stężenia fosforu jest podwyższona biologiczna defosfatacja w bioreaktorach w ciągu głównym, objawiająca się podwyższonym poborem fosforu przez bakterie akumulujące fosforany (np. PAO) (Surmacz-Górska, 2010). Opis metod oczyszczania odcieków znajduje się w punktach 2.3, 2.4, 2.5, 2.6.

Tabela 2.2. Charakterystyka odcieków z odwadniania osadów poddanych procesowi fermentacji metanowej

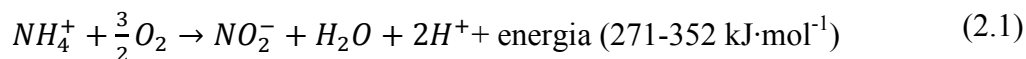
<b>Źródło</b>	<b>Pochodzenie odcieków</b>	<b>Zaw og</b> g/m <sup>3</sup>	<b>Zaw org</b> g/m <sup>3</sup>	<b>NH<sub>4</sub>-N</b> g N/m <sup>3</sup>	<b>BZT<sub>5</sub></b> g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	<b>ChZT</b> g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	<b>P<sub>og</sub></b> g P/m <sup>3</sup>	<b>pH</b> -	<b>Temp.</b> [°C]
Fux i wsp. (2006)	Brisbane, Australia	95-6132	-	943-1710	-	-	-	8,0-8,6	-
Wett i wsp. (1998)	Strass, Austria	-	-	1250-1700	-	700-1000	-	-	30-35
Jenicek (2005)	Praga, Czechy	150-1350	-	943-1513	-	390-2720	-	7,18-8,42	-
Horn i wsp. (1994)	Frederikshavn, Dania	-	-	890	-	690	26,7	7,6	-
Perez i wsp. (2007)	Barcelona, Hiszpania	675-700	-	700-800	110-130	1500-2000	19-20	8	35
Gali i wsp. (2006a)	Barcelona, Hiszpania	700±25	600±25	850±50	120±20	1700±300	20 ± 2	8 ± 0,1	35 ± 0,5
Dosta i wsp. (2005)	Barcelona, Hiszpania	675	-	800-900	-	1500-2000	19,3	8,2	35
Dosta i wsp. (2008)	Barcelona, Hiszpania	610-690	-	656-747	-	1215-1436	-	7,86-7,93	35
Qiao i wsp. (2008)	Kumamoto, Japonia	20-100	-	600-1010	100-210	-	-	7,9-9,1	-
Zhang i wsp. (2010)	Kumamoto, Japonia	40-100	-	428-1200,5	150,1-200,8	178,1-274,3	-	8,16-9,37	-
Zhang. i wsp. (2010)	Kumamoto, Japonia	50-100	-	800-1000	150-200	180-280	-	8,0	-
Surmacz-Górska (2010)	Kanada			910			215		30-40
Arnold i wsp. (2000)	Inglolstadt, Niemcy	<400	-	600-700	-	800-1300	-	8,2-8,4	-
Kolisch i Rolfs (2000)	Wupperverband, Niemcy	1700-2900	800-3700	379-927	-	930-5200	-	-	-

Podstawy teoretyczne

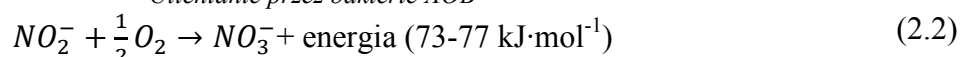
<b>Źródło</b>	<b>Pochodzenie odcieków</b>	<b>Zaw og g/m<sup>3</sup></b>	<b>Zaw org g/m<sup>3</sup></b>	<b>NH<sub>4</sub>-N g N/m<sup>3</sup></b>	<b>BZT<sub>5</sub> g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></b>	<b>ChZT g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></b>	<b>Pog g P/m<sup>3</sup></b>	<b>pH -</b>	<b>Temp. [°C]</b>
Obarska-Pempkowiak i wsp. (2009)	Gdańsk, Polska	64-6954	27-4542	353-1100	11,2-1078	400-8493	-	7-8	-
Ćwikła i Konieczny (2009)	Gliwice, Polska	14,4-292,4	-	416-887	40-220	79,5-869	4,67-114	7,3-8	-
Bernat i wsp. (2013)	Olsztyn, Polska	-	-	585±65,3	-	1390±242,3	-	-	-
Gustavsson i wsp.(2008)	Malmö, Szwecja	760	-	910	-	-	-	-	-
Ivanov i wsp. (2009)	Ukraina	460±50	430±50	690±8	-	205±4	-	7,69±0,02	-
Yu i wsp. (2011)	Chiny, Xi'an	2461	1385	625,9	-	1948,9	103	7,14	-
Ghyoot i wsp. (1999)	Belgia, Aartselaar	-	468	-	123	470	28	-	-
Mala i Mali (2010)	Brno, Czechy	36-896	28-878	783-1419	-	847-1548	2,9-21,9	7,82-8,22	-
Peng i wsp. (2012)	Chiny, Pekin	-	-	311±34	-	165±54	-	7,55 ±0,3	-
Joss i wsp. (2009)	Zurich	-	250±50	650±50	-	630 ±50	-	7,8±0,1	-
	Gallen	-	370±550	890±100	-	-	-	-	-
	Holandia	-	5±5	760±75	-	200±30	-	7,7±0,1	-

### 2.3. Proces nitryfikacji

Nitryfikacja jest powszechnie uważana za dwuetapowy proces utleniania amoniaku ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) do azotanów poprzez azotyny ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) (równanie 2.1; 2.2).



*Utlenianie przez bakterie AOB*

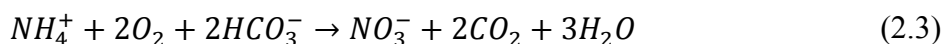


*Utlenianie przez bakterie NOB*

Proces ten może być prowadzony przez autotroficzne i heterotroficzne bakterie nitryfikacyjne. Bakterie autotroficzne z grupy *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosovibrio* oraz *Nitrosolobus*, ogólnie znane jako AOB (ang. *ammonia oxidizing bacteria*), odpowiedzialne są za utlenienie azotu amonowego do azotynów (czyli tzw. nitrytacja). Drugi etap, tj. utlenienie azotynów do azotanów (czyli tzw. nitratacja), zachodzi przy udziale bakterii należących do grup *Nitrobacter*, *Nitrospina* oraz *Nitrococcus* ogólnie zwanych NOB (ang. *nitrite oxidizing bacteria*) (Dosta i wsp., 2007; Ruiz i wsp., 2003; Dincer i Kargi, 2000; Guo i wsp., 2009; Blackburne i wsp., 2008; Fernandes i wsp., 2013). Drugi etap utleniania zachodzi zwykle znacznie szybciej. Dlatego też  $\text{NO}_2\text{-N}$  na ogół nie występuje w ściekach oczyszczonych (Bartoszewski, 2011). Chociaż nitryfikacja uważana jest jako autotroficzny proces, to jednak w ostatnich latach spotyka się coraz więcej heterotroficznych bakterii nitryfikacyjnych. W pracy Zhao i wsp. (1999) autorzy zauważyli, że w porównaniu do bakterii autotroficznych, heterotroficzne bakterie nitryfikacyjne ogólnie mają tendencje do szybkiego wzrostu z większą wydajnością, wymagają niższego stężenia tlenu i tolerują bardziej kwaśne środowiska. Bakterie nitryfikacyjne AOB i NOB są bezwzględnie tlenowcami - potrzebują obecności rozpuszczonego tlenu.

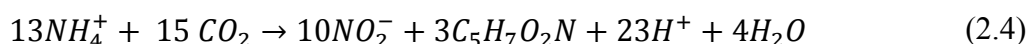
#### 2.3.1. Stechiometria i kinetyka nitryfikacji

Wydatek energii reakcji pierwszej wynosi  $271\text{-}352 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i jest wyższy od wydatku energii drugiej reakcji, wynoszącej  $73\text{-}77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Wydzielona energia jest magazynowana i wykorzystywana do asymilacji nowych komórek (Sadecka, 2010). Ogólne równanie dwustopniowego utleniania amoniaku można zapisać w sposób następujący: (USEPA, 2010)

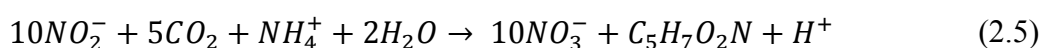


Do wzrostu komórek bakterie nityfikacyjne wykorzystują energię uzyskaną w wyniku utleniania amoniaku i azotynów. W porównaniu do katabolizmu nityfikacji, jej anabolizm jest bardziej złożony. Stechiometryczne reakcje dla anabolizmu  $NH_4^+$  i  $NO_2^-$  można zapisać następująco (Henze i wsp., 2002):

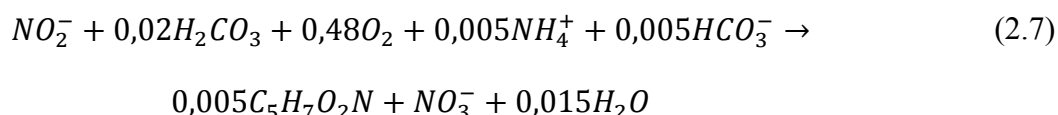
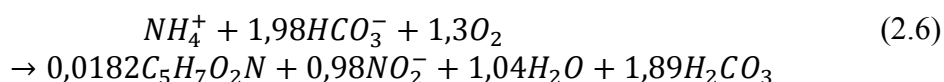
- dla bakterii AOB



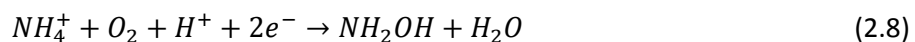
- dla bakterii NOB



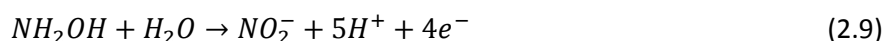
Równania powyżej są podstawą do obliczenia wydajności biomasy, zapotrzebowania na tlen oraz określenia wpływu nityfikacji na zasadowość (Sadecka, 2010; Miksch i Sikora, 2010). Sumarycznie reakcje stechiometryczne utlenienia  $NH_4^+$  i  $NO_2^-$  dla procesów katabolicznych i anabolicznych przedstawiają równania 2.6 i 2.7.



W rzeczywistości utlenianie  $NH_4$ -N przez AOB jest bardziej złożone i odbywa się w dwóch etapach najpierw  $NH_4 - N$  jest utleniany do hydroksylaminy ( $NH_2OH$ ), przy czym proces ten jest katalizowany przez enzym monoksygenazę amoniaku (AMO):



W drugim etapie  $NH_2OH$  jest utleniana do  $NO_2^-$ , przy czym proces ten jest katalizowany przez enzymy oksydoreduktazy hydroksylaminy (HAO)



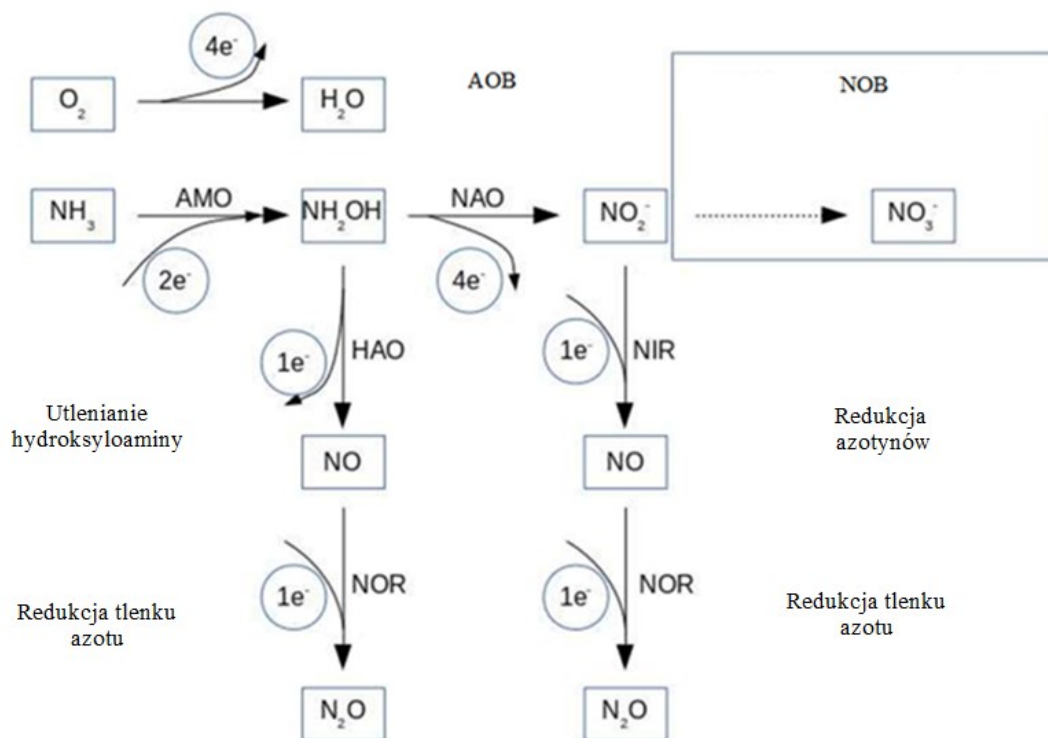
W wyniku tej reakcji zostają uwolnione cztery elektrony, z których dwa są zawracane do AMO, do utrzymania procesu utlenienia  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Pozostałe dwa elektrony są dostępne dla potrzeb redukcji  $\text{CO}_2$  i wykorzystanie  $\text{O}_2$  jako akceptora elektronów.

Istnieją dwie odrębne ścieżki przemian metabolicznych bakterii AOB, które odpowiadają za produkcję  $\text{N}_2\text{O}$  podczas utleniania amoniaku. Są to tzw. autotroficzna denityfikacja oraz utlenianie hydroksylaminy. Obie ścieżki zostały przedstawione na rysunku 2.4.

Autotroficzna denityfikacja obejmuje redukcję azotynów to tlenku azotu (NO) poprzez reduktazę azotynową (NOR) i jego dalszą redukcję do podtlenku azotu przez reduktazę podtlenku azotu ( $\text{N}_2\text{OR}$ ) (Schneider, 2013). Bakterie AOB nie posiadają jednak enzymów odpowiedzialnych za redukcję  $\text{N}_2\text{O}$  i dlatego też  $\text{N}_2\text{O}$  jest produktem końcowym autotroficznej denityfikacji. Donorem elektronów dla redukcji azotynów i NO może być hydroksylamina, wodór lub amoniak. Autotroficzna denityfikacja jest głównym źródłem produkcji  $\text{N}_2\text{O}$  w osadzie czynnym w warunkach tlenowych, a badania w pełnej skali wykazały, że aktywność denityfikacyjna bakterii AOB może odpowiadać nawet 83% emisji  $\text{N}_2\text{O}$  zależnie od stężenia tlenu (Law i wsp., 2012a).

W drugiej ścieżce  $\text{N}_2\text{O}$  produkowany jest podczas utleniania amoniaku ( $\text{NH}_3$ ), który jest prawdziwym substratem dla bakterii AOB.  $\text{NH}_3$  jest utleniany przez monooksygenazę amoniaku (AMO) do hydroksylaminy, która następnie utleniana jest przez oksydoreduktazę hydroksylaminy (HAO) do tlenku azotu (NO). Tlenek azotu jest następnie redukowany przez NOR do podtlenku azotu ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Od niedawna pojawia się coraz więcej dowodów na to, że ten ścieżka metaboliczna może odgrywać bardzo ważną rolę w produkcji  $\text{N}_2\text{O}$  podczas nityfikacji. Większa produkcja  $\text{N}_2\text{O}$  może być wywoływana przez zmianę warunków anoksydacyjnych do tlenowych, wyższe stężenia wolnego amoniaku ( $\text{NH}_3$ ) oraz podwyższony poziom pH (Law i wsp. 2012b).





Rys. 2.4. Schemat utleniania amoniaku przez bakterię AOB i produkcji N<sub>2</sub>O (na podstawie Schneider (2013))

Szybkość wzrostu bakterii nitryfikacyjnych w zależności od stężenia tlenu i substratu (amoniaku dla bakterii AOB lub azotynów dla NOB), opisuje równanie Monoda:

$$r_{N,AOB} = \mu_{max,AOB} \cdot \frac{S_O}{K_{O,AOB} + S_O} \cdot \frac{S_{NH4}}{K_{NH4} + S_{NH4}} \cdot X_{AOB} \quad (2.11)$$

$$r_{N,NOB} = \mu_{max,NOB} \cdot \frac{S_O}{K_{O,NOB} + S_O} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{NO2} + S_{NO2}} \cdot X_{NOB} \quad (2.12)$$

gdzie:

- $r_{N,AOB}$  - szybkości wzrostu bakterii AOB [g/m<sup>3</sup>·d]
- $r_{N,NOB}$  - szybkości wzrostu bakterii NOB [g/m<sup>3</sup>·d]
- $\mu_{max,AOB}$  - stała szybkości wzrostu bakterii AOB [d<sup>-1</sup>]
- $\mu_{max,NOB}$  - stała szybkości wzrostu bakterii NOB [d<sup>-1</sup>]
- $K_{NH4}$  - stała nasycenia dla NH<sub>4</sub>-N [g N/m<sup>3</sup>]
- $K_{NO2}$  - stała nasycenia dla NO<sub>2</sub>-N [g N/m<sup>3</sup>]
- $K_{O,AOB}$  - stała nasycenia dla tlenu rozpuszczonego [g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>]
- $K_{O,NOB}$  - stała nasycenia dla tlenu rozpuszczonego [g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>]
- $S_{NH4}$  - stężenie NH<sub>4</sub>-N [g N/m<sup>3</sup>]
- $S_{NO2}$  - stężenie NO<sub>2</sub>-N [g N/m<sup>3</sup>]
- $S_O$  - stężenie tlenu rozpuszczonego [g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>]
- $X_{AOB}$  - stężenie biomasy bakterii AOB [g/m<sup>3</sup>]
- $X_{NOB}$  - stężenie biomasy bakterii NOB [g/m<sup>3</sup>]

Szybkość wzrostu bakterii nityfikacyjnych można zapisać również za pomocą niżej podanych równań (2.13,2.14):

$$r_{N,NH_4-N} = -\frac{r_{N,AOB}}{Y_{AOB}} \quad (2.13)$$

$$r_{N,NO_2-N} = -\frac{r_{N,NOB}}{Y_{NOB}} \quad (2.14)$$

gdzie:

- $r_{N,NH_4-N}$  - szybkość utleniania  $NH_4-N$  [g N/g smo·d]
- $r_{N,NO_2-N}$  - szybkość utleniania  $NO_2-N$  [g N/g smo·d]
- $Y_{AOB}$  - współczynnik wydajności wzrostu bakterii AOB [g  $O_2$ /g N]
- $Y_{NOB}$  - współczynnik wydajności wzrostu bakterii NOB [g  $O_2$ /g N]

Dla bakterii AOB wartości  $K_{O,AOB}$  wahają się w zakresie 0,29-1,3 g  $O_2/m^3$ , natomiast dla bakterii NOB wartości  $K_{O,NOB}$  wahają się w zakresie 0,25-1,27 g  $O_2/m^3$  co pokazuje Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Typowe wartości współczynników kinetycznych i stechiometrycznych dla bakterii nityfikacyjnych

Źródło	Współczynnik wydajności		stała szybkość wzrostu		Stała nasycenia amoniakiem		Stała nasycenia tlenem	
	$Y_{AOB}$	$Y_{NOB}$	$\mu_{max, AOB}$	$\mu_{max, NOB}$	$K_{NH_4}$	$K_{NO_2}$	$K_{O,AOB}$	$K_{O,NOB}$
	g smo/g N		$d^{-1}$		g N/ $m^3$		g $O_2/m^3$	
Knowles i wsp. (1965)	-	-	1,97	1,4	0,084	0,00019	-	-
Nyhius (1985)	-	-	0,96	0,38	0,056	0,00017	0,5	0,75
Dombrowski (1991)	-	-	0,33	0,46	0,714	-	0,29	1,1
Wiesmann (1994)	0,147	0,042	0,77	1,08	0,028	-	0,3	1,1
Lindemann (2002)	0,142	0,048	0,18	0,46	0,079	0,0003	0,25	1,27
Klimiuk i Łebkowska (2008)	-	-	0,3-2,2	0,4-3	0,2-2,0	0,2-5,0	-	-
USEPA (2010)	-	-	-	-	0,14	0,28	0,79	0,47
Mąkinia (2010)	0,03-0,13	0,02-0,08	0,46-2,2	0,28-3	0,06-5,6	0,06-8,4	0,3-1,3	0,25

### 2.3.2. Wpływ czynników środowiskowych na proces nityfikacji

Organizmy odpowiedzialne za proces nityfikacji są wrażliwe na szereg czynników środowiskowych, takich jak odczyn pH, zasadowość ścieków, stężenie rozpuszczonego tlenu, temperatura, wiek osadu, obciążenie osadu i substancje toksyczne. Wpływ poszczególnych czynników na szybkość procesu został opisany w dalszej części rozdziału.

### Wpływ temperatury na proces nitryfikacji

Dane literaturowe dotyczące wpływu temperatury na proces nitryfikacji są niejednoznaczne. Zdaniem [Antonίου i wsp. \(1990\)](#) najkorzystniejsza temperatura dla procesu nitryfikacji to 15-25°C. [Surmacz-Górska \(2010\)](#) podaje iż proces ten przebiega najszybciej w temperaturze powyżej 20°C. [Miksch i Sikora \(2010\)](#) podają iż niska temperatura (poniżej 8-10°C) powoduje hamowanie drugiej fazy nitryfikacji i nagromadzenie się w odpływie azotynów, natomiast poniżej 5°C nitryfikacja ustaje. Tabela 2.4 przedstawia zależność szybkości wzrostu bakterii AOB i NOB od temperatury. W zakresie temperatur od 10 do 15°C szybkość przyrostu bakterii NOB jest wyższa w porównaniu do szybkości wzrostu bakterii AOB. Natomiast w temperaturze 30°C szybkość wzrostu bakterii NOB jest hamowana i jest niższa niż bakterii AOB w tej samej temperaturze.

Tabela 2.4. Szybkość wzrostu bakterii nitryfikacyjnych ([Kunst i wsp., 2002](#))

Temp. [°C]	AOB szybkość wzrostu [d <sup>-1</sup> ]	NOB szybkość wzrostu [d <sup>-1</sup> ]	Wiek osadu [d]
10	0,29	0,58	3,44
20	0,76	1,04	1,32
30	1,97	1,87	0,53

Bardzo często autorzy opisują wpływ temperatury na szybkość procesu nitryfikacji uproszczonym równaniem Arrheniusa:

$$r_{N,T} = r_{N,20} \theta^{(T-20)} \quad (2.15)$$

gdzie:

- $r_{N,T}$  - szybkość nitryfikacji w zależności od temperatury mg N/(g smo·h)
- $r_{N,20}$  - szybkość nitryfikacji w temperaturze 20°C, mg N/(kg mo·h)
- $\theta$  - współczynnik korekcji temperatury Arrheniusa

Wartości literaturowe współczynnika korekcji temperatury Arrheniusa  $\theta$  dla procesu nitryfikacji zostały zestawione w Tabeli 2.5.

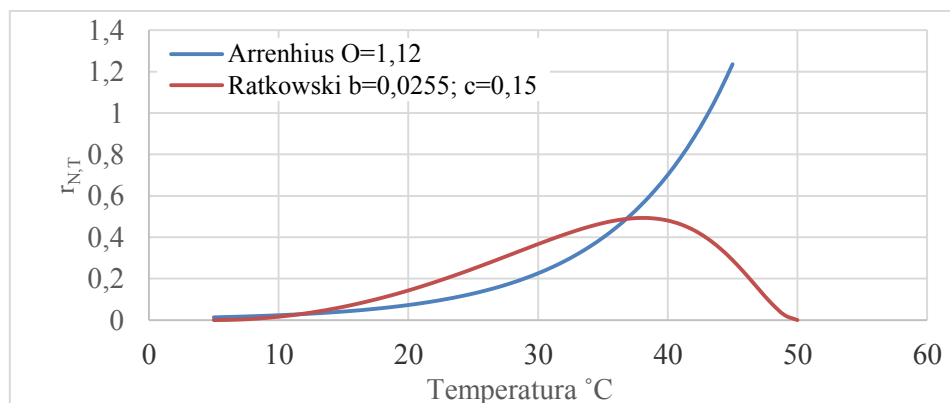
Tabela 2.5. Wartości współczynnika korekcji temperatury Arrheniusa ( $\theta$ ) w procesie nityfikacji przedstawione przez różnych autorów

$\theta$ [-]	Warunki	Literatura
1,103	Nityfikacja dla bakterii AOB, T=5-30°C	Margesin i Schinner (1999)
1,103	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB 10 i 20 °C	Margesin i Schinner (1999)
1,028	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB MLVSS=430 mg/dm <sup>3</sup> , T=4-33 °C	Margesin i Schinner (1999)
1,061	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB MLVSS=1200 mg/dm <sup>3</sup> T=4-25 °C	Margesin i Schinner (1999)
1,129	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB MLVSS=3200 mg/dm <sup>3</sup> T=4-25 °C	Margesin i Schinner (1999)
1,116	Nityfikacja dla bakterii AOB, T=6-14 °C	Margesin i Schinner (1999)
1,103	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB, T=10°C	Margesin i Schinner (1999)
1,044	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB, T=5-10 °C	Margesin i Schinner (1999)
1,116	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB, T=19-21 °C	Gujer (1977)
1,123	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB, T=15-20 °C	Downing i wsp. (1964)
1,13	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB, T=20-30 °C	Lijklema (1973)
1,12	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB, T=10-25 °C	Henze i wsp. (1995)
1,03	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB, T=35-50 °C	Lopez –Vazquez i wsp. (2014)
1.086-1.109	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB, ograniczone stężenie amoniaku	Salveti i wsp. (2006)
1.023–1.081	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB, ograniczone stężenie tlenu	Salveti i wsp. (2006)
1,088	Nityfikacja dla bakterii AOB i NOB	Jørgensen (1979)

Zależność wzrostu szybkości bakterii nityfikacyjnych od temperatury może być również opisana równaniem Ratkowsky'ego (równanie 2.16) (Ratkowsky i wsp., 1983). Równanie to dodatkowo uwzględnia temperaturę minimalną i maksymalną wpływającą na wzrost szybkości bakterii AOB i NOB. Porównanie krzywej Arrheniusa przy  $\Theta = 1,12$  z krzywą Ratkowsky'ego przedstawia rysunek 2.16.

$$\sqrt{r_{N,T}} = b(t - t_{min})[(1 - e^{c(t-t_{max})})] \quad (2.16)$$

gdzie: b i c to parametry empiryczne.



Rys. 2.5. Porównanie krzywej Arrheniusa z krzywą Ratkowsky'ego

## Wpływ odczynu pH i zasadowości na proces nityfikacji

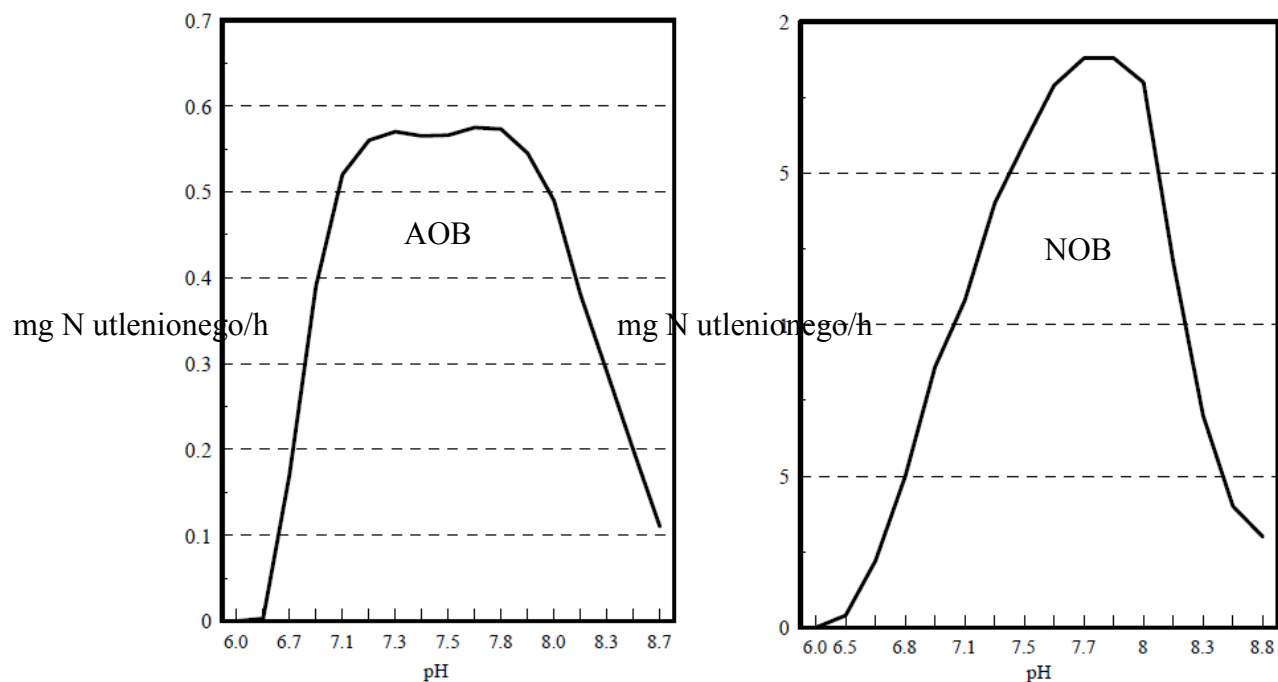
Wartość odczynu pH ma istotny wpływ na rozwój mikroorganizmów. Autorzy podają różne zakresy optymalnego odczynu dla procesu nityfikacji. Ruiz i wsp. (2003) stwierdził, że nityfikacja może zachodzić w szerokim zakresie pH między 6,45 do 8,95. Autorzy podają, iż pH poniżej 6,45 i powyżej 8,95 powoduje zahamowanie utleniania zarówno amoniaku jak i azotynów. Natomiast Shammass (1986) stwierdził, że odpowiedni odczyn pH dla procesu nityfikacji wynosi  $8 \pm 0,5$ . Do innych wniosków doszedł Park i wsp. (2007), jego zdaniem najbardziej korzystne pH dla bakterii AOB mieści się w przedziale  $8,2 \pm 0,3$ , natomiast dla NOB  $7,9 \pm 0,4$ . Również Malej (1999) badał wpływ pH na proces nityfikacji i doszedł do wniosku, że odpowiedni odczyn pH mieści się w granicach  $7,5 \div 8,5$ . Jeżeli jest niższy, ale utrzymuje się na stabilnym poziomie, wówczas osad potrafi się dostosować do mniej sprzyjających warunków. Poniższa zależność przedstawia wpływ odczynu pH na maksymalną szybkość przyrostu bakterii nityfikacyjnych (AOB i NOB) (Sadecka, 2010):

$$\mu_{max,AOB/NOB} = \mu_{N,AOB/NOB} [1 - 0,833(7,2 - pH)] \quad (2.17)$$

gdzie:

$\mu_{N,AOB,NOB}$  - stała szybkości przyrostu dla bakterii AOB i NOB [ $d^{-1}$ ]

Kolejnym bardzo ważnym parametrem jest odpowiednio wysoka zasadowość ścieków, ponieważ odpowiada za utrzymanie pH ścieków na stałym poziomie. Z równania 2.3 wynika, że w wyniku utlenienia 1 grama  $NH_4-N$  zasadowość zmniejsza się o 7,14 g  $CaCO_3$  (Dymaczewski i wsp., 1997). Jeśli zasadowość wyczerpie się, jednocześnie następuje spadek pH ścieków, wpływa to negatywnie na proces nityfikacji. Rysunek 2.6 przedstawia wpływ pH na szybkość nitytacji i nitratacji (Grady i Lim, 1980). Szybkość utleniania azotu przez bakterie AOB osiąga maksymalne wartości dla szerszego przedziału odczynu pH niż szybkość utleniania azotu przez bakterie NOB.



Rys. 2.6. Wpływ pH na szybkość nitytacji i nitratacji (Grady i Lim, 1980)

### Wpływ stężenia tlenu rozpuszczonego na proces nityfikacji

Bardzo istotny wpływ na przebieg procesu nityfikacji ma stężenie rozpuszczonego tlenu. Zgodnie z równaniem 2.1 i 2.2 dla utlenienia 1g  $\text{NO}_2\text{-N}$  do  $\text{NO}_3\text{-N}$  potrzeba 1,14 g  $\text{O}_2$ , natomiast dla utlenienia 1 g  $\text{NH}_4\text{-N}$  do  $\text{NO}_2\text{-N}$  potrzeba 3,43 g  $\text{O}_2$ . Sumarycznie nityfikacja potrzebuje 4,57 g  $\text{O}_2/\text{g N}$ . Jak się okazuje w praktyce wartości te są nieznacznie niższe. Crites i Tchobanglous (1998) stwierdzili, że zapotrzebowanie na tlen wynosi 4,25 g  $\text{O}_2/\text{g N}$ , ponieważ część azotu amonowego nie zostaje utleniona do azotanów ale wykorzystana jest do syntezy nowej biomasy. Z kolei część azotynów, zostaje zredukowana do azotu gazowego w niedotlenionych miejscach komory napowietrzania.

Niskie stężenia tlenu pozwalają na ograniczenie lub nawet całkowite zahamowanie wzrostu bakterii NOB, co pozwala uzyskać warunki, w których zachodzi częściowa nityfikacja (nityrtacja). Dzieje się tak, ponieważ bakterie NOB wykazują mniejsze powinowactwo do tlenu niż bakterie AOB, co może być przyczyną wypłukiwania bakterii NOB z reaktorów przy niskich stężeniach tlenu rozpuszczonego (Ciudad i wsp., 2007).

### Wpływ wieku osadu na proces nitryfikacji

Należy zaznaczyć, że z uwagi na powolny wzrost bakterii nitryfikacyjnych, musi być utrzymany długi wiek osadu. Odpowiedni wiek osadu w warunkach powinien wynosić od kilku do kilkunastu dni. Wymagany wiek osadu zależy od obciążenia osadu jak również od temperatury. Obniżenie się temperatury wymaga podwyższenia wieku osadu i zmniejszenia jego obciążenia (Malej, 1999).

### Wpływ stężenia wolnego amoniaku i wolnego kwasu azotawego

Według Anthonisen i wsp. (1976) szybkość nitryfikacji zależy od stężenia wolnego amoniaku (FA). Ten rodzaj inhibicji może występować podczas oczyszczania ścieków o wysokim stężeniu azotu amonowego. Stężenie wolnego amoniaku w ściekach uzależnione jest od stężenia jonu amonowego, z którym wolny amoniak pozostaje w następującej równowadze:



Stan równowagi zależy od odczynu pH ścieków i temperatury. Stężenie wolnego amoniaku wyznaczane jest następująco (Anthonisen i wsp., 1976):

$$FA \text{ (jako } NH_3 - N) = \frac{17}{14} \cdot \frac{S_{NH_4-N} \cdot 10^{pH}}{K_{D,NH_3-N} + 10^{pH}} \quad (2.19)$$

gdzie:

$$K_{D,NH_3-N} = \exp\left(\frac{6344}{273 + ^\circ C}\right) \quad (2.20)$$

FA - stężenie wolnego amoniaku [g N/m<sup>3</sup>]

$S_{NH_4}$  - stężenie azotu amonowego [g N/m<sup>3</sup>]

Stężenie wolnego kwasu azotawego jest opisany przy użyciu równania:

$$FNA \text{ (jako } HNO_2) = \frac{46}{14} \cdot \frac{S_{NO_2-N}}{K_{D,NO_2-N} \cdot 10^{pH}} \quad (2.21)$$

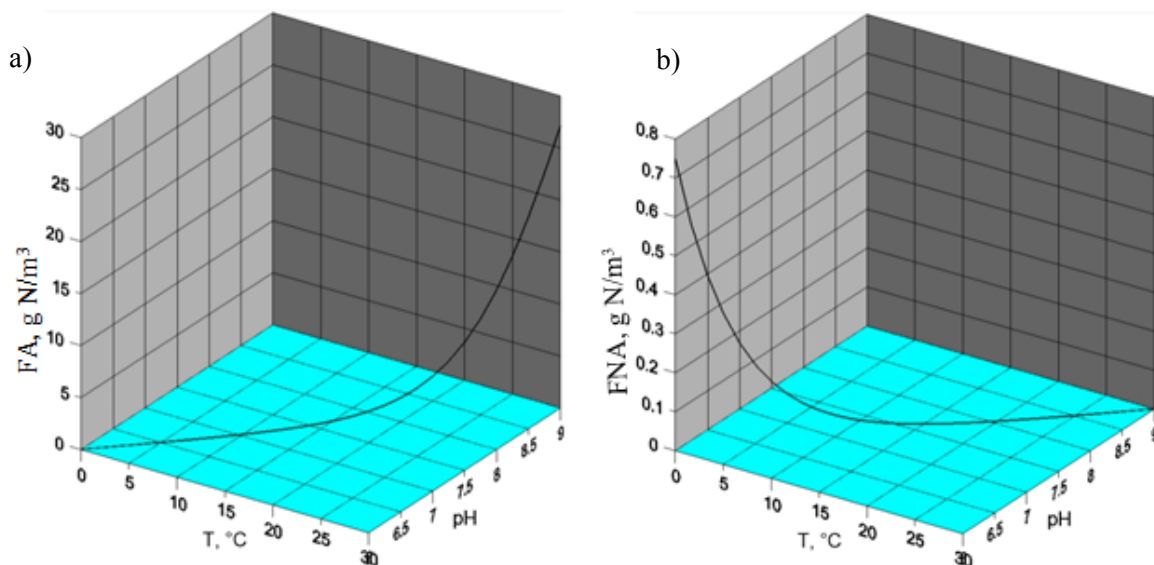
gdzie:

$$K_{D,NO_2-N} = \exp\left(-\frac{2300}{273 + ^\circ C}\right) \quad (2.22)$$

FNA - stężenie wolnego kwasu azotawego [g N/m<sup>3</sup>]

$S_{NO_2}$  - stężenie azotu azotynowego [g N/m<sup>3</sup>]

Wykresy zależności stężenia wolnego amoniaku i wolnego kwasu azotawego od temperatury i odczynu pH (równania 16 i 19) przedstawia rysunek 2.7.

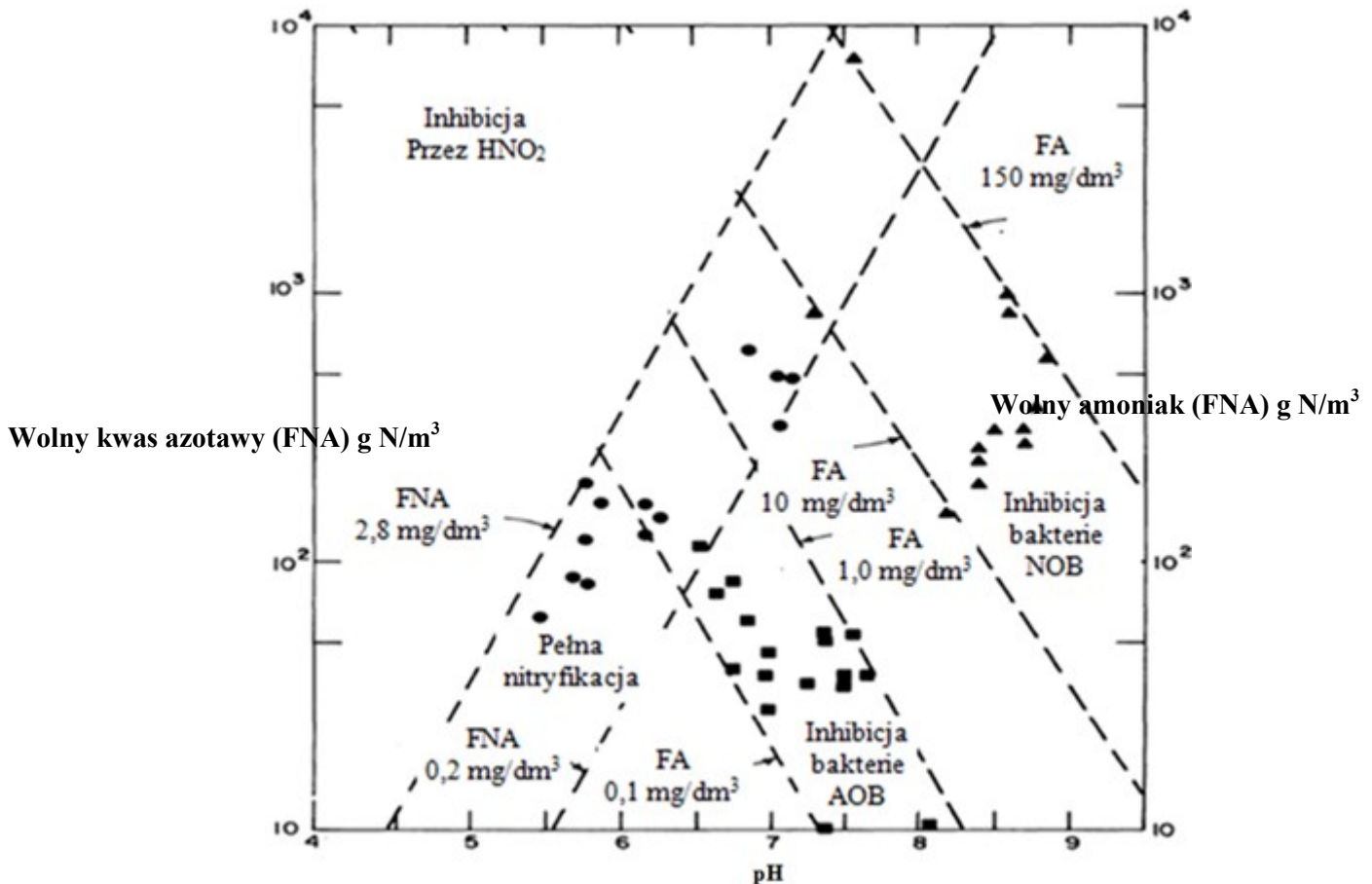


Rys. 2.7. Zależność stężenia wolnego amoniaku (a) i wolnego kwasu azotawego (b) od temperatury i odczynu pH

[Anthonisen i wsp. \(1976\)](#) stwierdzili szerokie zakresy stężeń wolnego amoniaku (FA) i kwasu azotawego (FNA) hamujących wzrost bakterii AOB i NOB. Wzrost odczynu pH, temperatury i stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$  powoduje wzrost stężenia wolnego amoniaku w środowisku i jego negatywny wpływ na nitryfikację. Zahamowanie drugiej fazy nitryfikacji prowadzonej przez bakterie NOB następuje przy przekroczeniu granicy stężenia FA wynoszącego  $0,1\text{-}1\text{ g N/m}^3$ . Przekroczenie kolejnej granicy na poziomie  $10\text{-}150\text{ g N/m}^3$  oznacza zahamowanie obu faz nitryfikacji, ponieważ stężenie FA na tym poziomie oddziałuje negatywnie na bakterie AOB. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku FNA, gdzie inhibicja bakterii nitryfikacyjnych rozpoczyna się przy stężeniu wynoszącą powyżej  $0,2\text{-}2,8\text{ g N/m}^3$ . Jako pierwsze inhibicji ulegają bakterie AOB, następnie podczas dalszego wzrostu stężenia wolnego kwasu azotawego ma miejsce inhibicja bakterii NOB ([Anthonisen i wsp., 1976](#)). Rysunek 2.8 przedstawia wpływ wolnego amoniaku i stężenia wolnego kwasu azotawego na aktywność obu grup bakterii nitryfikacyjnych w zależności od odczynu pH.

Szeroki zakres wartości granicznych stężenia FA i FNA, które są przyczyną inhibicji, wynika ze zmienności składu ścieków poddawanych nitryfikacji oraz różnych wartości parametrów technologicznych procesu. W konsekwencji prowadzi to do pojawienia się różnic w składzie biocenozy nitryfikacyjnej ([Surmacz-Górska, 2001](#)).





Rys. 2.8. Wpływ kwasu azotowego i wolnego amoniaku na proces nitryfikacji (Anthonisen i wsp., 1976)

W Tabeli 2.6 zestawiono wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości nitryfikacji uzyskane przez różnych autorów. Najwyższą szybkość AUR wynoszącą 27,5 mg N/(g smo·h) otrzymali [Obaja i wsp. \(2002\)](#), prowadząc proces pełnej nitryfikacji ze ściekami z hodowli trzody chlewnej. Autorzy prowadzili badania w reaktorze SBR usuwającym N i P, zachowując wiek osadu 11 d. Najniższą szybkość wynoszącą, 1,16-1,37 mg N/(g smo·h) otrzymali [Bernat i Wojnowska-Baryła \(2007\)](#). Autorki podają, iż proces prowadzony również w reaktorze SBR w temperaturze 20°C, przy stężeniu rozpuszczonego tlenu na poziomie 2 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Natomiast [Gali i wsp. \(2007b\)](#) oczyszczając odciek z beztlenowej przeróbki osadu w reaktorze SBR, prowadząc proces częściowej nitryfikacji otrzymali szybkość procesu AUR wynoszącą 42±2 mg N/(g smo·h).

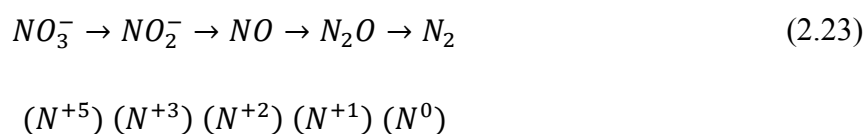
Tabela 2.6. Wyniki pomiarów konwencjonalnego pomiaru szybkości nitrifikacji uzyskane przez różnych autorów

Proces	Źródło	System osadu czynnego	Szybkość	Wiek osadu D	Odczyn pH	Stężenie tlenu g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Temp. °C
			mg N/(g smo·h)				
Pełna nitrifikacja	Akin i Ugurlu (2005)	Laboratoryjny reaktor SBR o pojemności 10 dm <sup>3</sup> oczyszczający syntetyczne ścieki	2,38	10-25	-	2,6±0,3	18-28
	Kosińska (2005)	Reaktor do usuwania azotu i fosforu	2,52 /2,58	-	-	4,5-6,2	14,7-18,5
	Arnold i wsp. (2000)	Pilotowy reaktor SBR o pojemności 1,4 m <sup>3</sup> oczyszczający odcieki	4,6-5,8	-	>7	0-7	25
	Bernat i wsp. (2011)	Laboratoryjny reaktor SBR, pracujący przy niskich stężeniach tlenu – adaptacja osadu	1,73-4,6	-	8	0,7	20
	Bernat i Wojnowska-Baryła (2007)	Laboratoryjny reaktor SBR zaadaptowany do ścieków o wysokiej zawartości azotu	1,16-1,37	-	7-7,5	2	20
	Zhu i wsp. (2013)	Laboratoryjny reaktor SBR	7,43	-	-	-	-
	Jubany i wsp. (2008)	Reaktor do biologicznego usuwania azotu w skali półtechnicznej	16,7	15	7,6±0,4	3,0±0,2	23±2
	Obaja i wsp. (2002)	Reaktor SBR usuwający N i P o pojemności 3 dm <sup>3</sup> oczyszczający ścieki z hodowli trzody chlewnej	27,5	11	8,15	-	30
	Carrera i wsp. (2003a)	Reaktor SBR pracujący w pełnej skali oczyszczający syntetyczne ścieki	0,37	25	>5	3	25
	Mąkinia (2006)	Reaktor w pełnej skali pracujący w układzie MUCT	3,32-5,37	-	-	-	15,8-22,7
	Mąkinia (2006)	Reaktor w pełnej skali pracujący w układzie JHB	2,04-3,73	-	-	-	17,1-21,6
	Perez i wsp. (2007)	Laboratoryjny reaktor SBR oczyszczający odcieki	22±1	11	7,5-9	<1	32±0,5
	Perez i wsp. (2007)	Laboratoryjny reaktor SBR oczyszczający odcieki	35±18	30	7,3-8,5	<1	32±0,5
	Pollice i wsp. (2002)	Laboratoryjny reaktor SBR o pojemności 10 dm <sup>3</sup> oczyszczający syntetyczne ścieki	4,4	40	>7,2	2,0	32°C
	Pollice i wsp. (2002)		6,1	14	>7,2	2,0	32°C
	Pollice i wsp. (2002)		25,8	10	>7,2	2,0	32°C
	Pollice i wsp. (2002)	Laboratoryjny reaktor SBR o pojemności 5 dm <sup>3</sup> oczyszczający syntetyczne ścieki	3,2	24	>7,2	2,0	32°C
	Pollice i wsp. (2002)		4,8	14	>7,2	2,0	32°C
	Pollice i wsp. (2002)		10,0	5	>7,2	2,0	32°C
	Pollice i wsp. (2002)		22,9	3	>7,2	2,0	32°C
Pollice i wsp. (2002)							
Dosta i wsp. (2007)	Laboratoryjny reaktor SBR oczyszczający syntetyczne ścieki	19	-	7,5-8,5	2,0	30	

Proces	Źródło	System osadu czynnego	Szybkość	Wiek osadu D	Odczyn pH	Stężenie tlenu g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Temp. °C
			mg N/(g smo·h)				
Częściowa nityfikacja	Gali i wsp. (2006a)	Laboratoryjny reaktor SBR o pojemności 3 dm <sup>3</sup> oczyszczający odcieki	22±1	11	7,3-8,1	≤1,0	32±0,5
	Gali i wsp. (2006b)	Laboratoryjny reaktor SBR oczyszczający ścieki z hodowli trzody chlewnej zawierające wysokie stężenia NH <sub>4</sub> -N	17±1	11	7,5-9	≤1,0	30
	Gali i wsp. (2006c)	Reaktor SBR zaadaptowany do odcieków po 17-20 dniach,	30-32	-	8,0	>3,0	-
	Gali i wsp. (2006c)	Reaktor SBR zaadaptowany do odcieków oczyszczający odcieki	14	15	7-8,5	>3	28
	Gali i wsp. (2007a)	Laboratoryjny reaktor SBR o pojemności 3 dm <sup>3</sup> oczyszczający odcieki	17-22	11	7,5-9	≤1,0	32
	Gali i wsp. (2007b)	Laboratoryjny reaktor SBR o pojemności 1 dm <sup>3</sup> oczyszczający odcieki	42±2	5	6,5-8,0	>3	30±0,5
	Bartoli i wsp. (2013)	Laboratoryjny reaktor SBR o pojemności 1m <sup>3</sup>	1,25	-	8,0	2,0±0,5	25±1,0
	Bernat i wsp. (2013)	Laboratoryjny reaktor SBR o pojemności 5 dm <sup>3</sup>	0,91-5,58	-	8,0	0,7	20±2
	Gustavsson i wsp. (2008)	Reaktor SBR pracujący w pełnej skali oczyszczający odcieki	7,5	29	6,8	1,1	35
	Gustavsson i wsp. (2008)	Reaktor SBR pracujący w pełnej skali oczyszczający odcieki	11,25	29	7,2	1,1	35
OLAND	Kuai i Verstraete (1998)	Reaktor SBR pracujący 34 dni (o pojemności 4 dm <sup>3</sup> ), oczyszczający syntetyczne ścieki	0,67	-	7-7,2	≤0,5	33
	Kuai i Verstraete (1998)	Reaktor SBR pracujący 62 dni (4 dm <sup>3</sup> ), oczyszczający syntetyczne ścieki	0,46	-	7-7,2	≤0,5	33
SHARON	Gali i wsp. (2006a)	Laboratoryjny reaktor SBR pracujący w procesie SHARON oczyszczający odcieki	27±1	2	b.d	≥3	33±0,5

## 2.4. Proces denitryfikacji

W procesie denitryfikacji azot azotanowy ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) ulega redukcji do azotu azotynowego ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ), następnie do tlenku azotu ( $\text{NO}$ ), kolejnym etapem denitryfikacji jest redukcja do podtlenku azotu ( $\text{N}_2\text{O}$ ), a następnie do azotu cząsteczkowego ( $\text{N}_2$ ) (Knowels, 2005; Ruiz i wsp., 2006). Ogólnie, przemiany związków azotu w procesie denitryfikacji przedstawia równanie 2.23 (Gong i wsp., 2013; Güven, 2009).



Większość bakterii denitryfikacyjnych występujących w środowisku naturalnym to organizmy heterotroficzne, wykorzystujące węgiel organiczny. Tiedje (1988) oraz Berns i Bilss (1983) uważają, że mikroorganizmy heterotroficzne w warunkach anoksycznych mogą używać zarówno  $\text{NO}_3\text{-N}$  jak i  $\text{NO}_2\text{-N}$  jako ostatecznego akceptora elektronów. Najczęściej wyróżnia się następujące bakterie denitryfikacyjne: *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Arthobacter*, *Bacillus*, *Bradyrhizobium*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Cytophage*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paraccus*, *Propionibacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum*, *Thiobacillus*, *Vibrio* (Naidoo, 1999; Błaszczuk, 2008; Christensen i Harremoes, 1977). Część z wyżej wymienionych bakterii przeprowadza pełną denitryfikację. Jednak bakterie takie jak *Chromobacterium* czy *Pseudomonas* prowadzą jedynie redukcję do  $\text{NO}_2\text{-N}$ . Dalszą redukcję przeprowadzać mogą bakterie z grupy *Alcaligenes*, *Cytophage* dla których substratem jest  $\text{NO}_2\text{-N}$  (Naidoo, 1999). Za najefektywniejsze w procesie denitryfikacji uważa się bakterie z grupy *Pseudomonas*. Niektóre bakterie denitryfikacyjne wykorzystują nieorganiczne związki, takie jak: wodór, zredukowaną siarkę, magnez oraz żelazo. W tym przypadku mówimy o autotroficznej denitryfikacji.

### 2.4.1. Stechiometria i kinetyka procesu denitryfikacji

W tabeli 2.7 przedstawiono równania stechiometryczne opisujące proces denitryfikacji heterotroficznej dla różnych związków organicznych (Swinarski, 2011):

Tabela 2.7. Równania stechiometryczne opisujące proces denitryfikacji dla różnych związków organicznych (Swinarski, 2011):

Źródło węgla	Równanie stechiometryczne	
Ścieki	$10\text{NO}_3^- + \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \rightarrow 5\text{N}_2 + 10\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 10\text{OH}^- + \text{NH}_3$	(2.24)
Metanol	$6\text{NO}_3^- + 5\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{N}_2 + 5\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{OH}^-$	(2.25)
Etanol	$12\text{NO}_3^- + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 6\text{N}_2 + 10\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{OH}^-$	(2.26)
Kwas octowy	$8\text{NO}_3^- + 5\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 4\text{N}_2 + 10\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{OH}^-$	(2.27)

Wzór  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$  oznacza obecną w ściekach rozkładalną biologicznie związki organiczne (USEPA, 1993). W wyniku redukcji jednego mola azotanów do azotu gazowego powstaje 1 mol sumy jonów wodorotlenowych ( $\text{OH}^-$ ) i wodorowęglanowych ( $\text{HCO}_3^-$ ). Przebieg procesu powoduje zwiększenie zasadowości. Z powyższych równań (2.24-2.27) wynika, że przy redukcji 1 g  $\text{NO}_3\text{-N}$  zasadowość wzrasta o 3,57 g  $\text{CaCO}_3$  (Figueroa Leiro, 2011; USEPA, 2010). Jest to około połowa zasadowości zużywanej w procesie biologicznej nitryfikacji 1 g  $\text{NH}_4\text{-N}$ .

Szybkość procesu denitryfikacji zależy od wielu czynników takich jak pH, temperatura, stężenie tlenu rozpuszczonego oraz stężenie substratu organicznego. Zależność między procesem denitryfikacji, a substratami obecnymi w ściekach przedstawić można za pomocą równania Monoda:

$$r_{DN,NO_3} = \eta_{DN,NO_3} \cdot \frac{\mu_{max,H}}{Y_N} \cdot \frac{S_s}{K_s + S_s} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_o} \cdot X_{H,NO_3-N} \quad (2.28)$$

$$r_{DN,NO_2} = \eta_{DN,NO_2} \cdot \frac{\mu_{max,H}}{Y_N} \cdot \frac{S_s}{K_s + S_s} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_o} \cdot X_{H,NO_2-N} \quad (2.29)$$

gdzie:

- $r_{DN,NO_3}$  - szybkość wzrostu bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących  $\text{NO}_3\text{-N}$  [ $\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ]
- $r_{DN,NO_2}$  - szybkość wzrostu bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących  $\text{NO}_2\text{-N}$  [ $\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ]
- $\eta_{DN,NO_3}$  - współczynnik korekcyjny dla warunków anoksycznych (w obecności  $\text{NO}_3$ ) [-]
- $\eta_{DN,NO_2}$  - współczynnik korekcyjny dla warunków anoksycznych (w obecności  $\text{NO}_2$ ) [-]
- $\mu_{max,H}$  - maksymalna stała szybkości wzrostu bakterii denitryfikacyjnych [ $\text{d}^{-1}$ ]
- $Y_N$  - wydajność wzrostu biomasy heterotroficznej [ $\text{g smo}/\text{g N}$ ]
- $X_{H,NO_3-N}$  - stężenie bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących  $\text{NO}_3\text{-N}$  [ $\text{g smo}/\text{m}^3$ ]

$X_{H,NO_2-N}$	-stężenie bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących $NO_2-N$ [g smo/m <sup>3</sup> ]
$S_{NO_3}$	-stężenie azotu azotanowego [g N/m <sup>3</sup> ]
$S_{NO_2}$	-stężenie azotu azotynowego [g N/m <sup>3</sup> ]
$S_s$	-stężenie substancji organicznych [g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]
$K_{NO_3}$	-stała nasycenia dla azotu azotanowego [g N/m <sup>3</sup> ]
$K_{NO_2}$	-stała nasycenia dla azotu azotynowego [g N/m <sup>3</sup> ]
$K_{O,H}$	-stała nasycenia dla tlenu rozpuszczonego [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]
$K_s$	-stała nasycenia dla zewnętrznego źródła węgla (substancji organicznych) w procesie denitryfikacji [g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]

### Wpływ temperatury na proces denitryfikacji

Temperatura jest ważnym czynnikiem dla procesu denitryfikacji. Przeważnie w literaturze podawana jest informacja, że denitryfikacja zachodzi w temperaturze od 5-35°C. Jednak autorzy [Berquist i Oleszkiewicz \(1988\)](#) prowadzili proces denitryfikacji nawet w temperaturze 2°C i uzyskali szybkość denitryfikacji na poziomie 0,3 mg N/(g smo·h). Autorzy próbujący określić w jakiej temperaturze proces denitryfikacji przebiega najszybciej, podają różne wartości. Natomiast [Sage i wsp. \(2006\)](#) oraz [Wett i wsp. \(1998\)](#) podają iż najkorzystniejsza temperatura dla procesu denitryfikacji to 30 °C. Najwyższą temperaturę podaje [Wang i wsp. \(1995\)](#) określa ją na poziomie 35°C. Natomiast [Elefsiniotis i Li \(2006\)](#) zbadali, że zmiana temperatury z 10°C na 20°C zwiększa o wiele bardziej szybkość procesu niż dalszy jej wzrost z 20°C na 30°C. Prowadzono również badania nad wykorzystywaniem w procesie denitryfikacji wyższych temperatur (50-60°C), które mogą zwiększać efektywność procesu o 50% w porównaniu do efektywności w temperaturze 35°C ([Beńko, 2011](#)). Podobnie jak w procesie nitryfikacji zależność procesu denitryfikacji od temperatury można opisać równaniem Arrheniusa:

$$r_{DN,T} = r_{DN,20} \theta^{(T-20)} \quad (2.30)$$

gdzie:

- $r_{DN,T}$  - szybkość denitryfikacji w zależności od temperatury, mg N/(g smo·h)
- $r_{DN,20}$  - szybkość denitryfikacji w temperaturze 20°C, mg N/(g smo·h)

Wartości współczynnika korekcji temperatury Arrheniusa  $\theta$  przedstawione w literaturze dla procesu denitryfikacji zostały zestawione w tabeli 2.8.

Tabela 2.8. Wartości współczynnika korekcji temperatury Arrheniusa  $\theta$  dla procesu denitryfikacji

$\theta$	T [°C]	Źródło węgla	Źródło
1,12	10-25	Metanol	Bever i wsp. (1997)
1,15	5-20	Ścieki surowe	Bever i wsp. (1997)
1,20	15-25	Zmagazynowane substancje wewnątrzkomórkowe	Bever i wsp. (1997)
1,06	7-15	Ścieki surowe	Oleszkiewicz i Berquist (1998)
1,3	2-7	Ścieki surowe	Oleszkiewicz i Berquist (1998)
1,06	7-17	Etanol	Nyberg i wsp. (1992)
1,06	7-17	Metanol	Nyberg i wsp. (1992)
1,1	10-25	Metanol	Carrera i wsp. (2003b)
1,04	35-55	Metanol	Lopez –Vazquez i wsp. (2014)
1,07	35-55	Metanol	Lopez –Vazquez i wsp. (2014)

### Wpływ pH na proces denitryfikacji

Kolejnym ważnym czynnikiem dla procesu denitryfikacji jest odczyn pH. Podobnie jak w przypadku temperatury autorzy podają różne wartości najkorzystniejszego odczynu pH dla procesu denitryfikacji. Denitryfikacja przebiega najszybciej gdy odczyn pH mieści się w zakresie 6,0-8,0. Przy odczynie pH wyższym od 8,0 oraz pH poniżej 6,0 następuje zahamowanie procesu (Malej, 1999). Gumaelius (1996) stwierdził, że organizmy denitryfikacyjne mogą tolerować odczyn pH pomiędzy 6-9, jednak najkorzystniejszy odczyn pH waha się przedziale 7-8. Według Naidoo (1999) najlepsze pH dla procesu denitryfikacji zależy od bakterii biorących udział w procesie. Dla bakterii z grupy *Thiobacillus* najkorzystniejszy odczyn pH wynosi 6,8-7,9, natomiast dla bakterii z grupy *Bradyrhizobium* wynosi 6,0-7,0.

### Wpływ tlenu na proces denitryfikacji

Tlen działa inhibitująco na proces denitryfikacji. Dostępny tlen w procesie denitryfikacji staje się akceptorem elektronów  $\text{NO}_3\text{-N}$  (Wett i wsp., 1998). Według Sadecka (2010) stężenie rozpuszczonego tlenu w fazie denitryfikacji nie powinno przekraczać  $0,5 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , jednak Metcalf i Eddy (2003) podają niższą granicę wynoszącą  $0,2 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ . Swinarski (2011) prowadząc badania nad szybkością denitryfikacji zauważył spadek szybkości procesu dopiero przy stężeniu tlenu rozpuszczonego wynoszącym  $0,9 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ . Jednak Oh i Silverstein

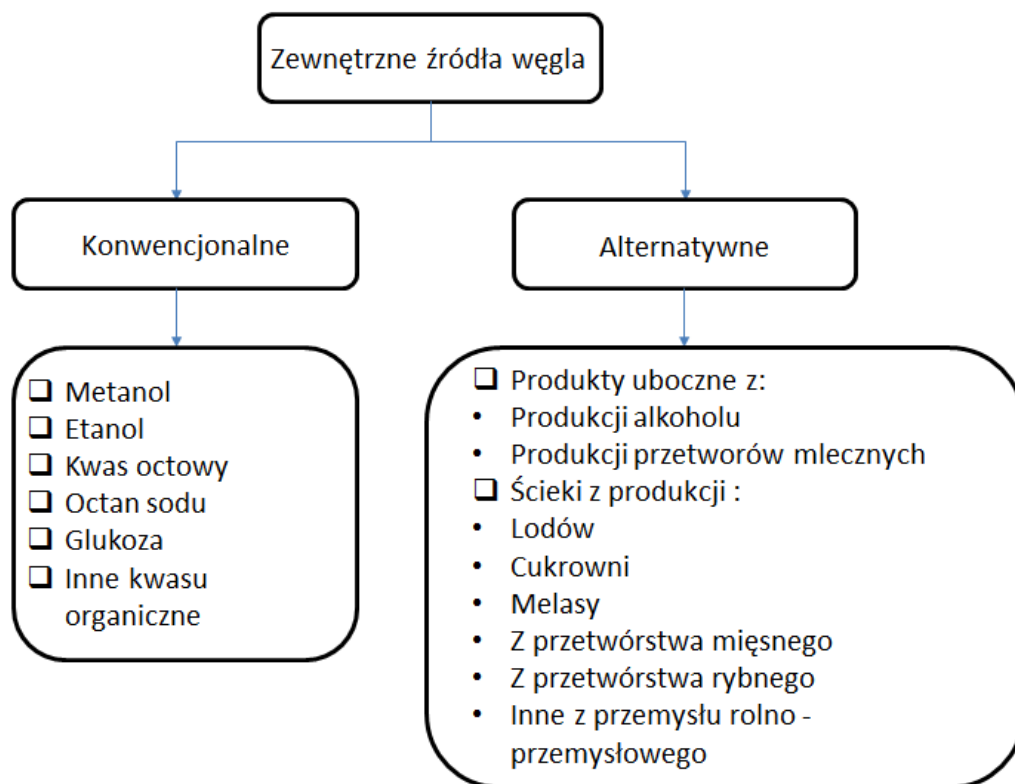
(1999) zaobserwowali aktywność bakterii denitryfikacyjnych przy stężeniu tlenu rozpuszczonego wynoszącym nawet  $6 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ . Fakt, że denitryfikacja może przebiegać w warunkach tlenowych skłonił badaczy do próby połączenia tlenowej nityfikacji z denitryfikacją (tzw. symultaniczna nityfikacja–denitryfikacja). Jest to możliwe ponieważ w obu tych procesach biorą udział  $\text{NO}_2\text{-N}$  i  $\text{NO}_3\text{-N}$ .

### Wpływ substratu na proces denitryfikacji

O szybkości i efektywności procesu denitryfikacji decyduje również dostępność substratu organicznego oraz jego podatność na rozkład biologiczny (Swinarski, 2011). W przypadku niskiego stężenia węgla organicznego zajść może proces tzw. endogennej denitryfikacji, z wykorzystaniem związków już zmagazynowanych w komórkach bakteryjnych. Dla intensyfikacji szybkości procesu denitryfikacji można zastosować związki organiczne o wysokiej zawartości węgla tak jak np. metanol, etanol, kwas octowy oraz inne kwasy organiczne, aceton, skrobię, glikol, glukozę, skrobię i kazeinę (Henze i wsp., 1994). Można również wykorzystać różne inne alternatywne źródła węgla np. ścieki przemysłowe. Rysunek 2.9 przedstawia podział zewnętrznych źródeł węgla.

Szybkość denitryfikacji zależeć będzie od dodanego substratu organicznego oraz wartość stosunku C/N, określającego ilość substratu potrzebną do całkowitej redukcji azotu (Henze i wsp., 2002; Szewczyk, 2005). Podawane przez różnych autorów wartości optymalnego stosunku C/N wahają się w szerokim zakresie. Fux i wsp. (2006) podali stosunek ChZT/N wynoszący  $3,2 \text{ g O}_2/\text{g N}$ . Fernandez-Nava (2010) podaje najkorzystniejszy stosunek ChZT/N wynoszący  $4,6 \text{ g O}_2/\text{g N}$ , dodaje również, że przy stosunku ChZT/N równym  $4,3 \text{ g O}_2/\text{g N}$  szybkość denitryfikacji była niższa. Natomiast Grabińska–Łoniewska i wsp. (1985) podają, że optymalny stosunek C/N dla procesu denitryfikacji w przypadku zewnętrznego źródła węgla w postaci glicerolu powinien wynosić  $5 \text{ g O}_2/\text{g N}$ . Niski stosunek ChZT/N powoduje, że zmniejsza się produkcja heterotroficznego  $\text{CO}_2$  (Wett i wsp., 1998).





Rys. 2.9. Podział zewnętrznych źródeł węgla

Na wybór źródła węgla wykorzystywanego do procesu denitryfikacji ma wpływ szereg czynników, między innymi cena, produkcja osadu, szybkość denitryfikacji, stopień utylizacji, bezpieczeństwo w trakcie wykorzystywania, zawartość toksycznych związków oraz szybkość całkowitej denitryfikacji bez konieczności adaptacji osadu do zewnętrznego źródła węgla (Fernandez–Nava i wsp., 2010). Zastosowanie konwencjonalnych źródeł węgla wiąże się z dużymi kosztami oczyszczalnia ścieków, ale ich wpływ na proces denitryfikacji został dobrze zbadany. Wielu badaczy szuka innych, alternatywnych źródeł węgla pochodzących np. z odpadów przemysłowych lub rolniczych (Obaja i wsp., 2005; Cappai i wsp., 2004; De Lucas i wsp., 2005; Elefsiniotis i wsp., 2006; Park i wsp., 2008; Sage i wsp., 2006). Zastosowanie takich źródeł węgla organicznego jest lepsze nie tylko z powodu niższych kosztów, ale również z punktu widzenia ochrony środowiska. Jednak przed ich zastosowaniem konieczne są dokładne badania w celu poznania ich wpływu na proces denitryfikacji.

Tabela 2.9 przedstawia otrzymane wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji z różnymi źródłami węgla uzyskane przez różnych autorów. Najczęściej stosowanym zewnętrznym źródłem węgla jest metanol. Jego wpływ na proces denitryfikacji

został dokładnie zbadany (Pagilla i wsp., 2006; Christensson i wsp., 1994; Rabah i Dahab, 2004). Jego stosowanie jako zewnętrznego źródła węgla rekomenduje m.in. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (USEPA) (USEPA, 1993). Zalecenia te są spowodowane takimi czynnikami jak: dostępność, niska produkcja osadu, niski potencjał emisji lotnych związków organicznych oraz brak w jego składzie azotu i fosforu (Swinarski i wsp., 2012). Metanol jest również łatwo przyswajany przez bakterie denitryfikacji. Dodawanie metanolu znacznie podnosi efektywność procesu denitryfikacji z 52% (bez metanolu) do 72% po podaniu 21 g ChZT/m<sup>3</sup> (Purtschert i wsp., 1996). Wadą stosowania metanolu jako zewnętrznego źródła węgla jest relatywnie długi czas adaptacji osadu (Nyberg i wsp., 1996) oraz fakt, że nie usuwa on fosforu (Cho i wsp., 2004). Wielu badaczy prowadziło proces denitryfikacji stosując metanol. Najniższą wartość szybkości denitryfikacji podaje Louzerio i wsp. (2002) wynoszącą od 0,2 do 0,8 mg N/(g smo·h), szybkość ta została uzyskana w reaktorze SBR pracującym w pełnej skali w temperaturze od 12,5 do 16°C (co jest temperaturą stosunkowo niską dla procesu denitryfikacji) oraz przy pH 6,5-6,8. Reakcja prowadzona była w reaktorze SBR, pracującym w skali technicznej. Również Fernandez-Nava i wsp. (2008) prowadzili badania w reaktorze SBR uzyskując szybkości 29,8-30,4 mg N/(g smo·h). Jednak najwyższą wartość szybkości wynoszącą 142 mg N/(g smo·h) podają Foglar i wsp. (2005), którzy prowadzili badania ciągłej denitryfikacji w laboratoryjnym reaktorze przepływowym w temperaturze 25°C i przy pH 5,9-7,4.

Drugim popularnym źródłem węgla organicznego jest etanol. Ten związek jest również rekomendowany do stosowania w celu poprawy procesu denitryfikacji przez USEPA (USEPA, 1993). Zaletą etanolu jest powodowany przez niego natychmiastowy wzrost szybkości denitryfikacji (Nyberg i wsp., 1996; Peng i Zhu (2006) podają nawet, że etanol jest lepszym źródłem węgla niż metanol ze względu na szybszy wzrost szybkości denitryfikacji oraz krótszy czas adaptacji osadu do tego związku. Badania nad skutecznością etanolu prowadzili Tora i wsp. (2011) otrzymując szybkość procesu równą 7,1 mg N/(g smo·h). Proces denitryfikacji prowadzony był w laboratoryjnym reaktorze SBR w temperaturze 23±1°C i stosunku ChZT/N równym 3,0±2 g O<sub>2</sub>/g N. Również Morgan-Sagastume i wsp. (2008) prowadząc badania z etanolem w reaktorze laboratoryjnym usuwającym azot i fosfor otrzymali szybkość denitryfikacji wynoszącą 1,6 mg N/(g smo·h). Autorzy prowadzili proces w temperaturze 22,5±1°C i odczynie pH wynoszącym 7,5±1.

Kolejnym ważnym źródłem węgla jest kwas octowy uznawany jako równie efektywny co etanol i metanol. Fakt, że usuwa on zarówno azot jak i fosfor powoduje, że staje się on

konkurencją wyżej wymienionych źródeł węgla (Cho i wsp., 2004). Badania prowadzone przez Aesoy i wsp. (1998) nad poprawą szybkości procesu denitryfikacji stosując etanol oraz kwas octowy jako zewnętrznego źródła węgla wykazały, że z etanolem otrzymano wyższą szybkość procesu denitryfikacji. Pomiar NUR z dodatkiem kwasu octowego prowadzili Gong i wsp. (2013), wykonując badania w laboratoryjnym reaktorze SBR z osadem zaadaptowanym w temperaturze  $22\pm 2^\circ\text{C}$  i otrzymał szybkość procesu NUR wynoszącą  $16,86 \pm 0,12 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ .

W procesie denitryfikacji jako zewnętrznego źródła węgla użyć można również glukozy. Morgan-Sagastume i wsp. (2008) prowadząc badania denitryfikacji stosując glukozę, uzyskali szybkość NUR w zakresie od 2,4 do 3,1  $\text{mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  w temperaturze  $22,5\pm 1^\circ\text{C}$ , przy pH  $7,5\pm 1$ . Dodatek glukozy powoduje pełną denitryfikację, nie wpływając negatywnie na szybkość procesu NUR (Her i wsp., 1995). Glukozę podobnie jak kwas octowy można stosować w procesie częściowej denitryfikacji, powoduje ona akumulację azotu na poziomie  $14,51\pm 2,41 \text{ g}/\text{m}^3$  (Ge i wsp., 2012).

Jak wcześniej wspomniano w procesie denitryfikacji możemy również wykorzystać alternatywne źródła węgla tj. ścieki mleczarskie, odpady z cukrowni i innych gałęzi przemysłu spożywczego w tym produkty odpadowe z produkcji alkoholu (olej fuzlowy). Do stosowania alternatywnych źródeł węgla skłania niski koszt ich pozyskiwania, przy zachowaniu podobnej redukcji azotu w procesie denitryfikacji. O przydatności tych produktów będzie decydować każdorazowo dostępność prostych związków organicznych lub podatność na ich generację w procesach fermentacji/hydrolizy oraz niskie stężenia związków azotu (Mąkinia i wsp., 2010). Według Fentona i wsp. (2011) ścieki z mleczarni z uwagi na wysokie stężenia związków organicznych wyrażonych w ChZT ( $8\ 200 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ ) mogą być stosowane jako zewnętrzne źródło węgla w procesie denitryfikacji. Dotyczy to ścieków z produkcji mleka UHT, serów, jogurtów, mleka odtłuszczonego. Badania prowadzone stosując ścieki mleczarskie jako źródło węgla wykazały efektywność usuwania N wynoszącą 98%.

Dobrym źródłem węgla jest również zhydrolizowana melasa, powstająca jako odpad z cukrowni, która zawiera 47,5% łatwo rozkładalnych związków organicznych oraz 48-50% cukru. Średnia osiągnięta efektywność usuwania azotu przy zastosowaniu zhydrolizowanej melasy wynosiła  $91\%\pm 1,6$  (Quan i wsp., 2005). Ci sami autorzy podają iż efektywność usuwania azotu stosując metanol jako zewnętrzne źródło węgla wynosiła  $85,3\pm 2 \%$ . Szybkość procesu denitryfikacji z zastosowaniem zhydrolizowanej melasy jako zewnętrznego źródła węgla wynosiła  $2,9\text{-}3,6 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  (Quan i wsp., 2005).

Alternatywnym źródłem węgla dla procesu denitryfikacji mogą być odpady z produkcji alkoholu. W Polsce istnieje ok. 70 gorzelnii wytwarzających spirytus surowy (tzw. destylat rolniczy) oraz kilkanaście destylarni przetwarzających spirytus surowy w czysty spirytus spożywczy. Szacunkowa wielkość produkcji spirytusu w Polsce to 140 mln ton. Powstaje przy tym 1 400 000 m<sup>3</sup> wywaru pogorzelnianego, 14 000 m<sup>3</sup> porektyfikatu oraz 530 m<sup>3</sup> stanowi olej fuzlowy. Na przykład olej fuzlowy zawierają wysokie stężenia związków organicznych łatwo rozkładalnych oraz charakteryzuje się wysokim ChZT, które jest porównywalne do ChZT etanolu, a stosunek ChZT/N to około 1800 (Mąkinia i Czerwionka, 2014). Olej fuzlowy były dawkiowane do ciągu głównego oczyszczalni ścieków „Ruptawa” w Jastrzębiu Zdroju. Wykazano, że stopniowe zastępowanie związków organicznych z osadu surowego olejem fuzlowym nie powoduje wzrostu stężenia NO<sub>3</sub>-N w ściekach. Nie stwierdzono również istotnych zmian w stężeniu azotu amonowego (NH<sub>4</sub>-N) które utrzymywało się na poziomie 1 g/m<sup>3</sup>. Natomiast stosując olej fuzlowy wykazano wzrost szybkości denitryfikacji z 1,9 mg N/(g smo·h) na początku trwania badań do wartości powyżej 3,0 mg N/(g smo·h) po 14 dniach adaptacji. (Mąkinia i Czerwionka, 2014).

Spośród analizowanych, wyżej wymienionych alternatywnych źródeł węgla najniższą szybkość procesu denitryfikacji wynoszącą 0,1 osiągnięto stosując kwas propionowy Elefsiniotis i Li (2006). Autorzy prowadzili badania w temperaturze 10°C i odczynie pH wynoszącym 6,5. Najwyższą szybkość denitryfikacji wśród alternatywnych zewnętrznych źródeł węgla uzyskano dla odpadów z produkcji napojów (46,8 mg N/(g smo·h)). Proces prowadzony był w laboratoryjnym reaktorze SBR w temperaturze 20±1°C i pH 7,5-8 (Fernandez-Nava i wsp., 2010).

Tabela 2.9. Wyniki pomiarów konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji z różnymi źródłami węgla uzyskane przez różnych autorów

Źródło węgla	Temp. °C	NUR mg N/(g smo·h)	System osadu czynnego	pH	Stosunek C/N	Źródło
Endogenne źródło węgla	22±2	5,16	Reaktor laboratoryjny SBR osad zaadaptowany	7,4	2,1	Gong i wsp. (2013)
	22,5±1	0,4-1,7	Reaktor laboratoryjny przepływowy usuwający N I P	7,5±1	b.d	Morgan-Sagastume i wsp. (2008)
	35	0,1	Reaktor SBR w pełnej skali	6,5-6,8	b.d	Louzeiro i wsp. (2002)
	15	32	Reaktor laboratoryjny SBR pracujący na czystej kulturze bakterii denitryfikacyjnych	b.d	4,0	Christensson i wsp. (1994)
	25	91	Reaktor laboratoryjny SBR pracujący na czystej kulturze bakterii denitryfikacyjnych	b.d	4,16	Christensson i wsp. (1994)
	12,4-15,7	0,2-0,8	Reaktor SBR w skali technicznej	6,5-6,8	b.d	Louzeiro i wsp. (2002)
	20±1	29,8	Reaktor laboratoryjny SBR	b.d	3,6*	Fernandez-Nava i wsp. (2008)
	20±1	30,4	Reaktor laboratoryjny SBR	b.d	3,4*	Fernandez-Nava i wsp. (2008)
	25	21	Reaktor laboratoryjny testy wsadowe	5,9-7,4	5,2	Foglar i wsp. (2005)
Metanol	25	142	Reaktor przepływowy osad zaadaptowany	5,9-7,4	3,7	Foglar i wsp. (2005)
	20	3,2*	Reaktor pilotowy SBR	b.d	b.d	Peng i wsp. (2007)
	b.d	6,1	Reaktor laboratoryjny SBR	b.d	2,0	Güven (2009)
	b.d	26,8	Reaktor laboratoryjny SBR	b.d	4,9	Güven (2009)
	20	1,3*	Reaktor SBR w skali technicznej (osad niezaadaptowany)	b.d	b.d	Hagman i wsp. (2008)
	20	34*	Reaktor SBR w skali technicznej (osad zaadaptowany do metanolu)	b.d	b.d	Hagman i wsp. (2008)
	19,3-22	1,4-3,9	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	b.d	b.d	Mąkinia i wsp. (2008)
	19,3-22	2,7±1,1	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	b.d	1,2±0,6	Swinarski i wsp. (2009a)

Proces denitryfikacji

Źródło węgla	Temp. °C	NUR mg N/(g smo·h)	System osadu czynnego	pH	Stosunek C/N	Źródło
Etanol	15	46	Reaktor laboratoryjny SBR pracujący na czystej kulturze bakterii denitryfikacyjnych	b.d	6,06	Christensson i wsp. (1994)
	25	139	Reaktor laboratoryjny SBR pracujący na czystej kulturze bakterii denitryfikacyjnych	b.d	5,81	Christensson i wsp. (1994)
		21,4	Reaktor laboratoryjny SBR (osad zaadaptowany)	b.d	b.d	Oh i Silverstein (1999)
	20	15*	Reaktor SBR w skali technicznej (osad zaadaptowany do etanolu)	b.d	b.d	Hagman i wsp. (2008)
	20	2,5*	Reaktor SBR w skali technicznej (osad niezaadaptowany)	b.d	b.d	Hagman i wsp. (2008)
	b.d	9,6	Reaktor pilotowy SBR	7-7,5	4,5	Peng i wsp. (2007)
	23±1	7,1	Reaktor laboratoryjny SBR	9,1±0,2	3,0±0,2	Tora i wsp. (2011)
	22,5±1	1,6-1,9	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	7,5±1	b.d	Morgan-Sagastume i wsp. (2008)
	22,5±1	1,8-2,1	Reaktor w skali technicznej usuwający N	7,5±1	b.d	Morgan-Sagastume i wsp. (2008)
	20	4,3±0,8	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	-	1,8±0,3	Bieniowski (2010)
Kwas octowy + metanol	b.d	5,1	Reaktor laboratoryjny SBR	6,8-8,0	3,5	Guo i wsp. (2007)
	20	5,8	Reaktor SBR w skali technicznej (osad niezaadaptowany)	b.d	b.d	Hagman i wsp. (2008)
	20	14*	Reaktor SBR w skali technicznej (osad zaadaptowany do etanolu)	b.d	b.d	Hagman i wsp. (2008)
	20	40*	Reaktor SBR w skali technicznej (osad zaadaptowany do metanolu)	b.d	b.d	Hagman i wsp. (2008)

Źródło węgla	Temp. °C	NUR mg N/(g smo·h)	System osadu czynnego	pH	Stosunek C/N	Źródło
Kwas octowy (octan)	10	0,12	Laboratoryjny reaktor usuwający azot	6,5	2	Elefsiniotis i Li (2006)
	20	0,9	Laboratoryjny reaktor usuwający azot	6,5	2	Elefsiniotis i Li (2006)
	b.d	12	Reaktor pilotowy SBR	b.d	4,5	Peng i wsp. (2007)
	20	4,7	Reaktor laboratoryjny SBR	7,3	5,9	Rodriguez i wsp. (2007)
	22,5±1	4,0-6,4**	Laboratoryjny reaktor usuwający N i P	7,5±1	b.d	Morgan-Sagastume i wsp. (2008)
	20	3,7*	Reaktor w skali technicznej usuwający N (osad niezaadaptowany)	b.d	b.d	Hagman i wsp. (2008)
	20	4,5*	Reaktor w skali technicznej usuwający N (osad niezaadaptowany)	b.d	b.d	Hagman i wsp. (2008)
	20	13*	Reaktor w skali technicznej usuwający N (osad zaadaptowany do etanolu)	b.d	b.d	Hagman i wsp. (2008)
	20	6,2*	Reaktor w skali technicznej usuwający N (osad zaadaptowany do metanolu)	b.d	b.d	Hagman i wsp. (2008)
	30	1,5	Reaktor laboratoryjny usuwający N	6,5	2	Elefsiniotis i Li (2006)
	18,4-18,5	3,6±0,1	Reaktor laboratoryjny SBR usuwający N i P	-	3,4±0,9	Bieniowski (2010)
	22±2	16,86	Reaktor laboratoryjny SBR (osad zaadaptowany)	7,4	2,1	Gong i wsp. (2013)
	Glicerol	23±1	10,4	Reaktor laboratoryjny SBR	b.d	3,8±0,2
Glukoza	22,5±1	2,4-3,1**	Reaktor laboratoryjny SBR usuwający N i P	7,5±1	b.d	Morgan-Sagastume i wsp. (2008)
Kwas priopionowy	10	0,1	Laboratoryjny reaktor usuwający azot	6,5	2	Elefsiniotis i Li (2006)
	20	0,4	Laboratoryjny reaktor usuwający azot	6,5	2	Elefsiniotis i Li (2006)
	30	1,2	Laboratoryjny reaktor usuwający azot	6,5	2	Elefsiniotis i Li (2006)
	22,5±1	2,9-3,3	Reaktor laboratoryjny SBR usuwający N i P	7,5±1	b.d	Morgan-Sagastume i wsp. (2008)

Proces denitryfikacji

Źródło węgla	Temp. °C	NUR mg N/(g smo·h)	System osadu czynnego	pH	Stosunek C/N	Źródło
Ścieki z browaru	19,7-22,7	2,4-6,0	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N	b.d	6,5-20	Swinarski i wsp. (2009)
	20,3-20,6	1,1-1,3	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P			Swinarski i wsp. (2009)
	18,8-20,6	2,0±0,9	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	b.d	2,2±2,0	Swinarski i wsp. (2009a)
	18,8-20,6	1,1-2,9	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	b.d	b.d	Mąkinia i wsp. (2008)
Ścieki z gorzelnii	21,7-21,8	4,3-4,6	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	b.d	b.d	Mąkinia i wsp. (2008)
	23,1-24	4,5-5,1	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N	b.d	11,1-12,7	Swinarski i wsp. (2009)
	21,7-21,8	3,7-4,3	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	-	-	Swinarski i wsp. (2009)
	21,7-21,8	4,5±0,2	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	b.d	2,6±2,5	Swinarski i wsp. (2009a)
	b.d	1,2-1,6	Reaktor w skali technicznej	b.d	b.d	Mąkinia i wsp. (2014)
	b.d	1,7-2,7	Reaktor w skali technicznej	b.d	b.d	Mąkinia i wsp. (2014)
	b.d	1,9-3,4	Reaktor w skali technicznej skali	b.d	b.d	Mąkinia i wsp. (2014)
	b.d	2,0-6,0	Reaktor pilotowy JHB	b.d		Mąkinia i wsp. (2014)
Surowy spirytus	12-18	0,6-1,7	Badania pilotowe JHB	b.d	5,9±0,8	Mąkinia i wsp. (2012)
	19,2-20,6	3,8±0,9	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	b.d	2,0	Bieniowski (2010)
Ścieki z przetwórstwa mięsnego	20	6,8	Reaktor pilotowy SBR	7,2-7,7	b.d	Bickers i Oostrom (2000)
	20	10,5	Reaktor pilotowy SBR	7,2-7,7	b.d	Bickers i Oostrom (2000)
	20	2,0	Reaktor pilotowy SBR	7,2-7,7	b.d	Bickers i Oostrom (2000)
	20	2,8	Reaktor pilotowy SBR	7,2-7,7	b.d	Bickers i Oostrom (2000)
Ścieki z przetwórstwa rybnego	18,9-26,6	2,6-4,9	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	-	-	Mąkinia i wsp. (2008)
	26,1-27,1	3,7-4,8	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	-	-	Swinarski i wsp. (2009)
	18,9-26,6	3,5±1,1	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy usuwający N i P	b.d	2,4±1,4	Swinarski i wsp. (2009a)



Proces denitryfikacji

Źródło węgla	Temp. °C	NUR mg N/(g smo·h)	System osadu czynnego	pH	Stosunek C/N	Źródło
Ścieki z przemysłu mleczarskiego	20	3,8	Reaktor laboratoryjny SBR	7,3	5,9	Rodriguez i wsp. (2007)
	30	5,1	Reaktor laboratoryjny do usuwania N	b.d	b.d	Sage i wsp. (2006)
	30	1,7	Reaktor laboratoryjny do usuwania N	b.d	b.d	Sage i wsp. (2006)
	30	3,7	Reaktor laboratoryjny do usuwania N	b.d	b.d	Sage i wsp. (2006)
	30	6,9	Reaktor laboratoryjny do usuwania N	b.d	b.d	Sage i wsp. (2006)
	30	2,6	Reaktor laboratoryjny do usuwania N	b.d	b.d	Sage i wsp. (2006)
	20	2,8	Reaktor laboratoryjny SBR	7,3	5,9	Rodriguez i wsp. (2007)
	20±1	44,1	Reaktor laboratoryjny SBR (szybkość max)	7,5-8	4,8-6,5	Fernandez-Nava i wsp. (2010)
Odciek składowiskowy	23±1	6,7	Reaktor laboratoryjny SBR	8,6	8,8 ±0,2	Tora i wsp. (2011)
Odpad z produkcji napojów	20±1	46,8	Reaktor laboratoryjny SBR (szybkość max)	7,5-8	4,8-6,5	Fernandez-Nava i wsp. (2010)
Odpad z produkcji słodczy	20±1	41,6	Reaktor laboratoryjny SBR (szybkość max)	7,5-8	5,0-6,5	Fernandez-Nava i wsp. (2010)
Ścieki z przemysłu cukierniczego	20	2,72	Reaktor laboratoryjny SBR	7,3	b.d	Cappai i wsp. (2004)
Ścieki z produkcji lodów	20	3,28	Reaktor laboratoryjny SBR	b.d	b.d	Cappai i wsp. (2004)
Ścieki z przemysłu cukierniczego	b.d	0,52	Reaktor w skali technicznej	b.d	b.d	Krzanowski i Wałęga (2007)
Ścieki z przetwórstwa buraków cukrowych	20	2,5	Reaktor laboratoryjny SBR	7,3	5,9	Rodriguez i wsp. (2007)
Ścieki z przetwórstwa pomidorów	20	2,7	Reaktor laboratoryjny SBR	7,3	5,9	Rodriguez i wsp. (2007)
Ścieki z przetwórstwa ziemniaków	20	4,1	Reaktor laboratoryjny SBR	7,3	5,9	Rodriguez i wsp. (2007)
Ścieki z produkcji wina	20	2,0	Reaktor laboratoryjny SBR	7,3	5,9	Rodriguez i wsp. (2007)

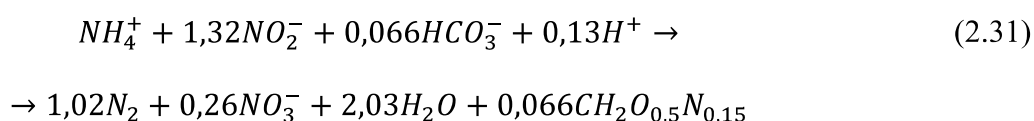
\*szybkość denitryfikacji liczona po spadku NO<sub>3</sub>-N

## 2.5. Nowe procesy usuwania azotu stosowane w oczyszczaniu odcieków

Wzrost ilości ścieków o wysokich stężeniach azotu doprowadził do poszukiwania nowych technologii usuwania związków azotu. W wyniku prowadzonych badań zaczęto stosować proces anammox. Na podstawie procesu anammox oraz konwencjonalnego procesu nityfikacji i denityfikacji, powstało kilka nowych technologii wykorzystujących te procesy o nazwie: SHARON, OLAND, CANON, DEMON czy też PANDA. Tabela 2.10 przedstawia charakterystykę nowych technologii stosowanych do oczyszczania odcieków w porównaniu do konwencjonalnego procesu nityfikacji–denityfikacji.

### 2.5.1. Proces anammox

Anammox (z ang. *Anaerobic Ammonium Oxidation*) jest procesem przebiegającym w specyficznych warunkach anoksycznych. Prowadzi go 5 rodzajów autotroficznych bakterii: *Bracardia*, *Kuenenia*, *Scalindua*, *Anammoxoglobus*, *Jettenia* (Makuch, 2009). Stechiometria procesu anammox prezentuje się następująco (Strous i wsp., 1999):



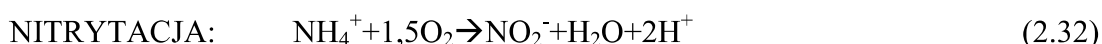
Dotychczas proces anammox jest wykorzystywany do oczyszczania ścieków charakteryzujących się wysokimi stężeniami azotu amonowego ( $> 200 \text{ g NH}_4\text{-N/m}^3$ ) oraz o niskim stosunku węgla do azotu (Bagchi i wsp., 2010). Takimi ściekami są między innymi odcieki pochodzące z beztlenowych komór fermentacji osadu.

Wykorzystanie procesu anammox w miejsce konwencjonalnej nityfikacji–denityfikacji niesie ze sobą szereg korzyści, ale ma również swoje wady. Do niewątpliwych korzyści wynikających z zastosowania tego procesu zalicza się brak konieczności dozowania zewnętrznego źródła węgla organicznego, co znacząco zmniejsza koszty eksploatacyjnych oczyszczalni. Proces nie powoduje również dużego przyrostu biomasy. W procesie anammox produkowane jest 0,09 g biomasy na 1 g utlenionego  $\text{NH}_4\text{-N}$  (równanie 2.31). Zmniejszone jest również o 40% zapotrzebowanie na tlen, co obniża zużycie energii (Żubrowska-Sudoł i Trela, 2010). Kluczowe znaczenie dla efektywności procesu anammox ma stosunek  $\text{NO}_2\text{-N}$  do  $\text{NH}_4\text{-N}$ , który powinien mieścić się w zakresie 1,0 – 1,5 (optymalnie 1,3) (van de Graaf i wsp., 1996; Jetten i wsp., 1997). Wadami procesu anammox jest przede wszystkim długi

okres rozruchu procesu (średnio 200 dni) oraz powstawanie azotu azotanowego. Średnia ilość produkowanego  $\text{NO}_3\text{-N}$  wynosi 11% ilości usuwanego azotu.

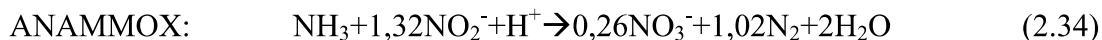
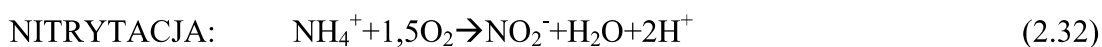
### 2.5.2. Proces SHARON

Proces SHARON (czyli *Single Reactor System for High Ammonia Removal Over Nitrite process*) jest modyfikacją konwencjonalnego procesu nitryfikacji–denitryfikacji. Jest to proces przeznaczony do usuwania azotu ze ścieków o wyższej temperaturze, które zawierają wysokie stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Proces SHARON polega na utlenieniu  $\text{NH}_4\text{-N}$  przez bakterie AOB do  $\text{NO}_2\text{-N}$  w procesie nitrytacji. Następnie  $\text{NO}_2\text{-N}$  jest redukowany w warunkach anoksydacyjnych przez bakterie heterotroficzne do azotu gazowego. Ze względu na dużą szybkość wzrostu bakterii AOB, hydrauliczny czas zatrzymania (HRT) w reaktorze wynosi około 1 doby (Van Loosdrecht i Salem, 2005). Temperatura procesu waha się w przedziale 35–40°C. W procesie SHARON możliwe jest uzyskanie mieszaniny amoniaku  $\text{NH}_4\text{-N}$  i azotynów  $\text{NO}_2\text{-N}$ , która jest niezbędna do przeprowadzenia procesu anammox. Zastosowanie procesu SHARON jest korzystne ze względów ekonomicznych: pozwala na zmniejszenie zużycia tlenu o 25% oraz zmniejszenie zapotrzebowania na węgiel organiczny o 40%. Ponadto stosowanie procesu SHARON zmniejsza produkcję osadu o około 30%, oraz emisję dwutlenku węgla o około 20% (Masłoń i Tomaszek, 2013). Proces ten kontrolowany jest przez utrzymanie odpowiedniego HRT. Według Surmacz-Górskiej (2010) SHARON skutecznie usuwa azot na poziomie 90%. Proces SHARON odbywa się w dwóch etapach, które można opisać następującymi równaniami 2.32, 2.33:



W celu usprawnienia przebiegu procesu usuwania azotu opracowano połączony proces SHARON-ANAMMOX. Jest to innowacyjna technologia usuwania azotu ze ścieków zawierających duże ilości azotu amonowego. W porównaniu do konwencjonalnych procesów nitryfikacji- denitryfikacji proces SHARON-ANAMMOX pozwala na znaczne oszczędności energetyczne i finansowe (Sri i Kurian, 2012). Proces ten realizowany jest w dwóch reaktorach i wykazuje mniejsze zapotrzebowanie na tlen niż układy konwencjonalne (zmniejszenie zapotrzebowania z 4,6 g  $\text{O}_2/\text{g N}$  do 1,9 g  $\text{O}_2/\text{g N}$ ). Co więcej, proces ten nie wymaga dodatku zewnętrznego źródła węgla organicznego, a w jego przebiegu następuje produkcja małej ilości osadu. Początkowy proces SHARON–ANAMMOX został opracowany

przez [von Loosdrehta i Jettena \(1998\)](#). Przebiega od w dwóch etapach, które można zapisać równaniami 2.32 i 2.34:



### 2.5.3. Proces CANON, OLAND, DEMON

Procesy SHARON i ANAMMOX mogą zachodzić również w tym samym reaktorze. W ten sposób opracowano dwa nowe procesy: CANON (z *ang.* *Completely Autotrophic Nitrogen Removal Process Over Nitrite*) i OLAND (z *ang.* *Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification*). W obu procesach skraca się proces nitryfikacji poprzez kontrolowanie napowietrzania, jednak w każdym z tych procesów napowietrzanie uzyskuje się w inny sposób.

CANON jest procesem, w którym równocześnie zachodzi nitrytacja oraz proces anammox. Poziom stężenia rozpuszczonego tlenu w reaktorze kontroluje się na podstawie aktywności bakterii AOB. Wykazano, że efektywność i szybkość usuwania azotu w procesie CANON sięga odpowiednio 92% i 0,12 kg N/m<sup>3</sup>·d ([Third i wsp., 2001](#)). Proces ten pozwala zmniejszyć koszty dostarczania zewnętrznego źródła węgla do reaktora oraz zredukować emisję CO<sub>2</sub> do atmosfery. Pozwala również na obniżenie zapotrzebowania na energię elektryczną aż o 50% ([Slikers i wsp., 2003](#)). Proces CANON znalazł zastosowanie do oczyszczania odcieków po beztlenowej fermentacji osadu w pełnej skali w oczyszczalniach ścieków Hattingen (Niemcy) i Glenerland (Szwajcaria) ([Vazquez-Padin i wsp., 2009](#)).

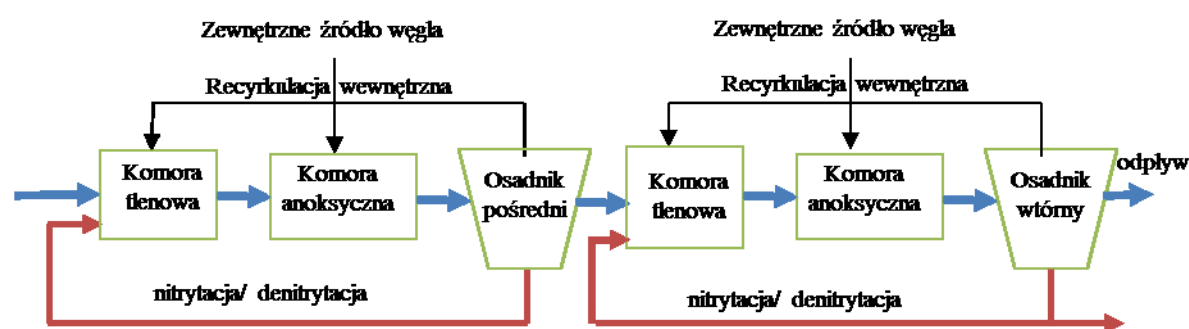
Proces OLAND jest sterowany przez stężenie dopływu rozpuszczonego tlenu do reaktora. Podobnie jak w przypadku CANON proces ten oparty jest na działaniu dwóch grup bakterii odpowiedzialnych za autotroficzne usuwanie azotu. Są to tlenowe bakterie AOB, przekształcające NH<sub>4</sub>-N do NO<sub>2</sub>-N (nitrytacja) i bakterie anammox [Windey i wsp., 2005](#). Proces wymaga około 1,7 g O<sub>2</sub>/g N. Jest to zysk na poziomie 62,5% względem klasycznego procesu nitryfikacji–denitryfikacji. W procesie OLAND nie występuje zapotrzebowanie na zewnętrzne źródło węgla ([Vlaeminck i wsp., 2007](#)), jednak charakteryzuje się on ryzykiem powstania wysokich stężeń azotynów, które łącząc się z aminami tworzą toksyczne związki nitropochodne ([Sadecka, 2010](#)).

Również proces DEMON (DE-amMONnification) – jest technologią, na którą składają się częściowa nityfikacja  $\text{NH}_4\text{-N}$  przez bakterie AOB, oraz bakterie anammox, które usuwają pozostałą część azotu amonowego. Reaktory DEMON sterowane są na podstawie pH i wartości rozpuszczonego tlenu. Proces jest częściowo napowietrzany zachowując stężenie rozpuszczonego tlenu na poziomie  $0,3 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ . DEMON zużywa 40% mniej tlenu w porównaniu do całkowitej nityfikacji. Dodatkowo nie jest potrzebne zewnętrzne źródło węgla z uwagi na autotroficzny charakter procesów. Pośród technologii SBR proces DEMON jest najbardziej popularną, 80% wszystkich pracujących SBR działa z jego wykorzystaniem. Po raz pierwszy DEMON w pełnej skali z powodzeniem zastosowano w oczyszczalni ścieków Strass w Austrii. Optymalny odczyn pH dla tego procesu wynosi 7,05.

Reakcje wykorzystywane w procesie CANON, OLAND i DEMON przedstawiają równania: 2.33 i 2.34.

#### 2.5.4. Proces PANDA

Proces PANDA (z ang. Partial Augmented Nitritation Denitritation Alkalinity Recovery) wykorzystuje proces skróconej nityfikacji. Rysunek 2.10 przedstawia schemat technologiczny procesu PANDA (Rosenwinkel i wsp., 2009). Specyfiką procesu PANDA jest wewnętrzna recyrkulacja. Proces ten umożliwia odzysk zasadowości i reguluje zmienność obciążeń hydraulicznych. Amoniak zawarty w dopływających odciekach jest częściowo utleniony do azotynów w komorach tlenowych. W kolejnej komorze (anoksydacyjnej) odbywa się proces denitrytacji. Etapem pośrednim między procesami nityfikacji i denitrytacji jest sedymentacja. Proces prowadzony jest w układzie z przepływem tłokowym. Częściowa nityfikacja jest sterowana poprzez wiek osadu (Rosenwinkel i wsp., 2009). Wyniki badań prowadzone z zastosowaniem tego procesu wskazują na efektywność usuwania azotu na poziomie 93%.



Rys. 2.10. Schemat technologiczny procesu PANDA (Rosenwinkel i wsp., 2009)

Tabela 2.10. Charakterystyka nowych technologii stosowanych do oczyszczania odcieków w porównaniu do konwencjonalnego procesu nityfikacji, denityfikacji

Nazwa procesu	Nityfikacja i denityfikacja	SHARON Anammox	SHARON	CANNON	OLAND	DEMON	PANDA
Typ mikroorganizmów	AOB, NOB, heterotroficzne bakterie denityfikacyjne	AOB, Anammox	AOB, heterotroficzne bakterie denityfikacyjne	AOB, anammox	AOB, anammox,	AOB, anammox	AOB, heterotroficzne bakterie denityfikacyjne
Zastosowana biomasa	Osad czynny / błona biologiczna	Osad czynny	Osad czynny	Osad czynny, błona biologiczna	Osad czynny, błona biologiczna	Osad czynny, błona biologiczna	Osad czynny
Zachodzące procesy	Nityfikacja i denityfikacja	Nitrytacja, anammox	Nitrytacja, denitytacja	Nitrytacja, anammox	Nitrytacja, anammox	Nitrytacja, anammox	Nitrytacja, denitytacja
charakterystyka systemu	Oddzielne komory tlenowe i beztlenowe (lub czasowe rozdzielanie procesów) dozowanie zewnętrznego źródła węgla	Oddzielne komory tlenowe i beztlenowe, lub czasowe rozdzielanie procesów	Oddzielne komory tlenowe i beztlenowe, (lub czasowe rozdzielanie procesów), dozowanie zewnętrznego źródła węgla	Napowietrzenie dostosowanie do ładunku azotu amonowego. Sterowanie pracą reaktora za pomocą stężenia rozpuszczonego tlenu.	Napowietrzenie dostosowanie do ładunku azotu amonowego. Sterowanie pracą reaktora za pomocą stężenia rozpuszczonego tlenu.	Napowietrzenie dostosowanie do ładunku azotu amonowego. Sterowanie pracą reaktora za pomocą odczynu pH i stężenia rozpuszczonego tlenu.	Ciągła recyrkulacja, oddzielne komory tlenowe i beztlenowe
Efektywność usuwania azotu	95%**	b.d.	90%**	90%**	85%**	60-85%**	do 93% *

\* Rosenwinkel i wsp., (2009); \*\* Makuch, (2009)

## 2.6. Układy technologiczne stosowane do oczyszczania odcieków

### 2.6.1. Oczyszczanie w linii recykulacji osadu (bioaugmentacja)

Bioaugmentacja polega na wprowadzeniu rodzimych, naturalnych lub zmodyfikowanych genetycznie bakterii do bioreaktorów. Bakterie produkowane są w ciągu bocznym i wprowadzane do reaktora głównego (Herrero i Stuckey, 2015). Stosuje się ją w celu przyspieszenia szybkości procesów i zwiększenia ich efektywności w ciągu głównym. Bioaugmentacja jest używana w szczególności do poprawy przebiegu oczyszczania ścieków o wysokich stężeniach azotu. Długo badano proces bioaugmentacji w warunkach laboratoryjnych, jednak stosunkowo niedawno zaczęto stosować ten proces w skali technicznej.

Według Munz i wsp. (2012) efektywność bioaugmentacji rośnie, gdy:

- w zaszczepionym reaktorze jest optymalne stężenie amoniaku,
- wiek osadu zaszczepionego reaktora jest możliwie jak najniższy,
- różnica temperatur między reaktorem głównym, a reaktorem poddawany procesowi bioaugmentacji jest minimalna.

Dzięki bioaugmentacji można skrócić czas rozruchu reaktora oraz zwiększyć jego wydajność, co w efekcie przyspiesza proces oczyszczania ścieków (Jiao i wsp., 2011). Ze względu na miejsce jej prowadzenia można wyróżnić proces bioaugmentacji wewnętrznej (in situ) i zewnętrznej (Mąkinia i wsp., 2011). Bioaugmentacja *in-situ* przyczynia się do intensyfikacji przebiegu nitrifikacji w głównym reaktorze. Natomiast procesy zewnętrzne np. InNitri (z ang. *Inexpensive Nitrification*) przyczyniają się do intensyfikacji procesu nitrifikacji wewnątrz systemu poprzez zwiększenie aktywności i liczby bakterii AOB i NOB w głównym reaktorze. Pośród procesów *in-situ* możemy wyróżnić ScanDeni, BABE (BioAugmentation Batch Enhanced) oraz BAR (Bio-Augmentation Regeneration/Reaeration) (Mąkinia i wsp., 2011).

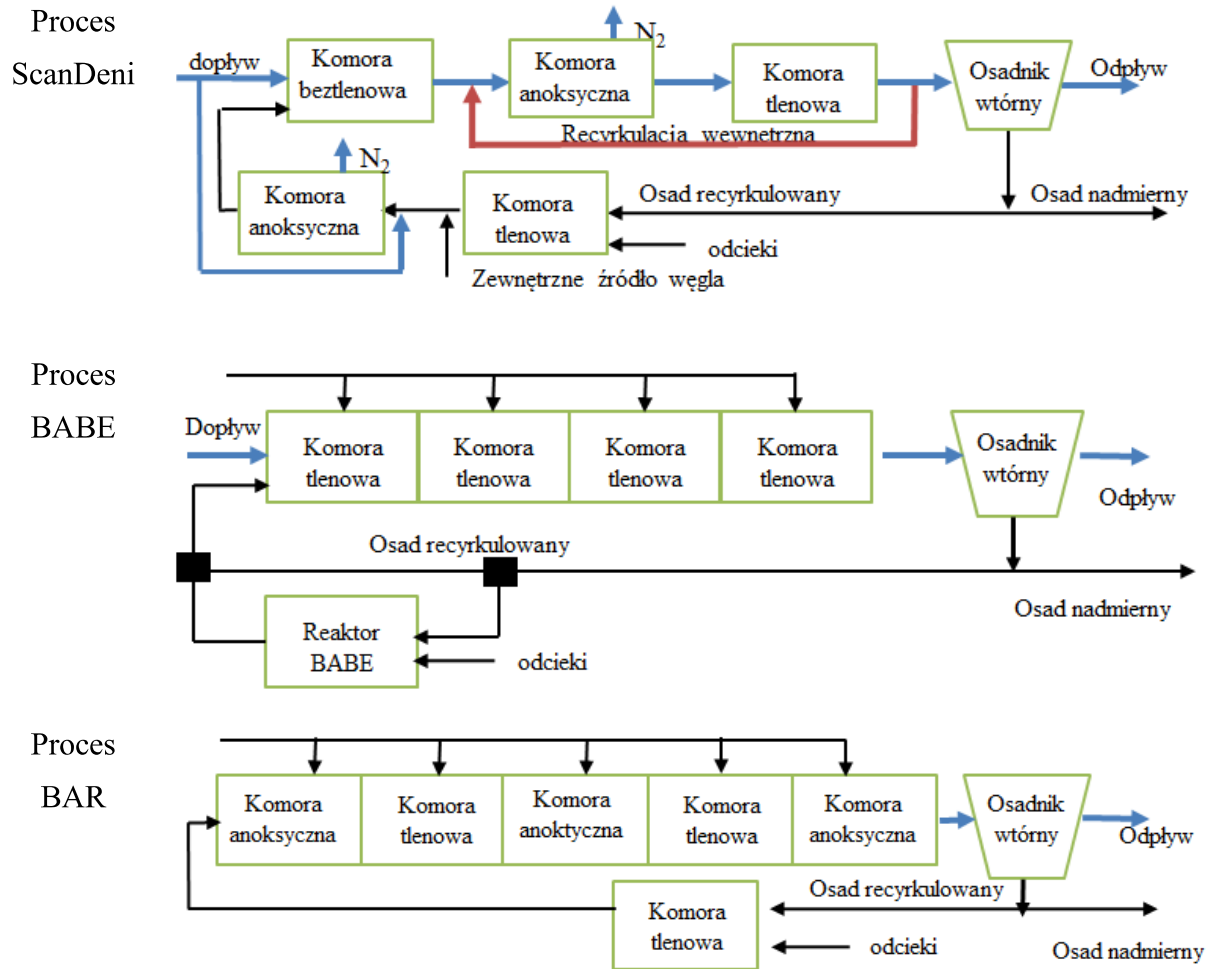
Wsparcie biologicznego usuwania azotu stanowi między innymi metoda ScanDeni. Jest to dwustopniowy proces z użyciem osadu recykulowanego. Ścieki o wysokim stężeniu amoniaku (z reguły odcieki) są doprowadzane do strefy napowietrzania i mieszane z osadem recykulowanym. Wysoki ładunek azotu, niskie stężenie związków organicznych wyrażonych ChZT i wysoka temperatura prowadzą do rozwoju bakterii nitryfikacyjnych. Następnie ścieki doprowadzane są do strefy anoksydacyjnej gdzie dodawane jest zewnętrzne źródło węgla, dla

wspomagania procesu denitryfikacji. Proces ScanDeni pozwala na zmniejszenie objętości reaktora rzędu 15-25% lub pozwala na zwiększenie obciążenia reaktora o 25-35% w porównaniu do konwencjonalnej pre-denitryfikacji (Rosenwinkel i wsp., 2009).

Proces BABE polega na wprowadzeniu tylko części osadu recykulowanego do reaktora BABE. Został opracowany w celu osobnego oczyszczania odcieków z zawracanych do głównego ciągu technologicznego. Duży ładunek azotu i podwyższona temperatura zwiększają wydajność nitryfikacji. Dodatkowe zaszczepienie głównego reaktora bakteriami nitryfikacyjnymi pozwala na skrócenie wymaganego wieku osadu i podniesienie efektywności procesu nitryfikacji. Wymaganą objętość reaktora można zmniejszyć o 50% w porównaniu z klasyczną pre-denitryfikacją. Za wadę procesu BABE podaje się możliwe obniżenie efektywności natleniania z uwagi na wysoką temperaturę odcieku w reaktorze BABE (co powodowałoby zwiększenie zapotrzebowania energetycznego procesu) (Rosenwinkel i wsp., 2009).

Kolejną formą bioaugmentacji in-situ jest proces BAR. Proces ten polega na skierowaniu strumienia odcieków z beztlenowej przeróbki osadów do bioreaktora BAR. Tam kierowany jest też cały strumień osadu recykulowanego. Wysokie stężenie amoniaku i podwyższona temperatura zwiększają efektywność nitryfikacji i prowadzą do rozwinięcia bogatej kultury bakterii nitryfikacyjnych. Stamtąd wzbogacony w bakterie nitryfikacyjne osad kierowany jest do komory tlenowej głównego reaktora. Najważniejszą różnicą pomiędzy procesem BAR a InNitri jest fakt, że użycie osadu recykulowanego z reaktora głównego pozwala na włączenie bakterii nitryfikacyjnych w dobrze już rozwinięte kłaczki osadu co zapewnia pewną ochronę przed zmianami warunków procesów, kiedy osad wprowadzany jest do komory tlenowej głównego reaktora. Proces BAR został rozwinięty niezależnie w USA i Czechach. Na rysunku 2.11 przedstawiono wybrane układy wykorzystujące proces bioaugmentacji do oczyszczania odcieków z procesów przeróbki osadu.





Rys. 2.11. Schematy technologiczne wybranych układów wykorzystujących proces bioaugmentacji i oczyszczania odcieków

### 2.6.2. Wydzielone metody oczyszczanie odcieków

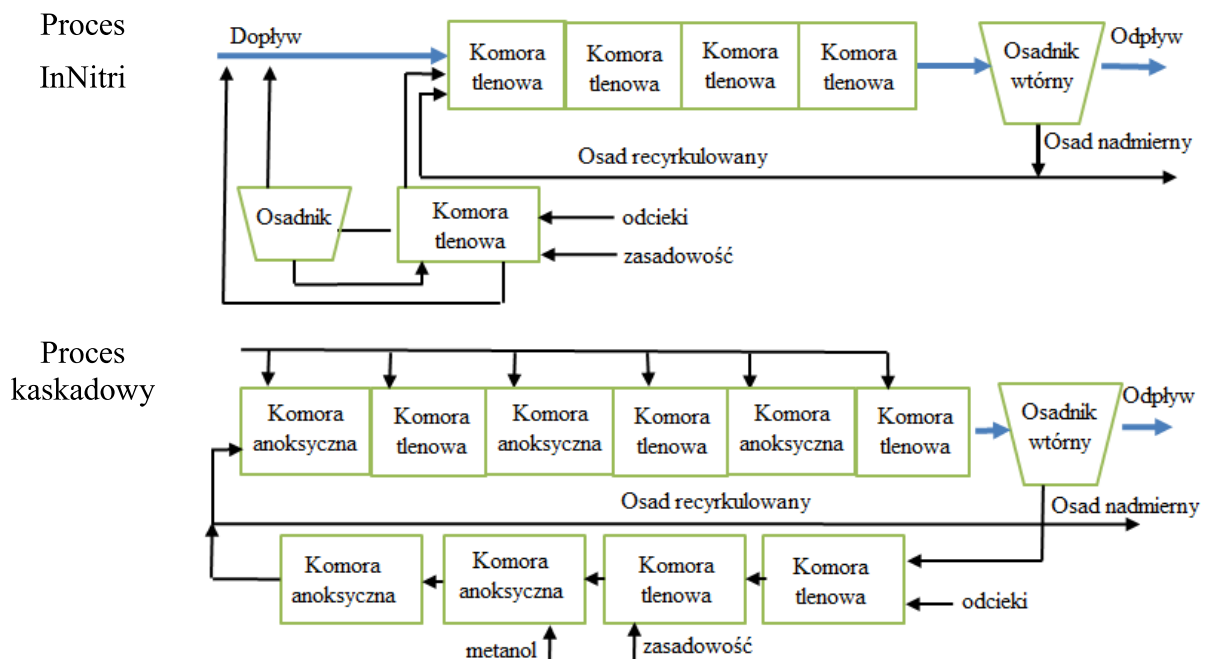
Oczyszczanie odcieków może być prowadzone w oddzielnych urządzeniach. Do tej pory większość procesów prowadzona była z wykorzystaniem osadu czynnego. Jednak w ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się nowatorskim technologiom, które bazują na połączeniu tradycyjnej technologii osadu czynnego oraz reaktorów ze złożem ruchomym, na którym tworzy się błona biologiczna (np. MBBR IFAS). Jeszcze inną nową metodą jest prowadzenie procesu z użyciem osadu granulowanego. Tabela 2.11 przedstawia różne typy reaktorów, stosowane ze względu na rodzaj biomasy, które wykorzystują. Coraz częściej, procesy przebiegające z udziałem błony biologicznej oraz osadu recykulowanego okazują się skuteczniejsze od procesów z osadem czynnym.

Tabela 2.11. Rodzaje złożeń i typy reaktorów, które je wykorzystują do oczyszczania ścieków o wysokich ładunkach azotu (Szatkowska, 2012)

Rodzaj osadu	Typ reaktora
Osad czynny	- sekwencyjny reaktor biologiczny (SBR) - bioreaktor membranowy (MBR)
Błona biologiczna	- biologiczne złożo ruchome (MBBR)
Osad granulowany	- sekwencyjny reaktor biologiczny (SBR)

### a) Bioaugmentacja w ciągu głównym

Proces bioaugmentacji może przebiegać w ciągu bocznym np. w procesie InNitri oraz w procesie kaskadowym (rys. 2.12). W porównaniu do ciągu głównego, w ciągu bocznym ścieki charakteryzują się wyższym stosunkiem  $\text{NH}_4\text{-N}/\text{ChZT}$  (2:1) i zazwyczaj wyższą temperaturą. (Bastin i wsp., 2013). Procesy bioaugmentacji zewnętrznej badane i rozwijane są obecnie w Czechach oraz Stanach Zjednoczonych (USEPA, 2013).



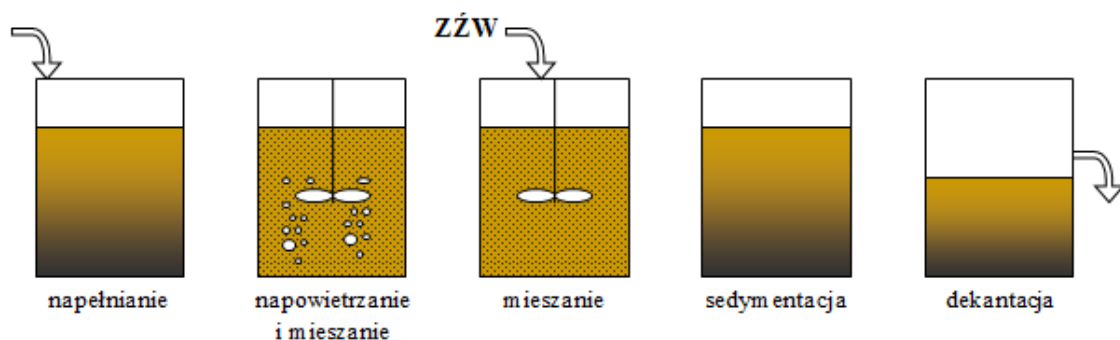
Rys. 2.12. Schemat bioaugmentacji zewnętrznej InNitri i procesu kaskadowego

### b) Sekwencyjny reaktor biologiczny SBR

Reaktory SBR (z ang. *Sequencing Batch Reactors*) z powodzeniem stosowane są do oczyszczania odcieków z beztlenowych procesów przeróbki osadu i stanowią alternatywę dla reaktorów przepływowych oraz układów z błoną biologiczną. Zaletami systemu SBR są najniższe koszty zużycia energii elektrycznej oraz krótki okres rozruchu w porównaniu do reaktorów przepływowych (Gustavson, 2010). Również do niewątpliwych zalet tego systemu

należy elastyczność układu, co wiąże się z możliwością zmian parametrów operacyjnych w zależności od ilości i składu dopływających ścieków. Kolejną zaletą tego systemu jest wysoka sprawność układu nawet przy dużych nierównomiernościach dopływu ścieków i zmianie stężenia ładunków zanieczyszczeń. Oczyszczanie odcieków w takim reaktorze pozwala na dostosowanie czasu trwania cyklu, długości poszczególnych faz i czasu napowietrzania w zależności od wahań ładunku zanieczyszczeń. Dodatkowo łatwo w nich utrzymać stały wiek osadu poprzez odprowadzanie w fazie napowietrzania określonej ilości osadu nadmiernego (Masłoń i Tomaszek, 2013; Mańczak i Balbierz, 2010). Technologia SBR jest skuteczna (usuwa 85-90% ładunku azotu) oraz bardzo stabilna. Sterowanie pracą reaktorów SBR może odbywać się za pomocą jednego parametru np. pH, stężenia tlenu rozpuszczonego itp. (Fux i wsp., 2006). Dodatkowo reaktor SBR umożliwia przeprowadzenie jednoczesnej nitryfikacji i denitryfikacji podczas jednego cyklu. Mikroorganizmy wchodzące w skład osadu czynnego w reaktorze porcjowym szybciej aklimatyzują się do nowych warunków, jak również wyróżniają się wyższą odpornością na niekorzystne czynniki w porównaniu do mikroorganizmów wykorzystywanych w technologiach przepływowych, (Kamizela, 2011). Porównując reaktory SBR do układów przepływowych podstawową wadą SBR jest ich większa kubatura (Mańczak i Balbierz, 2010).

Przegląd literatury jednoznacznie wskazuje na uniwersalność reaktora SBR – nie jest on przeznaczony tylko do jednego typu reakcji, ale mogą w nim zachodzić różnego rodzaju, odmienne procesy (takie jak anammox lub SHARON, CANON, OLAND, DEMON). Rysunek 2.13 przedstawia schemat działania reaktora SBR.



Rys. 2.13. Schemat technologiczny biologicznego reaktora sekwencyjnego – SBR

Zasada działania reaktora SBR opiera się na porcjowym (okresowym) zasilaniu komory reaktora, w jednym cyklu, który z reguły wynosi od 12 do 24 godzinny (Mańczak, 2004). Okresowo powtarzają się następujące po sobie fazy, które tworzą pełny cykl pracy. Wyróżnia się pięć faz – napełnianie, dwie fazy reakcji (napowietrzanie/mieszanie i

mieszanie), sedymentację oraz dekantację. Automatyka SBR czyni ich używanie dużo prostszymi i niezaprzeczalnie przyczyniła się do rozwoju technologii SBR. Rosnąca liczba publikacji dotycząca SBR świadczy niewątpliwie o sukcesie tej metody (Mace i Mata-Alvarez, 2002).

Wielu autorów prowadziło oczyszczanie odcieków pochodzących z beztlenowych procesów przeróbki osadu w reaktorze SBR. Fux i wsp. (2006) prowadzili proces nityfikacji-denitryfikacji w reaktorze SBR utrzymując stężenie tlenu na poziomie  $1,5 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , temperaturę w zakresie  $30\text{-}32^\circ\text{C}$  i odczyn pH na poziomie  $8,4\pm 0,1$ . Autorzy otrzymali efektywność usuwania azotu na poziomie 85-90%. Natomiast Gali i wsp. (2006b) prowadzili proces SHARON w takim samym reaktorze i otrzymali efektywność usuwania azotu na poziomie 97% przy stężeniu tlenu na powyżej  $3 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , temperaturze  $33\pm 0,5^\circ\text{C}$  oraz odczyn pH utrzymywany był w zakresie od 6,8 do 8. Badania nad procesem nitytacji w reaktorze SBR prowadzili również Dosta i wsp. (2007a). Autorzy prowadzili proces przy stężeniu tlenu poniżej  $1 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , w temperaturze  $= 37^\circ\text{C}$  oraz utrzymując odczyn pH od 7,5-9. Autorzy uzyskali efektywność usuwania azotu powyżej 98%. Ci sami autorzy w prowadząc proces nityfikacji- denitryfikacji uzyskali efektywność na poziomie 85% w temperaturze  $30^\circ\text{C}$ , utrzymując takie samo stężenie tlenu i porównywalny odczyn pH od 7,5 do 8,5 (Dosta i wsp. 2007b). Gali i wsp. (2006b) porównywali skuteczność zastosowania procesu nityfikacji-denitryfikacji w reaktorze SBR z wykorzystaniem metanolu jako zewnętrznego źródła węgla oraz ścieków oczyszczonych mechanicznie. Utrzymując stężenie tlenu poniżej  $1 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , temperaturę na poziomie  $20^\circ\text{C}$  oraz pH w zakresie od 7,5-8,5 uzyskali efektywność usuwania azotu wynoszącą 95%. Gali i wsp. (2008) porównywali procesy SHARON i anammox zachodzące w reaktorze SBR. Dla procesu anammox zastosowano następujące parametry technologiczne: stężenie tlenu powyżej  $3 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , temperatura na poziomie  $30\pm 0,5^\circ\text{C}$  oraz pH 6,5-8, co pozwoliło uzyskać efektywność usuwania azotu na poziomie 50%. Proces SHARON prowadzony był przy takim samym stężeniu tlenu, jednak w wyższej temperaturze ( $35\pm 0,5^\circ\text{C}$ ) i odczynie pH utrzymywanym w zakresie od 6,5-6,7. Perez i wsp. (2007) badali proces autotroficznej i heterotroficznej denitryfikacji w reaktorze SBR zachowując stężenie tlenu na poziomie  $1,1 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , temperaturę na poziomie  $32\pm 0,5^\circ\text{C}$  i odczyn pH w zakresie od 7,3-8,5 w obu przypadkach uzyskali efektywność usuwania azotu powyżej 95%. Natomiast Bartoli i wsp. (2013) przeprowadzili proces częściowej nityfikacji w reaktorze SBR uzyskując efektywność utleniania amoniaku powyżej 90%. Parametry technologiczne były następujące: stężenie tlenu na poziomie  $2\pm 0,5 \text{ g}/\text{m}^3$ , temperaturę  $25\pm 1^\circ\text{C}$  i odczyn pH wynoszący  $8\pm 1$ .

Efektywność usuwania azotu dla różnych procesów zachodzących w reaktorze SBR została zestawiona w Tabeli 2.12.

Tabela 2.12. Efektywność usuwania azotu dla różnych procesów zachodzących w reaktorze SBR

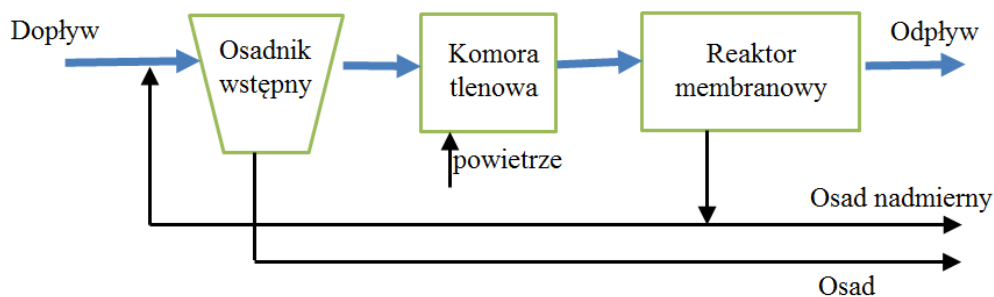
Autor	Proces	Stężenie tlenu mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	Temp. [°C]	Odczyn pH	Efektywn. [%]
Fux i wsp. (2006)	Nitryfikacja/ denitryfikacja	1,5	30-32	8,4±0,1	85-90%
Gali i wsp. (2006b)	SHARON	3	33±0,5	6,8-8	97%
Dosta i wsp. (2007a)	Nitrytacja	1	37	7,5-9	> 98% *
Dosta i wsp. (2007b)	Nitryfikacja/ denitryfikacja	1	30	7,5-8,5	85%
Gali i wsp. (2006b)	Nitryfikacja/ denitryfikacja	1	20	7,5-8,5	95%
Gali i wsp. (2006a)	Nitryfikacja/ denitryfikacja	1	20	7,5-8,5	95%
Gali i wsp. (2008)	Anammox	> 3	30±0,5	6,5-8	50%
Gali i wsp. (2008)	SHARON	> 3	35±0,5	6,5-6,7	50%
Perez i wsp. (2007)	Nitryfikacja/ denitryfikacja	1,1	32±0,5	7,3-8,5	< 95%
Bartoli i wsp. (2013)	Nitrytacja	2±0,5	25±1	8±1	90% *

\*efektywność utleniania amoniaku.

### c) Bioreaktor membranowy (MBR)

Inną metodą oczyszczania odcieków jest biologiczny reaktor membranowy MBR (z ang. *Membrane Bioreactor*). W reaktorach MBR mogą zachodzić zarówno reakcje tlenowe jak i beztlenowe (Dymaczewski i wsp., 2011). Bioreaktory membranowe stanowią połączenie konwencjonalnej metody oczyszczania ścieków za pomocą osadu czynnego oraz filtracji membranowej, którą stosuje się zamiast osadnika w celu zatrzymania biomasy w układzie. Zwykle stosuje się mikro- lub ultrafiltrację dla których stosuje się membrany o wielkości porów od 0,01 do 0,4 μm (Drews i Kraume, 2005). Filtracja membranowa pozwala na całkowite zatrzymywanie kłaczków osadu i praktycznie wszystkich zawiesin w bioreaktorze. W konsekwencji technologia MBR ma wiele zalet w stosunku do tradycyjnego procesu osadu czynnego i stała się atrakcyjną alternatywą dla oczyszczania ścieków (Le-Clech i wsp., 2006). Przez to, że stężenie biomasy w reaktorze MBR jest bardzo duże (15 000 – 25 000 g/m<sup>3</sup>) zwiększona zostaje efektywność oczyszczania biologicznego i pojemność reaktora może być zmniejszona. Moduł membranowy może być ustawiony w ciągu strumienia bocznego lub

może być zanurzony w bioreaktorze (Drews i Kraume, 2005). W pierwszych przypadkach gdy membrana ustawiona jest w ciągu bocznym, pompuje się osad do membrany zachowując natężenie przepływu, które jest od 20 do 30 razy większe od natężenia dopływu ścieków. Zapewnia to odpowiednią siłę tarcia dla stałej kontroli akumulacji zawiesin na powierzchni membrany. Zewnętrzny system MBR jest niepraktyczny dla zastosowań w skali technicznej dla komunalnych oczyszczalni ścieków ze względu na wysokie koszty pompowania (Santos i wsp., 2011). W systemie wewnętrznym membranę zanurza się bezpośrednio w bioreaktorze. Odciek jest kierowany przez membranę wskutek wytwarzanego podciśnienia lub poprzez ciśnienie hydrostatyczne, a zawiesiny i koloidy są zatrzymywane w membranie. W tej konfiguracji gromadzenie się ciał stałych na membranie kontrolowane jest przez zwykłe napowietrzanie (Mohammed i wsp., 2008). Ghyoot i wsp. (1999) stwierdzili, że w reaktory membranowe bardzo dobrze wpływają na proces nityfikacji, ponieważ pozwalają na elastyczne wydłużenie wieku osadu. Zagęszczenie biomasy prowadzi do zwiększenia efektywności procesów oczyszczania ścieków. Zastosowanie reaktorów MBR umożliwia zrezygnowanie z osadników wtórnych i filtrów końcowych. Najważniejszym parametrem MBR jest natężenie przepływu przez powierzchnię membrany ( $\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ). Obecnie reaktory MBR pracują z wiekiem osadu na poziomie 10-20 d, a typowy hydrauliczny czas zatrzymania wynosi 3-10 h. (Dymaczewski i wsp., 2011). Ghyoot i wsp. (1999) prowadzili proces oczyszczania odcieków w reaktorze MBR zachowując stosunek ChZT/N na poziomie 2,3 g  $\text{O}_2/\text{g N}$ . Całkowite ChZT w reaktorze wynosiło ok. 500 g  $\text{O}_2/\text{m}^3$ , natomiast odczyn pH wynosił 7,5, a temperatura 35°C. Stężenie tlenu w komorze nityfikacji utrzymywane było na poziomie 1,5 g  $\text{O}_2/\text{m}^3$ . Adaptacja osadu do metanolu w reaktorze MBR trwała 3 tygodnie. Ghyoot i wsp. (1999) uzyskali efektywność utleniania amoniaku w procesie nitytacji na poziomie ponad 90%, natomiast efektywność usuwania azotu w wyniku denityfikacji wzrosła z 10% w 6 dobie do 86% w 18 dobie testu. Rysunek 2.14 przedstawia schemat reaktora MBR do oczyszczania odcieków pochodzących z procesów przeróbki osadu.



Rys. 2.14. Schemat reaktora MBR służący do oczyszczania odcieków (Drews i Kraume., 2005)

Istnieje wiele różnych typów reaktorów MBR, poniżej opisano kilka z nich:

- RMBR (z ang. *Rotating Membrane Bioreactor*) - nowy typ bioreaktora membranowego, gdzie membrany są zanurzone bezpośrednio w osadzie w formie obrotowego, zaokrąglonego, płaskiego modułu. Ten innowacyjny moduł membrany zamocowany jest na osi i obracany przez silnik elektryczny. System został opracowany w celu zwiększenia zdolności filtracji i zapobiegania zanieczyszczenia membran (Wu i wsp., 2008). Zamiast płaskich modułów membranowych można również użyć łatwo wymiennej struktury rurowej. Oprócz wytwarzania osadu czynnego o jednolitej strukturze przez obrót modułu membranowego, siły ścinające wywołane przez obrót pozytywnie wpływają na utrzymanie czystej powierzchni błony, co prowadzi do zmniejszenia zanieczyszczenia membran (Jiang i wsp., 2012).
- AnMBR (z ang. *Anaerobic Membrane Bioreactor*) jest obiecującym procesem dla energetycznie efektywnego oczyszczania ścieków. Głównym wyzwaniem procesów beztlenowego oczyszczania ścieków jest opracowanie systemów, które zapobiegają utracie biomasy i umożliwiają utrzymywanie wysokiego wieku osadu. W związku z tym, beztlenowe bioreaktory membranowe (AnMBRs) to obiecująca technologia oczyszczania ścieków komunalnych. Jednak bioreaktory membranowe pracujące przy długim wieku osadu mogą prowadzić do wysokich stężeń biomasy. Jest to jedno z głównych ograniczeń użycia membran, ponieważ może to doprowadzić do kolmatacji porów (Robles i wsp., 2013). W ostatnich latach nastąpił wzrost zainteresowania możliwością korzystania z zanurzonych beztlenowych bioreaktorów membranowych (SAnMBRs) w oczyszczaniu ścieków komunalnych. Produkcja biogazu jest kluczową zaletą technologii SAnMBR, która dodatkowo poprawia bilans energetyczny oczyszczalni ścieków (Pretel i wsp., 2013).
- BF-MBR (z ang. *Biofilm-Membrane bioreactor*) jest innowacyjnym systemem hybrydowym do oczyszczania ścieków, w których reaktor ze złożem ruchomym jest połączony z bioreaktorem membranowym. Ta technologia łączy wszystkie zalety systemów z biologicznym złożem ruchomym oraz filtracji membranowej, otrzymując bardzo dobrą jakość ścieków oczyszczonych i skuteczne usuwanie zawiesin (Ivanovic i Leiknes, 2008). Reaktory BF-MBR mogą pracować ze znacznie mniejszymi stężeniami biomasy w etapie filtracji. W konsekwencji, zapotrzebowania na energię w celach czyszczenia membrany jest mniejsze, wytwarza się mniej osadu nadmiernego i zatykanie porów membrany jest ograniczone (Ivanovic i Leiknes, 2011). Innym tego typu układem jest hybrydowy

reaktor cyrkulacyjny, w którym wewnątrz reaktora zaprojektowane jest w ten sposób, aby ścieki przepływały najpierw przez strefę beztlenową, a następnie kilkakrotnie przez szereg następujących po sobie stref tlenowych i anoksydacyjnych, wpływając na końcu do reaktora głównego (Sadecka, 2007). Wang i wsp. (2008) prowadzili badania oczyszczania odcieków w reaktorze hybrydowym, przy temperaturze 23-25°C i odczynie pH 7,2-8,0 uzyskując efektywność usuwania azotu z odcieków wynoszącą maksymalnie 85%.

#### **d) Reaktor z biologicznym złożem ruchomym MBBR**

Reaktory MBBR (z ang. *Moving Bed Biofilm Reaktor*) to technologia oczyszczania ścieków, która od kilkunastu lat zyskuje coraz większe uznanie na świecie. Technologia ta umożliwia osiągnięcie szybkości usuwania związków organicznych i azotu podobnych do tych w konwencjonalnej metodzie osadu czynnego. Jednak zaletą reaktorów MBBR jest mniejsza ich objętość. Celem układów MBBR jest zapewnienie wzrostu biomasy w postaci błony biologicznej na małych kształtkach, które mają mniejszą gęstość niż woda. Kształtki będące nośnikami błony biologicznej, wykonane są z różnych materiałów i mają różną konstrukcję (Calderon i wsp., 2012). Kształtki cały czas pozostają w ruchu i są poruszane sprężonym powietrzem (reaktory tlenowe) lub też mieszadłem mechanicznym (reaktory beztlenowe). Mikroorganizmy w reaktorze MBBR są odporniejsze na zmiany poziomu ładunku zanieczyszczeń, pH i temperatury. Winkler i wsp. (2012) prowadzili oczyszczanie odcieków w procesie nitryfikacji/anammox w reaktorze MBBR, (temperatura 18-25°C i pH 8,0) uzyskując przy tym szybkość usuwania azotu na poziomie 0,11-0,12 g N/(g smo·h). Natomiast Luostarinen i wsp. (2006) prowadzili w reaktorze MBBR proces nitryfikacji. W temperaturze 10 °C i przy odczynie pH 6,4-7 otrzymali oni efektywność utleniania amoniaku na poziomie 50-60%.

#### **e) Reaktory z osadem granulowanym np. USAB**

Osad granulowany może być wykorzystywany zarówno w procesach tlenowych jak i procesach beztlenowych (anammox lub fermentacja). Charakterystyczne dla reaktorów z osadem granulowanym jest zwiększone zatrzymywanie biomasy. Ostatnie badania mogą sugerować, że małe i duże granule mogą odgrywać różne role w procesie nitryfikacji-anammox, co sugeruje, że rozkład wielkości granuli może być ważny dla skutecznego usuwania azotu (Hubaux i wsp., 2014). Reaktory z osadem granulowanym oferują wiele



korzyści w porównaniu z konwencjonalnymi systemami osadu czynnego. Jedną z metod wykorzystujących osad granulowany jest technologia USAB, wykorzystująca proces beztlenowej fermentacji. Ponieważ przepływ odbywa się od dołu do góry reaktora, ruch pęcherzyków gazu zastępuje mechaniczne mieszanie (Parawira i wsp., 2006). Wytwarzany w warunkach beztlenowych gaz (metan i dwutlenek węgla) powoduje ciągłą cyrkulację, która sprzyja formowaniu się granulek osadu. Oczyszczone tą metodą ścieki zawierają jednak pewną ilość osadu i zawiesin, ich klarowanie następuje w osadniku (Dymaczewski i wsp., 2011). Zaletą tego rozwiązania jest przede wszystkim możliwość odzyskiwania energii oraz wysoka efektywność oczyszczania. Ponadto reaktor USAB charakteryzuje się niskimi kosztami eksploatacyjnymi oraz małą ilością produkowanego osadu nadmiernego. Może on pracować okresowo bez utraty swojej aktywności biologicznej. Niewątpliwą zaletą jest również mała objętość reaktora (Barbusiński, 2013). Ma i wsp. (2011) przeprowadzili proces anammox w reaktorze USAB (w temperaturze 30°C) i osiągnęli efektywność usuwania azotu na poziomie 94%.

### **3.0. Metodyka badań**

#### **3.1. Badania kinetyczne procesu nityfikacji–denityfikacji w warunkach laboratoryjnych**

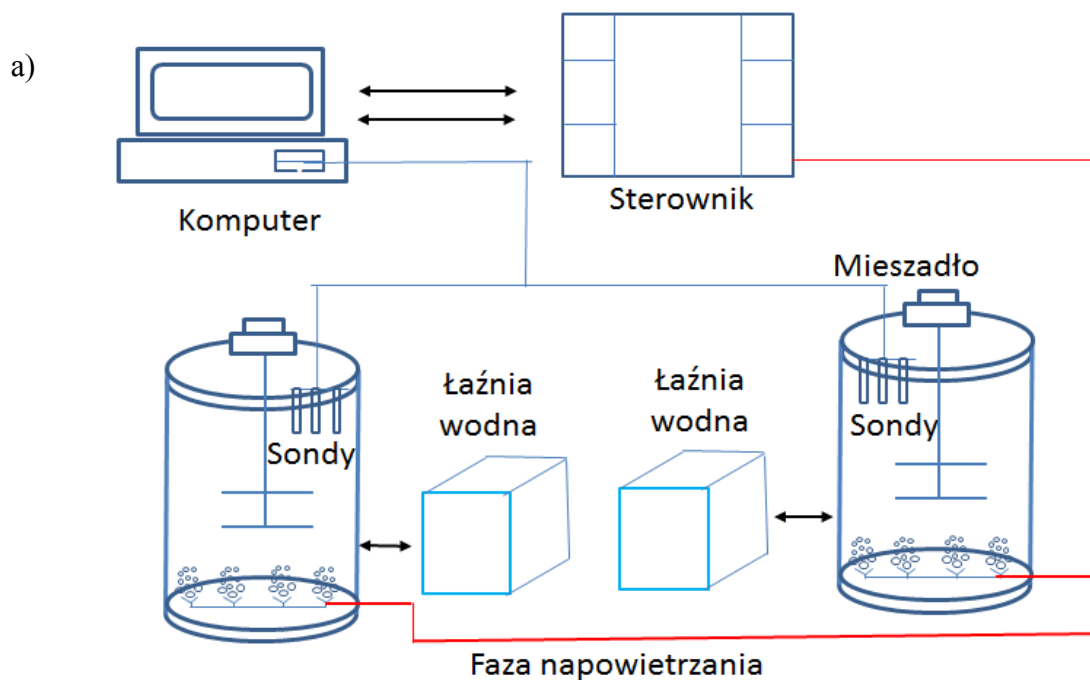
##### **3.1.1. Stanowiska badawcze w skali laboratoryjnej**

Badania konwencjonalnego pomiaru szybkości procesów nityfikacji, denityfikacji oraz badania adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w skali laboratoryjnej przeprowadzono w dwóch układach. Pierwszy układ składał się z dwóch nieprzepływowych reaktorów o pojemności 4 dm<sup>3</sup> (pracujących jako reaktor porcjowy), natomiast drugi układ składał się z dwóch reaktorów SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>. Oba układy znajdowały się w budynku Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej.

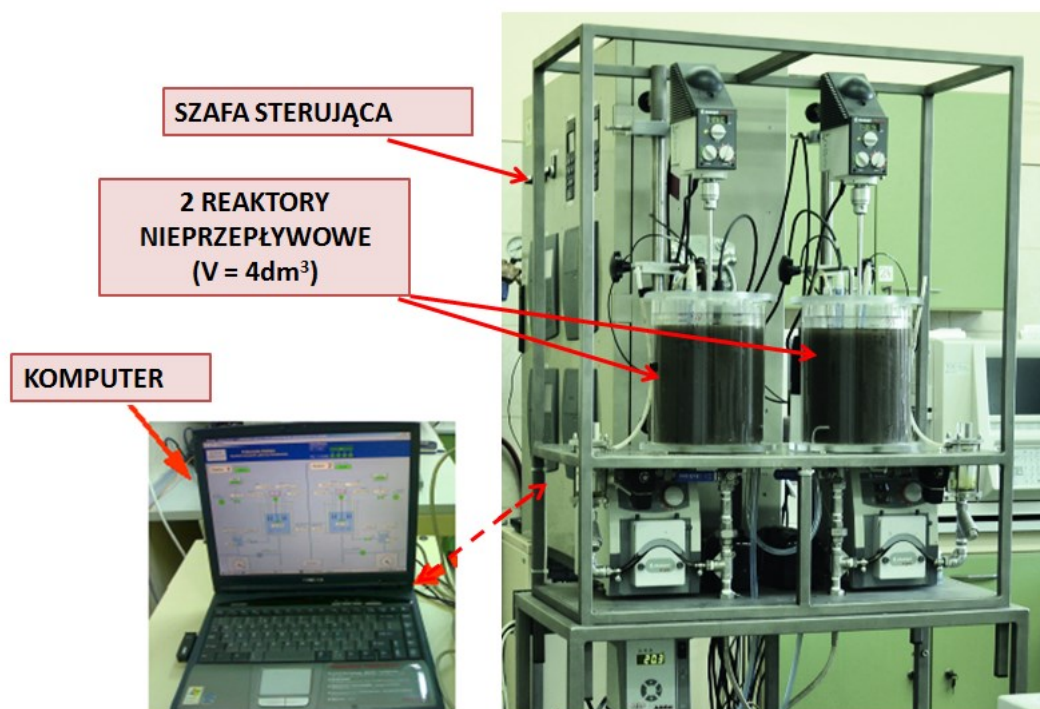
##### **Reaktor nieprzepływowy pracujący jako reaktor porcjowy SBR**

W układzie laboratoryjnym o pojemności 4 dm<sup>3</sup> przeprowadzono cztery serie badań laboratoryjnych adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla oraz trzy serie wpływu azotynów na szybkość procesu nityfikacji-denityfikacji. Rysunek 3.1 przedstawia schemat układu laboratoryjnego (a) i jego wygląd rzeczywisty (b). Układ składający się z trzech podstawowych części: dwóch równoległych reaktorów nieprzepływowych (oznaczonych jako R1 i R2), szafy sterowniczej z zamontowanymi elementami sterowania i zasilania oraz komputera przenośnego. Reaktory R1 i R2 w trakcie badań adaptacji pracowały jako reaktory sedymentacyjne z ręczną obsługą dopływów i odpływów. Bioreaktory główne były wykonane z przezroczystego pleksiglasu, dodatkowo umieszczono je w rurze z tego samego materiału o większej średnicy, dzięki czemu przestrzeń pomiędzy rurą wewnętrzną i zewnętrzną tworzy płaszcz wodny bioreaktora. Podest o wymiarach 800x400x200 mm, na którym umieszczono bioreaktory i naczynia pomiarowe, wykonano ze stali nierdzewnej. Z tego samego materiału wykonano wszelkie przewody przepływu ścieków, powietrza i wody cyrkulacyjnej. W każdym reaktorze umieszczono mieszadło elektryczne firmy Heidolph typ RZR 2021 (Schwabach, Niemcy) z regulowaną prędkością obrotową. Utrzymanie stałej temperatury zapewniała łaźnia wodna firmy Labart Julabo F-12 (Seelbach, Niemcy), połączona z płaszczem wodnym reaktora. W szafie sterowniczej umieszczone były 4 mierniki wielofunkcyjne firmy WTW inolab Multi 740 (Monachium, Niemcy). Mierniki te obsługiwały sondy do pomiaru potencjału redox również firmy WTW Elektrode Sentix ORP (Monachium, Niemcy), oraz sondy do pomiaru pH firmy WTW Elektrode Blueline 24 (Monachium, Niemcy), jak również sondy do pomiaru rozpuszczonego tlenu firmy WTW CelloX 325 oraz Stirox G (Monachium, Niemcy). Na dnie reaktorów zamieszczono kamienie napowietrzające, oraz zawór dopływu powietrza z możliwością regulacji otwarcia. Układ zapewniał możliwość utrzymania stężenia tlenu od 0 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> do

wartości równej stężeniu nasycenia lub wartości zależnej od maksymalnej wydajności pompy. Wyniki pomiarów były na bieżąco rejestrowane i archiwizowane on-line podczas wykonywanych doświadczeń. To umożliwiało ich późniejsze opracowanie i wykorzystanie.



b)



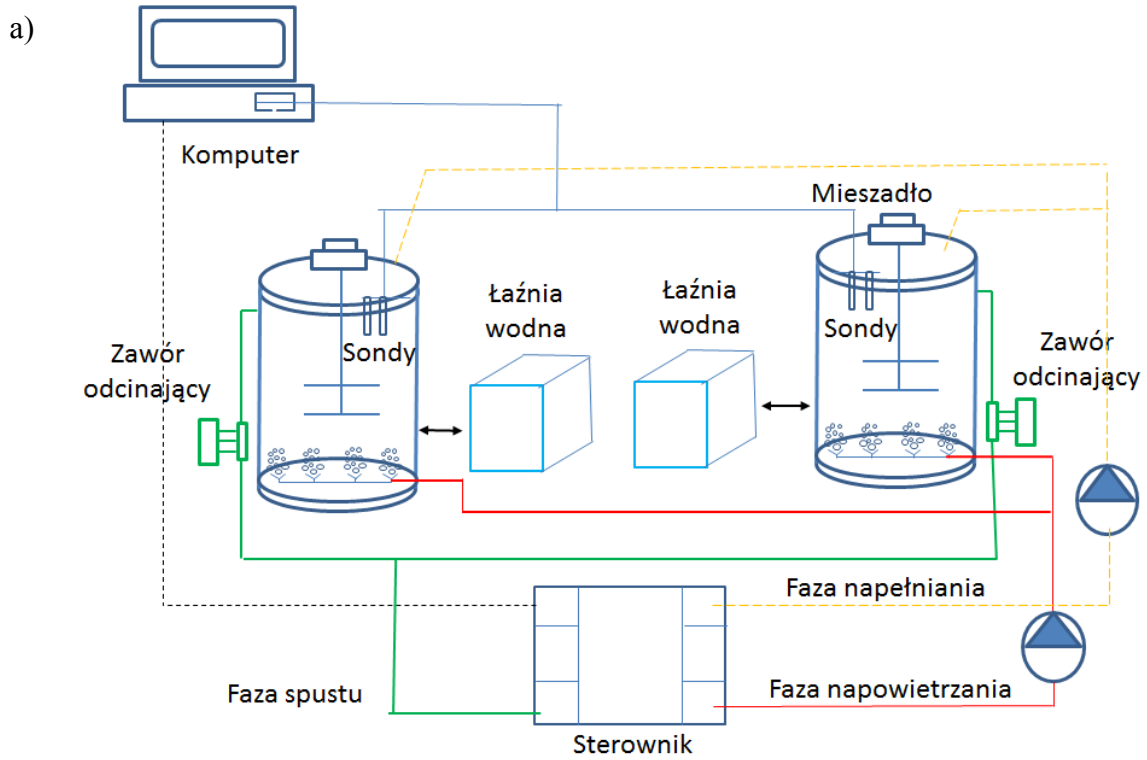
Rys. 3.1. Zestaw laboratoryjny o pojemności 4 dm<sup>3</sup> służący do pomiaru szybkości biochemicznych procesów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego: (a) schemat, (b) widok rzeczywisty

## **Reaktor SBR**

Rysunek 3.2 przedstawia zestaw laboratoryjny w skład którego wchodziły dwa reaktory SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup> każdy, komputer z aplikacją wizualizacji całego urządzenia oraz szafa sterownicza z zamontowanymi elementami sterowania i zasilania.

Reaktory SBR były wykonane z przezroczystego pleksiglasu i umieszczone w dodatkowej rurze z tego samego materiału o większej średnicy. Dzięki temu przestrzeń pomiędzy rurą wewnętrzną i zewnętrzną tworzy płaszcz wodny bioreaktora. Do regulacji temperatury w płaszczu wodnym służyła łaźnia wodna firmy Julabo F32 (Seelbach, Niemcy), która umożliwia utrzymywanie stałej temperatury w zakresie -35 do +200°C z dokładnością  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Łaźnia była połączona z płaszczem wodnym obu reaktorów. Podest o wymiarach 125x125x75 cm, na którym są ustawione bioreaktory, był wykonany ze stali ocynkowanej. Natomiast przewody przepływu powietrza i wody cyrkulacyjnej wewnątrz reaktora wykonane zostały ze stali nierdzewnej. Opróżnianie bioreaktorów odbywało się poprzez otwarcie dwóch zaworów kulowych ręcznych o średnicy 20 mm. W każdym reaktorze umieszczone było mieszadło elektryczne typu RZR 2041 firmy Heidolph (Schwabach, Niemcy) z regulowaną prędkością obrotową. Dodatkowo, w szafie sterowniczej umieszczone były 2 mierniki wieloparametrowe firmy Hach Lange HQ40D (Dusseldorf, Niemcy). Mierniki te obsługiwały sondy do pomiaru pH firmy Endress + Hauser EH CPS 471D-7211 (Reinach, Szwajcaria), sondy do pomiaru rozpuszczonego tlenu Endress + Hauser COS22D-10P3/O (Reinach, Szwajcaria), które umieszczone były w głównym reaktorze.

Układ regulacji stężenia tlenu w reaktorze głównym obejmował wyżej wymienioną sondę tlenową, pompę powietrza AIRFISH, sterownik, rotametr powietrza RUN 06 z zaworem o płynnej regulacji wielkości otwarcia oraz sterownik PLC firmy Fanuc z serii 90-30 GE (Oschio-mura, Japonia). Na dnie reaktorów zamieszczono kamienie napowietrzające akwarystyczne. Układ sterowania zapewniał możliwość utrzymywania stałego stężenia tlenu. Wszystkie dane pomiarowe były przesyłane do wyżej wymienionego sterownika PLC, gdzie zostawały wykorzystywane do sterowania i regulacji. Natomiast dane pomiarowe do archiwizacji i dalszego wykorzystania, były przesyłane do aplikacji Intouch'a.



b)



Rys. 3.2. Zestaw laboratoryjny z dwoma reaktorami SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>: (a) schemat, (b) widok rzeczywisty

### 3.1.2. Osad czynny i odcieki stosowane w badaniach laboratoryjnych

Do badań laboratoryjnych adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla użyto osad recyrkulowany, ścieki oczyszczone biologicznie oraz odcieki pochodzące z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. Badania wpływu azotynów na proces nityfikacji–denityfikacji przeprowadzono używając odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni oraz oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. W każdej z serii użyto osad pochodzący z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku.

#### Oczyszczalnia ścieków Wschód w Gdańsku

Do oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku trafiają ścieki z Gdańska i okolic. Średnia dobową ilość dopływających ścieków wynosi ok. 96 000 m<sup>3</sup>/d, a ładunek zanieczyszczeń odpowiada ok. 700 000 RLM. Ścieki dopływające do oczyszczalni oczyszczane są wstępnie na kratkach i piaskowniku przedmuchiwany. Oczyszczalnia ścieków Wschód w Gdańsku posiada sześć równoległych bioreaktorów działających w zmodyfikowanym systemie A<sub>2</sub>O oraz dwanaście radialnych osadników wtórnych. Linia przeróbki osadów ściekowych pracuje w oparciu o fermentację metanową. Osad przefermentowany odwadniany jest na wirówkach. Oczyszczone ścieki są odprowadzane do Zatoki Gdańskiej. W tabeli 3.1 przedstawiono podstawowe parametry pracy oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku.

Tabela 3.1. Podstawowe parametry pracy oczyszczalni Wschód w Gdańsku (dane opublikowane przez SAUR Neptun Gdańsk S.A. <http://www.sng.com.pl/> )

<b>Parametr</b>	<b>Jednostka</b>	<b>Ścieki dopływające</b>	<b>Ścieki oczyszczone</b>
Dopływ ścieków	m <sup>3</sup> /d	95.000	-
RLM	-	700.000	-
BZT <sub>5</sub>	g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	464	6,7
ChZT	g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	1143	48,2
Zawiesina og.	g/m <sup>3</sup>	496	13,8
Azot ogólny	g N/m <sup>3</sup>	81,6	11,1
Fosfor ogólny	g P/m <sup>3</sup>	11,5	0,5
<b>Fermentacja osadowa</b>			
Wiek osadu	d	-	20
Stopień przefermentowania	%	-	39
Ilość osadu odwodnionego	tys. m <sup>3</sup> /rok	-	57,9

### Oczyszczalnia ścieków Dębogórze w Gdyni

Oczyszczalnia Dębogórze w Gdyni przyjmuje i oczyszcza ścieki komunalne z terenu Gdyni, Rumii, Redy, Wejherowa i okolicznych miejscowości, obsługując obecnie około 420 000 RLM. Wyposażona jest w cztery płytkie osadniki wstępne o średnicy 38 m i kubaturze 1800 m<sup>3</sup>, jako pozostałość po oczyszczalni mechanicznej. Obecnie eksploatowane są dwa osadniki wstępne, dla których hydrauliczny czas zatrzymania ścieków wynosi dla przepływów średnich około 1,5 h. Osadniki wyposażone są w układ recyrkulacji osadu który jest mieszany ze strumieniem ścieków surowych w tzw. komorze hydrolizy, zainstalowanej za piaskownikiem. Dalsze obiekty to blok reaktorów biologicznych o pojemności łącznej 104.000 m<sup>3</sup> zaprojektowanych w technologii BARDENPHO z symultaniczną denitryfikacją w systemie CARROUSEL oraz możliwością częściowego ominięcia ściekami surowymi komory beztlenowej i doprowadzenia ich bezpośrednio do strefy denitryfikacji/nitryfikacji. Przeróbka osadu składa się z dwóch etapów. Pierwszy etap stanowi dezintegracja osadu nadmiernego w warunkach termofilowych natomiast drugi etap stanowi klasyczny układ fermentacji beztlenowo–mezofilowej. Do strumienia ścieków surowych zawracane są również odcieki z zagęszczacza grawitacyjnego osadu wstępnego, pełniącego również rolę fermentera. Dzięki takim rozwiązaniom uzyskuje się ok. 2,5-krotny wzrost stężenia lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), co jest istotne dla prawidłowego przebiegu procesu pogłębionego biologicznego usuwania fosforu w bioreaktorze. W Tabeli 3.2 przedstawiono podstawowe parametry pracy oczyszczalni Dębogórze w Gdyni (dane opublikowane przez PEWIK Gdynia)

Tabela 3.2. Podstawowe parametry pracy oczyszczalni Dębogórze w Gdyni

<b>Parametr</b>	<b>Jednostka</b>	<b>Ścieki dopływające</b>	<b>Ścieki oczyszczone</b>
Dopływ ścieków	m <sup>3</sup> /d	55.000	-
RLM	-	420.000	-
BZT <sub>5</sub>	g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	415	2,1
ChZT	g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	1113	26,2
Zawiesina og.	g/m <sup>3</sup>	428	1,8
Azot ogólny	g N/m <sup>3</sup>	83	7,7
Fosfor ogólny	g P/m <sup>3</sup>	9,2	0,6
<b>Fermentacja osadowa</b>			
Wiek osadu	D	-	17-45
Stopień przefermentowania	%	-	49,5
Ilość osadu odwodnionego	tys. m <sup>3</sup> /rok	-	84,9

### **3.1.3. Badania wpływu azotynów na proces nityfikacji–denityfikacji**

W celu wykonania konwencjonalnego pomiaru szybkości procesu nityfikacji i denityfikacji pobrano ścieki oczyszczone biologicznie i osad recykulowany z bioreaktora 7.02 oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. Natomiast badane odcieki pochodziły z tej samej oczyszczalni lub z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni. Informacje na temat stężenia osadu uzyskiwano z oczyszczalni bezpośrednio przy poborze (na podstawie pomiarów on-line z sond znajdujących się w bioreaktorze). Dodatkowo po przywiezieniu osadu recykulowanego i ścieków oczyszczonych biologicznie do laboratorium, pobierano próbę osadu o pojemności 100 cm<sup>3</sup> w celu oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej. Osad przefiltrowywano i suszono w parownicze w temperaturze 105 °C. Następnie przez 12 h napowietrzano i mieszano osad. Dodatkowo pobierano 100 cm<sup>3</sup> odcieków w celu wykonania następujących oznaczeń: N<sub>og</sub>, NH<sub>4</sub>N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, ChZT. Wykonywano również oznaczenia N<sub>og</sub>, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, ChZT, PO<sub>4</sub>-P, P<sub>og</sub> w próbce przywiezionych odcieków.

Badania rozpoczynano od uruchomienia łaźni wodnej, nastawiając ją na temperaturę 20°C. Następnie sprawdzano pracę sond, w razie potrzeby przeprowadzano ich kalibrację. Przed uruchomieniem układu odmierzano taką ilość osadu recykulowanego, by stężenie osadu w reaktorach wynosiło około 3000 g/m<sup>3</sup>, po dopełnieniu ściekami oczyszczonymi biologicznie. Odmierzano również odcieki, które stanowiły 5% objętości reaktora. Poprzez dodatek odcieków, stężenie azotu amonowego na początku testu wynosiło 40-60 g N/m<sup>3</sup>. Osad recykulowany, ścieki oczyszczone biologicznie oraz odcieki wlewano kolejno do reaktorów. Włączano układ laboratoryjny w trybie pracy ręcznej, zamykano zawory do sondy StirrOx i włączano mieszanie i napowietrzanie. Następnie w reaktorach instalowano sondy do pomiaru stężenia tlenu, temperatury, pH i redox. Do reaktora R1 nie dodawano azotynu sodu (w postaci NaNO<sub>2</sub>) natomiast do R2 dodawano 0,2 g NaNO<sub>2</sub>, aby otrzymać stężenie NO<sub>2</sub>-N około 10 g N/m<sup>3</sup>. Na początku przeprowadzono fazę nityfikacji trwającą 5-6 h, przy czym czas uzależniony był od aktualnego stężenia NH<sub>4</sub>-N w reaktorze. Kiedy stężenie NH<sub>4</sub>-N było bliskie 1 g N/m<sup>3</sup> wyłączano napowietrzanie i przeprowadzono fazę denityfikacji. Przed rozpoczęciem drugiej fazy do R1 również nie dodawano NaNO<sub>2</sub> natomiast do R2 dodawano taką ilość azotynu sodu NaNO<sub>2</sub>, aby ponownie podnieść stężenie NO<sub>2</sub>-N o około 10 g N/m<sup>3</sup>. Na początku fazy denityfikacji dodawano do obu reaktorów zewnętrzne źródło węgla w postaci oleju fuzlowego. Dodatek zewnętrznego źródła węgla wynosił 6:1 g O<sub>2</sub>/g N. Faza denityfikacji trwała 10-11 h.



Dodatkowo 3 krotnie w trakcie testu (początek fazy nityfikacji, koniec fazy nityfikacji oraz koniec fazy denityfikacji) pobierano próbkę o objętości 100 cm<sup>3</sup> z obu reaktorów, w celu oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej. Następnie w fazie nityfikacji pobierano próbki o pojemności 50 cm<sup>3</sup> w czasie: 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 minut. W fazie denityfikacji pobierano próbki o objętości 50 cm<sup>3</sup> w czasach 5, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 630, 660 min. Próbki przefiltrowano pod próżnią na filtrze z włókna szklanego firmy Whatman GF/C 1,2 μm (Maidstone, Wielka Brytania) i przygotowano je do pomiaru stężenia N<sub>og</sub>, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N i frakcji ChZT. Wszystkie pomiary on-line były na bieżąco zapisywane w pamięci komputera. Po zakończeniu badań zgrywano dane z pamięci komputera, w celu ich dalszej analizy i obróbki w arkuszu kalkulacyjnym.

### **3.1.4 Badania adaptacji osadu czynnego do odcieków i zewnętrznego źródła węgla**

#### **3.1.4.1 Badania adaptacji w warunkach laboratoryjnych w reaktorze SBR (pracujący w trybie ręcznym)**

Badania adaptacji osadu do odcieków zostały przeprowadzone w czterech seriach pomiarowych. Pierwsza seria trwała 15 dób (15 kwietnia 2010 r. do 29 kwietnia 2010 r.), druga seria 16 dób (7 czerwca 2010 r. do 25 czerwca 2010 r.), trzecia 26 dób (14 września 2010 do 8 października 2010) oraz czwarta seria 36 dób (22 lutego 2011 do 29 marca 2011). Reaktory nieprzepływowe pracujące jak reaktory SBR w trybie ręcznym w każdej z serii pracowały w trybie 24 godzinnym w których następowały po sobie kolejno fazy nityfikacji, denityfikacji i sedymentacji.

W celu określenia adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w procesie nityfikacji–denityfikacji w reaktorze pobierano osad recyrkulowany z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku z bioreaktora 7.02, ścieki po oczyszczeniu biologicznym oraz odcieki pochodzące z tej samej oczyszczalni. Informacje na temat stężenia osadu uzyskiwano bezpośrednio przy poborze prób (na podstawie pomiarów on-line z sond znajdujących się w bioreaktorze). Po przywiezieniu osadu i ścieków do laboratorium, pobierano próbkę osadu o pojemności 100 cm<sup>3</sup> w celu wykonania oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny

organicznej. Osad przefiltrowywano i suszono w parownicze w 105°C. Następnie przez 12 h napowietrzano i mieszano osad. Pobierano również 100 cm<sup>3</sup> ścieków w celu wykonania następujących oznaczenia oznaczeń: N<sub>og</sub>, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, ChZT. Wykonano również oznaczenia N<sub>og</sub>, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, ChZT, PO<sub>4</sub>-P, P<sub>og</sub> przywiezionych odcieków. Odcieki przywożono do badań dwa razy w tygodniu, zawsze po przywiezieniu przeprowadzano w nich wyżej wymienione analizy.

Badania rozpoczynano od uruchomienia łaźni wodnej, nastawiając temperaturę 25°C. Następnie odmierzano taką ilość osadu, by stężenie osadu w reaktorach po dopełnieniu ściekami oczyszczonymi biologicznie wynosiło około 3000 g/m<sup>3</sup>. Odmierzono również odcieki z komór fermentacji w ilości odpowiadającej 5% (w kolejnych dobach dawka była sukcesywnie zwiększana do 15%) objętości reaktora. Następnie wlewano do reaktorów odmierzone wcześniej: odcieki, osad recyrkulowany oraz ścieki oczyszczone biologicznie. Włączano układ pracy w trybie pracy ręcznej i zamykano zawory do reaktorów sondy StirrOx (WTW Monachium, Niemcy). Następnie do bioreaktorów opuszczano elektrody do pomiaru stężenia tlenu, temperatury, pH i redox. Uruchamiano mieszadła mechaniczne ustawione wcześniej na ok 190 obr./min oraz włączano napowietrzanie.

Oba reaktory pracowały, w każdej serii badań przez okres 15-36 dób. Dodatek odcieków w pierwszych dobach badań stanowił 5% objętości reaktora, jednak w trakcie trwania adaptacji dodatek odcieków był sukcesywnie zwiększany do wartości 15%. Stężenie rozpuszczonego tlenu w fazie nityfikacji było utrzymywane na poziomie 2 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Dla poprawy efektywności procesu, przed fazą denityfikacji dodawano zewnętrzne źródło węgla. Do reaktora R1 dodawano metanol (w pierwszej serii badań) lub etanol (w pozostałych trzech seriach). W reaktorze drugim (R2) dodawano zewnętrzne źródło węgla w postaci oleju fuzlowego stanowiącego odpad z produkcji alkoholu. Dodatek zewnętrznego źródła węgla w pierwszych dwóch seriach wynosił 5:1 g O<sub>2</sub>/g N. Natomiast w trzeciej serii w pierwszym tygodniu testu dodatek ten wynosił 2,2 g O<sub>2</sub>/g N w kolejnych dobach badań podniesiono go do 6 g O<sub>2</sub>/g N. W czwartej serii również dodatek zewnętrznego źródła węgla był stały i wynosił 6:1 g O<sub>2</sub>/g N.

Konwencjonalny pomiar szybkości nityfikacji wykonywano raz w tygodniu natomiast konwencjonalny pomiar szybkości denityfikacji wykonywano dwa razy w tygodniu. Pobór prób w fazie nityfikacji następował co 1 h, natomiast w fazie denityfikacji co 2 h. W celu wykonania oznaczeń stężenia ChZT, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, N<sub>og</sub>, zasadowości z każdego z reaktorów pobierano próbę o objętości 40 cm<sup>3</sup>, które następnie filtrowano pod próżnią na

filtrze z włókna szklanego (GF/C) (Maidstone, Wielka Brytania). Dodatkowo na początku fazy nityfikacji i na końcu fazy denityfikacji pobierano próbę o objętości 50 cm<sup>3</sup> w celu wykonania oznaczeń stężenia zawiesiny ogólnej i stężenia zawiesiny organicznej. Po zakończeniu badań zgrywano dane on-line z pamięci komputera w celu ich dalszej analizy i obróbki w arkuszu kalkulacyjnym. Tabela 3.3 przedstawia parametry pracy reaktora w trakcie badań laboratoryjnych adaptacji osadu do odcieków.

Tabela 3.3. Parametry pracy reaktora laboratoryjnego SBR (V=4dm<sup>3</sup>) w trakcie badań laboratoryjnych adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla pracującym w trybie ręcznym

Seria	Dzień testu	Długość fazy (nityf./denityf.)	Dodatek zewnętrznego źródła węgla	Dodatek odcieków
	D	H	g O <sub>2</sub> /g N	%/cm <sup>3</sup>
I seria	1-15	12/11	5	15
II seria	1-16	12/11	5	15
III seria	1-2	6/17	2,2	5/(200)
	3-4	6/17	2,2	5/(200)
	5-7	6/17	2,2	5/(200)
	8-9	8/15	6,0	5/(200)
	10	8/15	6,0	5/(200)
	11	8/15	6,0	5/(200)
	12	10/13	6,0	10/(400)
	13-15	10/13	6,0	10/(400)
	16-19	10/13	6,0	10/(400)
	20-21	10/13	6,0	15/(600)
	22-26	10/13	6,0	15/(600)
IV seria	1-2	8/15	6,0	5/(200)
	3-4	7/16	6,0	10/(400)
	5-7	7/16	6,0	15/(600)
	8-9	9/14	6,0	10/(400)
	10	10/13	5,0	10/(400)
	11-12	10/13	4,0	10/(400)
	13-15	10/13	6,0	10/(400)
	16-21	10/13	6,0	15/(600)
	22	10/13	6,0	15/(600)
	23-32	10/13	6,0	15/(600)
	33-35	11/12	6,0	10/(400)
36	11/12	6,0	15/(600)	

### **3.1.4.2. Badania adaptacji w warunkach laboratoryjnych w reaktorze SBR (pracującym w trybie automatycznym).**

Badania adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w układzie laboratoryjnym o pojemności 10 dm<sup>3</sup> zostały przeprowadzone w jednej letniej serii trwającej 36 dób.

W celu określenia adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla pobierano

osad recyrkulowany z reaktora 7.02 oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku, ścieki po oczyszczeniu biologicznym oraz odcieki pochodzące z tej samej oczyszczalni. Informacje na temat stężenia osadu uzyskiwano bezpośrednio przy poborze. Następnie po przywiezieniu osadu i ścieków do laboratorium, pobierano próbę o pojemności 100 cm<sup>3</sup> w celu oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej. Osad przefiltrowano i suszono w parownicze w 105 °C. Następnie przez 12 h napowietrzano i mieszano osad. Pobierano po 100 cm<sup>3</sup> ścieków i odcieków w celu wykonania oznaczeń stężeń: N<sub>og</sub>, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N oraz ChZT. Dla odcieków wykonano również oznaczenia stężeń PO<sub>4</sub>-P, P<sub>og</sub>. Odcieki przywożone były do badań były dwa razy w tygodniu, przed ich użyciem każdorazowo przeprowadzano w nich ww. szczegółowe analizy.

Badania rozpoczynano od uruchomienia łaźni wodnej, nastawiając temperaturę 25°C. Sprawdzano pracę sond, w przypadku nieprawidłowości przeprowadzano ich kalibrację. Następnie odmierzano taką ilość osadu, by stężenie w reaktorach wynosiło 4000 g/m<sup>3</sup>, po dopełnieniu ściekami do objętości 10 dm<sup>3</sup>. Praca układu była w pełni zautomatyzowana. Reaktor pracował w cyklu 12 godzinnym, gdzie następowały po sobie kolejno fazy: napełniania (5 min), nityfikacji (300 min), dozowanie zewnętrznego źródła węgla (1 min), denityfikacji (180 min), ponownie dozowanie zewnętrznego źródła węgla (1 min), denityfikacji (180 min), sedymentacji (45 min), odprowadzanie ścieków oczyszczonych (8 min). W trakcie pracy reaktora wykonywano raz w tygodniu konwencjonalny pomiar szybkości nityfikacji i denityfikacji. Szybkość procesów nityfikacji i denityfikacji obliczano ze wzorów (3.2, 3.3, 3.4) znajdujących się w metodyce badań. Pobór prób w celu oznaczeń ChZT oraz stężeń NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, N<sub>og</sub> w fazie nityfikacji następował co 1 h, natomiast w fazie denityfikacji co 2 h. Próbki filtrowano pod próżnią na filtry z włókna szklanego (GE/C). Dodatkowo na początku fazy nityfikacji i na końcu fazy denityfikacji pobrano próbkę o objętości 50 cm<sup>3</sup> w celu wykonania oznaczeń stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej. Dodatek odcieków stanowił w pierwszych dniach testu 2,5% objętości reaktora i w trakcie trwania testu był stopniowo zwiększany do wartości 7,5% (14-21 d). W 22-29 dobie obniżono ilość dodawanych odcieków z powodu awarii pompy dozującej zewnętrzne źródło węgla. Przed fazą denityfikacji do reaktora dodano zewnętrzne źródło węgla w ilości 6:1 g O<sub>2</sub>/g. Jako zewnętrzne źródło węgla dodano olej fuzlowy Po zakończeniu badań zgrywano dane z pamięci komputera, w celu ich dalszej analizy i obróbki w arkuszu kalkulacyjnym. Tabela 3.4 przedstawia parametry pracy reaktora.

Tabela 3.4. Parametry pracy reaktora laboratoryjnego SBR ( $V=10\text{dm}^3$ ) w trakcie badań laboratoryjnych adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego

Dzień testu	Długość fazy (nityrf./denityrf.)	Dodatek zewnętrznego źródła węgla	Dodatek odcieków
	H	g $\text{O}_2$ /g N	%/ $\text{cm}^3$
1-4	5/6	6,0	2/120
5-8	5/6	6,0	3/180
9-13	5/6	6,0	5/300
14-21	5/6	6,0	7,5/450
22-29	5/6	6,0	3/180
30-36	5/6	6,0	5/300

### 3.2. Badania kinetyczne procesu nityfikacji–denityfikacji w warunkach pilotowych

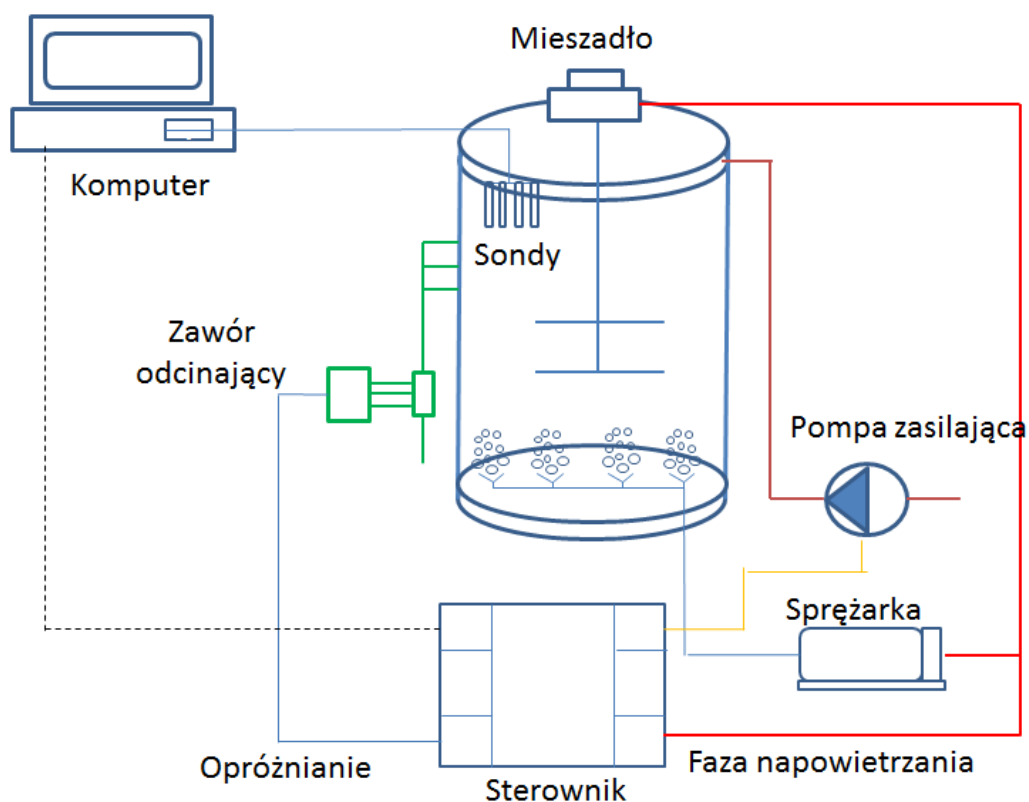
#### 3.2.2. Stanowiska badawcze w oczyszczalniach ścieków w Gdańsku i Słupsku

##### *Reaktor SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku*

Reaktor SBR był umieszczony tuż obok przepompowni przetłaczającej odcieki z procesu odwadniania osadów. Był to zbiornik o średnicy 2,2 m oraz wysokości całkowitej 3,6 m. (rysunek 3.3). Rurociągi odpływowe posadowione były na czterech wysokościach umożliwiających pracę reaktora z różnymi objętościami:  $3,0\text{ m}^3$ ,  $5,0\text{ m}^3$ ,  $6,0\text{ m}^3$  i  $8,0\text{ m}^3$ . Badania wykonywane były przy objętości  $8\text{ m}^3$ . Sterowanie pracą instalacji pilotowej odbywało się poprzez system sterowania znajdujący się w szafie sterowniczej. System ten umożliwiał ciągłą rejestrację pomiarów analogowych oraz stanów binarnych, wprowadzanie nastaw parametrów związanych z pracą reaktora takich jak zasilanie zbiornika, sterowanie systemem napowietrzania oraz mieszania, uruchamianie dozowania zewnętrznego źródła węgla oraz korekty odczynu pH, jak również spust ścieków oczyszczonych oraz osadu nadmiernego. Zasilanie reaktora odciekami odbywało się za pomocą pompy zatapialnej. Pompa zanurzona była w zbiorniku na odcieki należącym do oczyszczalni ścieków. Mieszanie ścieków w reaktorze odbywało się za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszadło było włączane i wyłączane za pomocą sterownika umożliwiającego regulację w funkcji czasowej. Napowietrzanie w reaktorze odbywało się za pomocą dmuchawy powietrznej oraz czterech przewodów rozprowadzających, zaopatrzonych w zawory ręczne kulowe oraz szesnastu dyfuzorów membranowych znajdujące się w dnie zbiornika. W

układzie znajdował się również rotametr do pomiaru ilości przepływającego powietrza. Odprowadzanie ścieków ze zbiornika odbywało się rurociągiem, który był otwierany i zamykany za pomocą elektrozaworu, początkowo ze sterownikiem czasowym. Zewnętrzne źródło węgla (olej fuzlowy) było przechowywane w zbiorniku o pojemności 30 dm<sup>3</sup>. Dawkowanie do reaktora SBR realizowane było za pomocą pompy membranowej ALLDOS 209 firmy Grundfos (Bjerringbro, Dania). W układzie istniała również możliwość pomiarów on-line stężenia rozpuszczonego tlenu, stężenia NO<sub>3</sub>-N oraz NH<sub>4</sub>-N, odczynu pH za pomocą sond. Do ciągłego pomiaru stężenia rozpuszczonego tlenu służyła sonda firmy Hach Lange typ LDO (Dusseldorf, Niemcy). Odczyt odczynu pH odbywał się za pomocą sondy firmy Hach Lange pHD – S (Dusseldorf, Niemcy). Ciągły odczyt azotu amonowego odbywał się za pomocą sondy firmy Hach Lange NH<sub>4</sub>D (Dusseldorf, Niemcy), natomiast azotu amonowego sonda tej samej firmy typu Nitrx plus sc.

a)



b)



Rys. 3.3. Pilotowy reaktor SBR zlokalizowany w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku:  
(a) schemat układu, (b) widok rzeczywisty

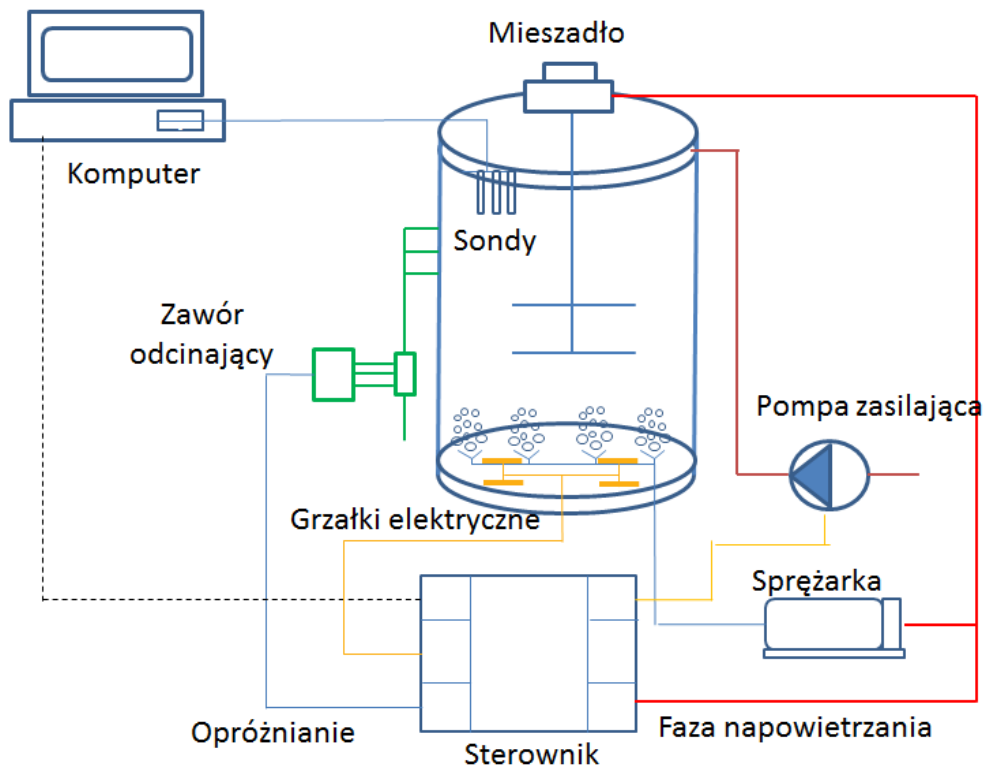
### ***Reaktor SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku***

Reaktor SBR mieszczącego się na terenie oczyszczalni ścieków w Słupsku stanowił zbiornik o średnicy 1,6 m oraz wysokości całkowitej 3,0 m (rysunek 3.4). Rurociągi odpływowe posadowione były na różnych wysokościach, co umożliwiało pracę reaktora z objętością 6 m<sup>3</sup>. Sterowanie pracą instalacji odbywało się poprzez system sterowania znajdujący się w szafie sterowniczej. System ten umożliwiał ciągłą rejestrację pomiarów analogowych oraz stanów binarnych. Do systemu wprowadzano nastawy parametrów związanych z pracą reaktora takich jak: zasilanie zbiornika, sterowanie systemem napowietrzania oraz mieszania, uruchamianie dozowania zewnętrznego źródła węgla oraz w razie potrzeby korekty odczynu pH, jak również spust ścieków oczyszczonych oraz osadu nadmiernego. Zasilanie zbiornika odciekami odbywało się pompą zatapialną firmy Valmark GLYGT/CP 3045.181 (Warszawa, Polska) wraz z przewodem do przetłaczania wód posadowych do instalacji pilotowej. Dodatkowo wewnątrz zbiornika zostały zamontowane wskaźniki pływakowe firmy Casp System Nivelco NLP 110 (Jaworzno, Polska) poziomu ścieków z obciążnikiem. Mieszanie ścieków w reaktorze odbywało się za pomocą mieszadła

mechanicznego firmy GAA-Lobex (Jarosław, Polska). Mieszadło włączane i wyłączane było za pomocą sterownika umożliwiającego regulację w funkcji czasowej. Napowietrzanie w reaktorze odbywało się za pomocą dmuchawy powietrznej Becker (Pianowo, Polska) 3 fazowa i pięciu przewodów rozprowadzających zaopatrzonych w zawory ręczne kulowe oraz pięć dyfuzorów membranowych BlowTech/FORTEX AME – 260 (Wrocław, Polska) znajdujących się w dnie zbiornika. Odprowadzanie ścieków ze zbiornika odbywało się rurociągiem o średnicy 80 mm, który jest otwierany i zamykany elektrozaworem. Przelew awaryjny stanowił rurociąg stalowy o średnicy 100 mm, który umieszczony był na wysokości 2,5 m powyżej dna zbiornika. Spust całej objętości reaktora następowało od dołu zbiornika poprzez otwarcie zaworu ręcznego kulowego. Zewnętrzne źródło węgla (olej fuzlowy) było przechowywane w zbiorniku o pojemności 30 dm<sup>3</sup>. Dawkowanie oleju fuzlowego do reaktora realizowane było za pomocą pompy membranowej Grundfos Alldos/DDI 222 (Bjerringbro, Dania). Korekta odczynu pH w reaktorze następowała poprzez dodanie NaOH ze zbiornika o pojemności 30 dm<sup>3</sup> również za pomocą pompy membranowej Grundfos Alldos/DDI 222 (Bjerringbro, Dania). W układzie istniała również możliwość pomiarów stężenia rozpuszczonego tlenu za pomocą sondy firmy Hach Lange LDO LXV 416.99.0000.1 (Dusseldorf, Niemcy). Stężenie azotu amonowego i azotanowego było mierzone on-line za pomocą zintegrowanej sondy azotanowo-amoniakalnej firmy Hach Lange ANISE (Dusseldorf, Niemcy). Odczyn pH mierzony był za pomocą sondy firmy Endress+Hauser EH Orbisind CPS 11 model CPS 11- 2BA2ESA (Reinach, Szwajcaria). Dodatkowo, w celu zapewnienia odpowiedniej temperatury do zachowania procesów biochemicznych w reaktorze zamontowano grzałki elektryczne firmy ELEKTROMED EJK 900 (Głubczyce, Polska), które uruchamiano, gdy temperatura na zewnątrz spadała poniżej 15°C.



a)



b)



Rys. 3.4. Reaktor pilotowy SBR zlokalizowany w oczyszczalni ścieków Słupsk o pojemności 6 m<sup>3</sup> : (a) schemat technologiczny, (b) widok rzeczywisty

### **3.2.3. Badania adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla**

#### **3.2.3.1. Adaptacja w reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku**

Adaptacja osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w skali pilotowej w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku przeprowadzona była w dwóch seriach pomiarowych. Pierwsza seria badawcza rozpoczęła się 9 września 2011 r. i zakończyła 4 października 2011 r. Druga seria rozpoczęła się 29 maja 2012 r. i prowadzona była przez cztery miesiące, do dnia 25 września 2012 r. Próbkami odcieków podawane do układu pilotowego, pobierane były do analiz laboratoryjnych raz lub dwa razy w tygodniu w celu wykonania analiz stężeń:  $N_{og}$ ,  $NH_4-N$ ,  $NO_3-N$ ,  $NO_2-N$ , ChZT,  $PO_4-P$  i  $P_{og}$  oraz zawiesiny ogólnej i organicznej. Badania rozpoczynano od sprawdzenia pracy sond, w przypadku nieprawidłowości przeprowadzano ich kalibrację. Przed rozpoczęciem pracy sprawdzono również pompy dozujące odcieki oraz zewnętrzne źródła węgla. Następnie napełniono układ osadem recyrkulowanym z komory 7.02 oraz ściekami oczyszczonymi biologicznie. Do bioreaktorów opuszczono elektrody do pomiaru stężenia tlenu, temperatury, pH i redox. Pobierano próbę o pojemności  $100\text{ cm}^3$  w celu oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej.

Czas jednego cyklu pracy reaktora wynosił 12 h, w którym następowały kolejno po sobie fazy nityfikacji, denityfikacji oraz sedymentacji. Przed fazą nityfikacji dodawano do reaktora odcieki. W okresie początkowym badań objętość dodawanych odcieków wynosiła 2,5% objętości reaktora, następnie w trakcie trwania testu ich dodatek był sukcesywnie zwiększany do 7,5%. Na początku fazy denityfikacji do reaktora dodano zewnętrzne źródło węgla jakim był olej fuzytowy. Dodatek zewnętrznego źródła węgla uzależniony był od stężenia azotu w reaktorze i wynosił 6:1 g  $O_2$ /g N. Pod koniec fazy sedymentacji następował spust ścieków oczyszczonych biologicznie, a następnie reaktor był ponownie napełniany odciekami.

W trakcie pracy reaktora wykonywano regularnie konwencjonalny pomiar szybkości nityfikacji i denityfikacji raz w tygodniu (wtorek) lub raz na dwa tygodnie. Szybkość procesów nityfikacji i denityfikacji obliczano ze wzorów (3.2, 3.3, 3.4) znajdujących się w metodyce badań. Pobór prób w fazie nityfikacji następował co 1 h natomiast w fazie denityfikacji co 2 h. W celu wykonania oznaczeń ChZT oraz stężeń  $NH_4-N$ ,  $NO_3-N$ ,  $NO_2-N$ ,  $N_{og}$ , zasadowości z reaktora pobrano próbę o objętości  $50\text{ cm}^3$ , które następnie

przefiltrowano pod próżnią na filtry z włókna szklanego. Dodatkowo na początku fazy nityfikacji i na końcu fazy denityfikacji pobierano próbę o objętości 50 cm<sup>3</sup> w celu wykonania oznaczeń zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej. Na początku testu faza nityfikacji trwała 4 h i w trakcie badań wydłużono ją stopniowo do 6 h, natomiast faza denityfikacji na początku trwania testu trwała 7 h i sukcesywnie skrócono ją do 5 h. Po zakończeniu badań zgrywano dane z pamięci komputera, w celu ich dalszej analizy i obróbki w arkuszu kalkulacyjnym. Tabela 3.5 przedstawia parametry pracy reaktora SBR podczas badań adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w skali pilotowej w obu seriach badawczych.

Tabela 3.5. Parametry pracy reaktora pilotowego SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku podczas badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego

Seria	Dzień testu	Długość fazy (nityf./denityf.)	Dodatek zewnętrznego źródła węgla	Dodatek odcieków
	[d]	[h]	g O <sub>2</sub> /g N	%/cm <sup>3</sup>
Seria 1	1-4	3/8	6,0	5
	5-10	5/6	6,0	5
	11-17	5/6	6,0	2,5
	18-26	5/6	6,0	5
Seria 2	1-7	4/7	3,0	5
	8-14	6/5	3,0	5
	15-91	6/5	6,0	2,5
	92-'120	6/5	6,0	3

### 3.2.3.2. Adaptacja w reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku

Badanie adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w skali pilotowej w oczyszczalni ścieków w Słupsku przeprowadzono w jednej serii pomiarowej. Rozpoczęto ją 18 września 2012 r, a zakończono 27 listopada 2012 r. Próbkę odcieków podawane do układu pilotowego, były pobierane do analiz laboratoryjnych raz na dwa tygodnie w celu wykonania analiz stężenia: N<sub>og</sub>, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, ChZT, PO<sub>4</sub>-N i P<sub>og</sub> oraz zawiesiny ogólnej i organicznej. Badania rozpoczynano od sprawdzenia pracy sond, w przypadku ich niewłaściwego działania przeprowadzano ich kalibrację. Przed rozpoczęciem pracy sprawdzono również pompy do dozowania odcieków oraz zewnętrznego źródła węgla. Następnie napełniono układ osadem recyrkulowanym oraz ściekami oczyszczonymi biologicznie. Do bioreaktorów opuszczano elektrody do pomiaru stężenia tlenu, temperatury, pH i redox.

Czas jednego cyklu pracy reaktora wynosił 12 h w każdym cyklu, w którym następowały po sobie kolejno fazy nityfikacji, denityfikacji oraz sedimentacji. Przed fazą nityfikacji do reaktora dodano odcieki – w pierwszych dniach testu dodatek odcieków

stanowił 2,5% objętości reaktora, następnie w trakcie trwania testu dodatek odcieków był sukcesywnie zwiększany do 10% na jeden cykl reaktora. Na początku fazy denitryfikacji do reaktora dodano zewnętrzne źródło węgla jakim był olej fuzlowy. Dodatek zewnętrznego źródła węgla stanowił 6:1 g O<sub>2</sub>/g N. Pod koniec fazy sedimentacji nastąpił spust ścieków oczyszczonych biologicznie, a następnie ponownie reaktor napełniano odciekami. Tabela 3.6 przedstawia szczegółową pracę reaktora pilotowego SBR mieszczącego się na oczyszczalni ścieków w Słupsku.

Tabela 3.6. Parametry pracy reaktora pilotowego SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku podczas badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego

Dzień testu	Długość fazy (nitryf./denitryf.)	Dodatek zewnętrznego źródła węgla	Dodatek odcieków
	[h]	g ChZT/g N	%/cm <sup>3</sup>
1-29	4/7	6,0	2,5
30-43	5/6	6,0	5
44-57	6/5	6,0	5
58-60	6/5	3,0	5
61-72	6/5	6,0	7,5

W trakcie pracy reaktora wykonywano raz na dwa tygodnie konwencjonalny pomiar szybkości nitryfikacji i denitryfikacji. Pobór prób w fazie nitryfikacji następował co 1 h, natomiast w fazie denitryfikacji co 2 h. W celu wykonania oznaczeń ChZT oraz stężenia NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, N<sub>og.</sub> z każdego z reaktorów pobrano próbę o objętości 50 cm<sup>3</sup>, które filtrowano pod próżnią na filtrze z włókna szklanego. Dodatkowo na początku fazy nitryfikacji i na końcu fazy denitryfikacji pobrano próbę o objętości 50 cm<sup>3</sup> w celu wykonania oznaczeń stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej.

Początkowa długość fazy nitryfikacji wynosiła w trakcie badań 4 h i wydłużano ją stopniowo do 6 h. Faza denitryfikacji na początku testu trwała 7 h i sukcesywnie skracano ją do 5 h. W trakcie trwania testu kontrolowano odczyn pH. Gdy wartość pH była za niska do reaktora dodawano NaOH. Po zakończeniu badań zgrywano dane z pamięci komputera, w celu ich dalszej analizy i obróbki w arkuszu kalkulacyjnym.

### 3.3. Metody analityczne

Stężenie związków ChZT, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NH<sub>4</sub>-N, P<sub>og.</sub>, PO<sub>4</sub>-P oznaczono za pomocą spektrofotometru, Xion 500 stosując do tego typu analiz testy kuwetowe firmy Hach Lange GmbH (Dusseldorf, Niemcy). Do analizy ChZT użyto mineralizator wysokotemperaturowy. Urządzenie wyposażone było w dwanaście kieszeni na badane próby. Osiąga maksymalną

temperaturę pracy 170°C, a czas całkowitego schłodzenia badanej próby to ok. 40-45 minut. Azot ogólny ( $N_{og}$ ) oznaczano analizatorem węgla aktywnego firmy Shimadzu TOC (TOC-VCSN) połączonym z modułem TN TNM-1 Shimadzu, TOC-Vcsn/TNN-1 (Kioto, Niemcy). Stężenie azotu nieorganicznego ( $N_{norg}$ ) oznaczono na podstawie sumy stężeń poszczególnych form azotu: nieorganicznego  $NH_4-N$ ,  $NO_2-N$  i  $NO_3-N$ . Natomiast stężenie azotu organicznego ( $N_{org}$ ) oznaczono jako różnicę między  $N_{og}$  a  $N_{norg}$ . Stężenie zawiesiny ogólnej i organicznej ( $Z_{og}$  i  $Z_{org}$ ), mierzono metodą wagową zgodnie z polską normą PN-72/C-04559. Wykorzystano do tego wagę firmy Carbolite ELF 11/148 (Hope Valley, Wielka Brytania).

Oznaczenie zasadowości ogólnej wykonano metodą alkacymetryczną poprzez miareczkowanie roztworem kwasu solnego wobec oranżu metylowego zgodnie z normą PN-74/C-04540 Do kolby miarowej wlewano 100 cm<sup>3</sup> cieczy, dodawano 3 krople oranżu metylowego i miareczkowano HCl do osiągnięcia pomarańczowego zabarwienia. Wartość zasadowość otrzymano korzystając z poniższego wzoru nr 3.1:

$$V = (V_2 * c * 1000) / V \quad (3.1)$$

w którym:

$V_2$  - całkowita objętość 0,1 M kwasu solnego zużyta na zmiareczkowanie próbki wobec oranżu metylowego, cm<sup>3</sup>

$V$  - objętość próbki cieczy użyta do oznaczania, cm<sup>3</sup>

$C$  - miano roztworu kwasu solnego, mol/dm<sup>3</sup>

### **3.4. Metoda obliczania stężenia wolnego amoniaku i wolnego kwasu azotawego**

Stężenie wolnego amoniaku (FA) i wolnego kwasu azotawego (FNA) obliczono według równań nr: 2.19, 2.20, 2.21, 2.22 omówionych w części teoretycznej pracy.

### 3.5 Metoda obliczania szybkości procesów nitryfikacji i denitryfikacji

Szybkość procesu denitryfikacji NUR obliczana była z wzoru 3.2:

$$NUR = \frac{S_{NO_3-N,t_1} - S_{NO_3-N,t_2}}{(t_2 - t_1) \cdot X} \text{ mg N/(g smo} \cdot \text{h)} \quad (3.2)$$

$S_{NO_3-N,t}$  – stężenie azotu  $NO_3-N$  po czasie  $t_1$  lub  $t_2$ ,  $\text{mg N/dm}^3$

$X$  – stężenie frakcji organicznej osadu czynnego,  $\text{g smo/dm}^3$ .

Szybkość procesu nitryfikacji AUR obliczona była z wzoru 3.3:

$$AUR = \frac{S_{NH_4-N,t_1} - S_{NH_4-N,t_2}}{(t_2 - t_1) \cdot X} \text{ mg N/(g smo} \cdot \text{h)} \quad (3.3)$$

Szybkość procesu nitryfikacji NPR obliczana była z wzoru 3.4:

$$NPR = \frac{S_{NO_3-N,t_2} - S_{NO_3-N,t_1}}{(t_2 - t_1) \cdot X} \text{ mg N/(g smo} \cdot \text{h)} \quad (3.4)$$

$S_{NH_4-N,t}$  – stężenie azotu amonowego po czasie  $t_1$  lub  $t_2$ ,  $\text{mg N/dm}^3$

$S_{NO_3-N,t}$  – stężenie azotu azotanowego po czasie  $t_1$  lub  $t_2$ ,  $\text{mg N/dm}^3$

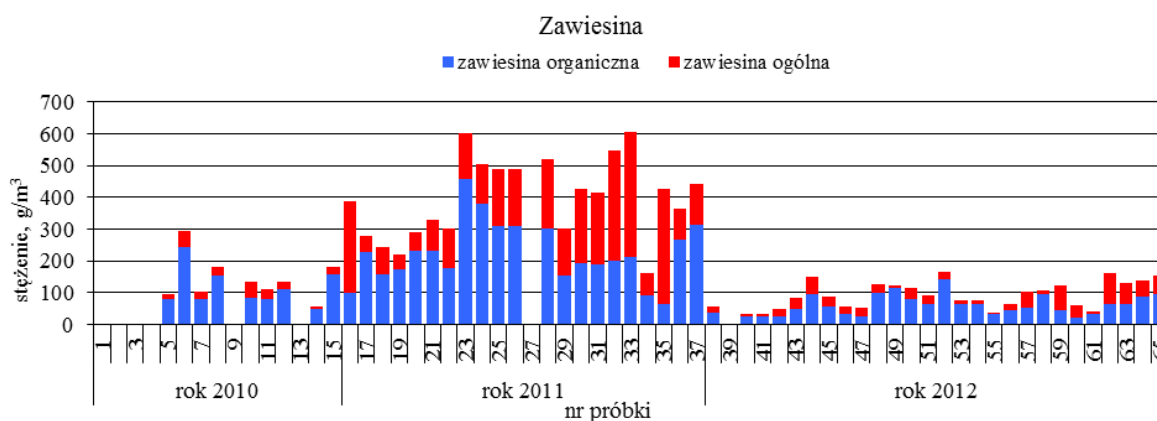
$t$  – czas początkowego ( $t_1$ ) i końcowego ( $t_2$ ) pomiaru, h

$X$  – stężenie frakcji organicznej osadu czynnego,  $\text{g smo/dm}^3$ .

## 4.0. Wyniki badań

### 4.1. Charakterystyka odcieków z procesów przeróbki osadów pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku

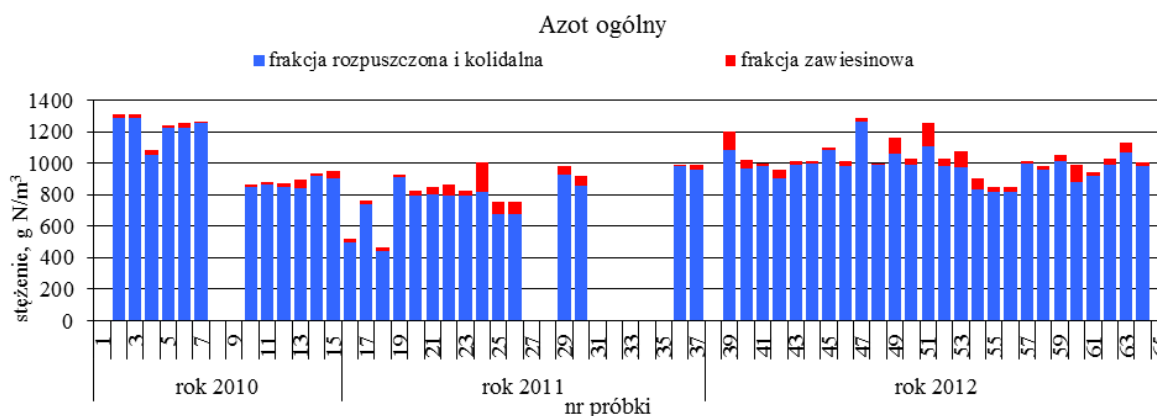
Zmienność stężenia zawiesiny ogólnej ( $Z_{og}$ ) i zawiesiny organicznej ( $Z_{org}$ ) w odciekach z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w latach 2010–2012 przedstawiono na rysunku 4.1. Ocieki pochodzące z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku cechowała duża zmienność składu w badanym okresie. Stężenia  $Z_{og}$  i  $Z_{org}$  miały różne wartości w poszczególnych latach badań. W roku 2010 średnie stężenie zawiesiny wynosiło  $144 \text{ g/m}^3$ . Najwyższe stężenie  $Z_{og}$  w tamtym roku wynosiło  $295 \text{ g/m}^3$ , natomiast najniższe stężenie wynosiło  $58 \text{ g/m}^3$ . W roku 2011, stężenie  $Z_{og}$  było zdecydowanie wyższe, a jego średnie stężenie wynosiło  $397 \text{ g/m}^3$ . Główną przyczyną pogorszenia jakości odcieków w tamtym roku była częsta awaryjność wirówek do odwadniania osadu. Najwyższe stężenie  $Z_{og}$  w roku 2011 wynosiło  $603 \text{ g/m}^3$ , natomiast najniższe stężenie  $162 \text{ g/m}^3$ . W roku 2012, stężenie  $Z_{og}$  wahało się w przedziale od  $32$  do  $154 \text{ g/m}^3$  a średnie stężenie wynosiło  $93 \text{ g/m}^3$ . Stężenie  $Z_{org}$  w roku 2010 wynosiło średnio  $115 \text{ g/m}^3$  i wahało się w przedziale od  $48$  do  $242 \text{ g/m}^3$ . W roku 2011 średnia wartość  $Z_{org}$  była wyższa i wynosiła  $238 \text{ g/m}^3$ . Najniższe stężenie w tamtym roku wahało się w zakresie od  $64 \text{ g/m}^3$  do  $497 \text{ g/m}^3$ . W roku 2012 r.,  $Z_{org}$  miało niższe stężenia, wahające się w przedziale od  $23$  do  $116 \text{ g/m}^3$ , a jego średnia wynosiła  $61 \text{ g/m}^3$ .



Rys. 4.1. Zmienność stężenia zawiesiny ogólnej i organicznej w badanych próbkach odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku

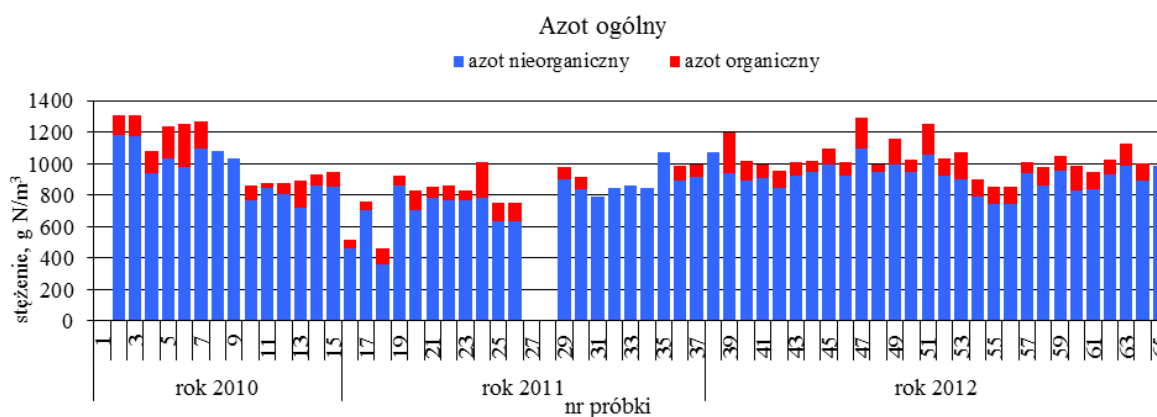
W badaniach odcieków z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku wykonywano regularnie pomiar stężeń azotu ogólnego ( $N_{og}$ ). Wykonywano również analizy udziału frakcji zawiesinowej oraz frakcji rozpuszczonej i koloidalnej azotu ogólnego. Rysunek 4.2 przedstawia zmienność stężenia  $N_{og}$  z podziałem na poszczególne frakcje azotu w trakcie

badania odcieków. W badanym okresie czasu (2010-2012) stężenie  $N_{og}$  utrzymywało się na stabilnym, wysokim poziomie. Średnie stężenie  $N_{og}$  wynosiło średnio  $984 \text{ g N/m}^3$ , z tego stężenie frakcji zawieszinowej wynosiło średnio  $44 \text{ g N/m}^3$ , a frakcji rozpuszczonej i koloidalnej  $940 \text{ g N/m}^3$ . Wynika z tego, że azot występujący we frakcji zawieszinowej stanowi jedynie około 5%  $N_{og}$ , pozostałe 95% stanowi frakcja rozpuszczona i koloidalna.



Rys. 4.2. Zmienność stężenia azotu ogólnego z podziałem na poszczególne frakcje (rozpuszczoną i koloidalną oraz zawieszinową) w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku

Rysunek 4.3 przedstawia zmienność stężenia azotu organicznego ( $N_{org}$ ) i nieorganicznego ( $N_{norg}$ ) podczas badań odcieków pochodzących z tej samej oczyszczalni w latach 2010-2012. Średnie stężenie  $N_{org}$  wynosiło  $115 \text{ g N/m}^3$ . Najwyższe stężenie  $N_{org}$  ( $275 \text{ g N/m}^3$ ) pomierzono w roku 2010, natomiast najniższe stężenie ( $37 \text{ g N/m}^3$ ) pomierzono w roku 2011. Średnie stężenie  $N_{norg}$  w badanym okresie wynosiło  $882 \text{ g N/m}^3$  i wahało się ono w przedziale od 357 do  $1182 \text{ g N/m}^3$ .

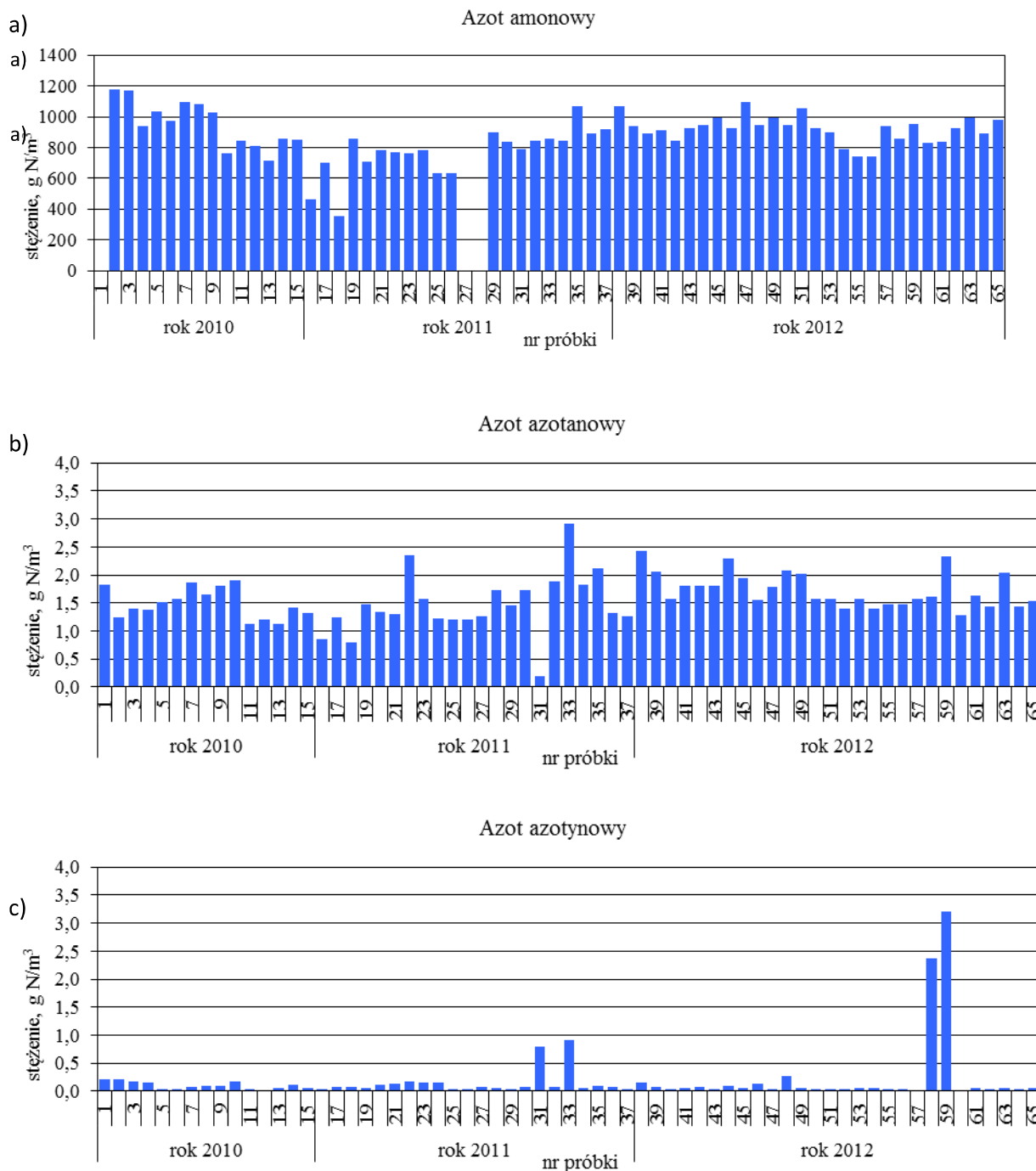


Rys. 4.3. Zmienność stężenia azotu organicznego i azotu nieorganicznego podczas badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku

Na rysunku 4.4 przedstawiono zmienność stężenia  $NH_4-N$ ,  $NO_3-N$  i  $NO_2-N$  w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. W badanych odciekach, 99,8%  $N_{norg}$  występuje w postaci azotu amonowego, pozostałą część stanowi azot

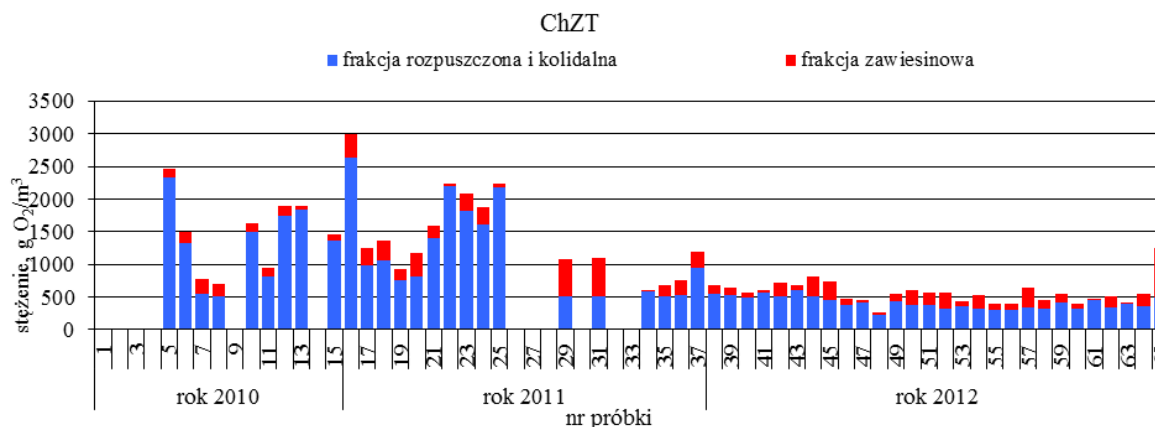


azotanowy (0,18%) i azot azotynowy (0,02%). Stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  wahało się w przedziale od 356 do 1180  $\text{g N/m}^3$ , jego średnie stężenie wynosiło 880  $\text{g N/m}^3$ . Stężenie  $\text{NO}_3\text{-N}$  było niskie i wahało się w przedziale od 0,19 do 2,92  $\text{g N/m}^3$  (średnia wartość 1,59  $\text{g N/m}^3$ ), natomiast średnie stężenie  $\text{NO}_2\text{-N}$  wahało się w przedziale od 0,02 do 3,2  $\text{g N/m}^3$  (średnia wartość 0,19  $\text{g N/m}^3$ ).



Rys. 4.4. Zmienność stężenia różnych form azotu nieorganicznego w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w latach 2010-2012: (a) azot amonowy, (b) azot azotanowy, c) azot azotynowy

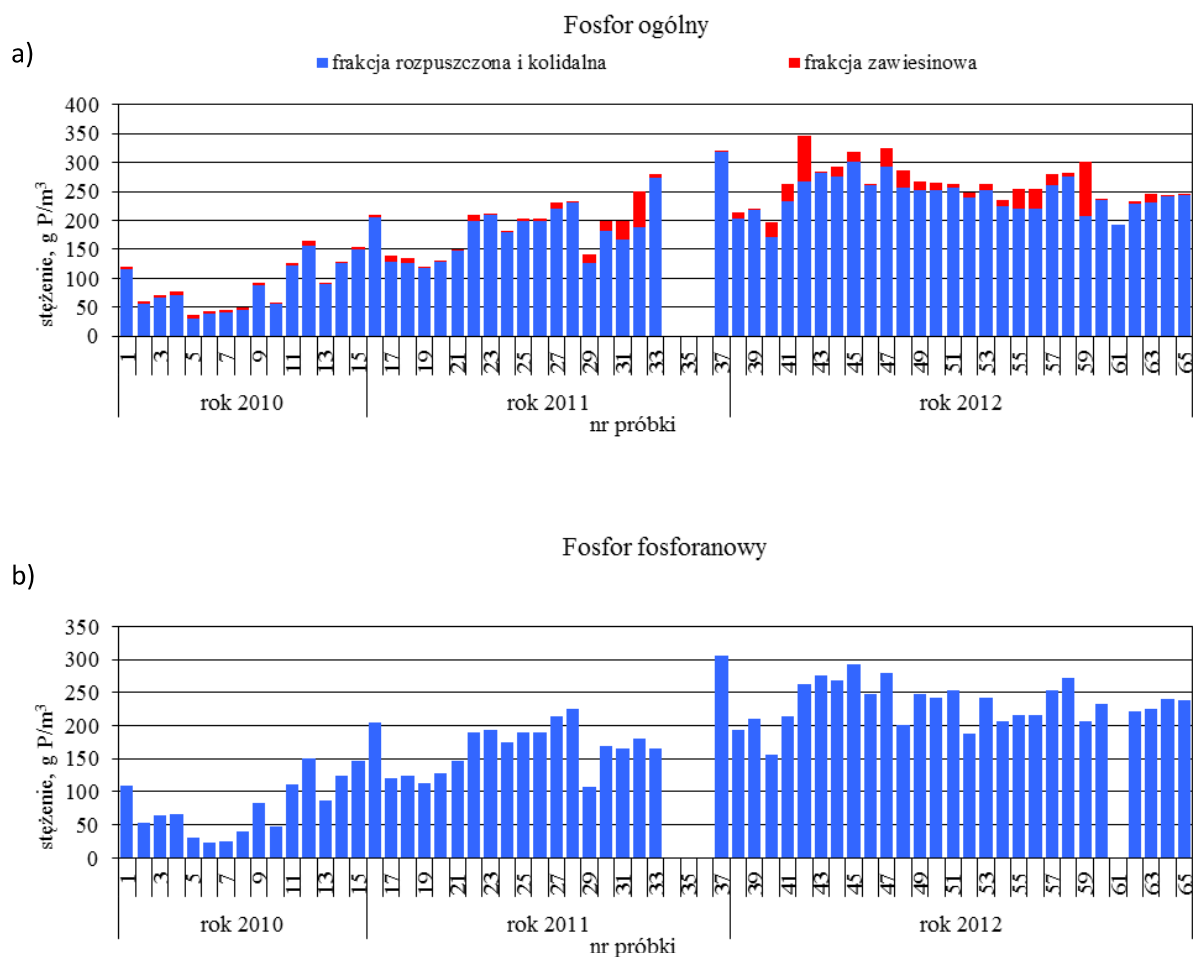
W badaniach odcieków wykonywano regularny pomiar stężenia związków organicznych wyrażonych ChZT. Wykonywano również analizy udziału frakcji zawieszinowej oraz frakcji rozpuszczonej i koloidalnej ChZT. Rysunek 4.5 przedstawia zmienność stężenia związków organicznych wyrażonych ChZT w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w latach 2010-2012. Badane odcieki w pierwszych dwóch latach badań charakteryzowały się wysokim stężeniem związków organicznych. W roku 2010 średnie stężenie frakcji całkowitej wynosiło  $1473 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , w tym frakcja rozpuszczona i koloidalna stanowiła 93%, natomiast frakcja zawieszinowa stanowiła zaledwie 7%. Najwyższe stężenie frakcji całkowitej ChZT w badanym roku wynosiło odpowiednio  $2470 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , natomiast najniższe stężenie tej samej frakcji wynosiło  $702 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ . W roku 2011 średnie stężenie ChZT frakcji całkowitej wynosiło  $1655 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , z tego 82% stanowiła frakcja rozpuszczona i koloidalna, natomiast 18% stanowiła frakcja zawieszinowa. Najwyższe stężenie frakcji całkowitej w roku 2011 wynosiło  $2984 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , natomiast najniższe stężenie wynosiło  $600 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ . W roku 2012 średnie stężenie frakcji całkowitej było znacznie niższe i wynosiło  $588 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , z tego 72,6% stanowiła frakcja rozpuszczona i koloidalna, a 27,4% stanowiła frakcja zawieszinowa. W stosunku do roku 2010 w latach 2011-2012 zaobserwowano udział frakcji rozpuszczonej i koloidalnej.



Rys. 4.5. Zmienność stężenia związków organicznych wyrażonych w ChZT z podziałem na frakcję rozpuszczoną i koloidalną oraz frakcję zawieszinową w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w latach 2010-2012

Badając odcieki pochodzące z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku przeprowadzono analizy fosforu ogólnego ( $P_{og}$ ) oraz fosforu fosforanowego ( $PO_4-P$ ). Na Rysunku 4.6 przedstawiono zmienność stężenia poszczególnych form fosforu w badanym okresie (2010-2012) odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku.

Średnie stężenie  $P_{og}$  wynosiło  $202 \text{ g P/m}^3$ , z tego frakcja rozpuszczona i koloidalna stanowiła 93,6%, a frakcja zawieszinowa 6,4%. Najniższe stężenie  $P_{og}$  wyniosło  $38 \text{ g P/m}^3$ , a najwyższe  $346 \text{ g P/m}^3$ . Stężenie średnie  $PO_4\text{-P}$  wyniosło  $177 \text{ g P/m}^3$  i wahało się w przedziale od 23,5 do  $306 \text{ g P/m}^3$ .



Rys. 4.6. Zmienność stężenia poszczególnych form fosforu w trakcie badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w latach 2010-2012: (a) fosfor ogólny, (b) fosfor fosforanowy

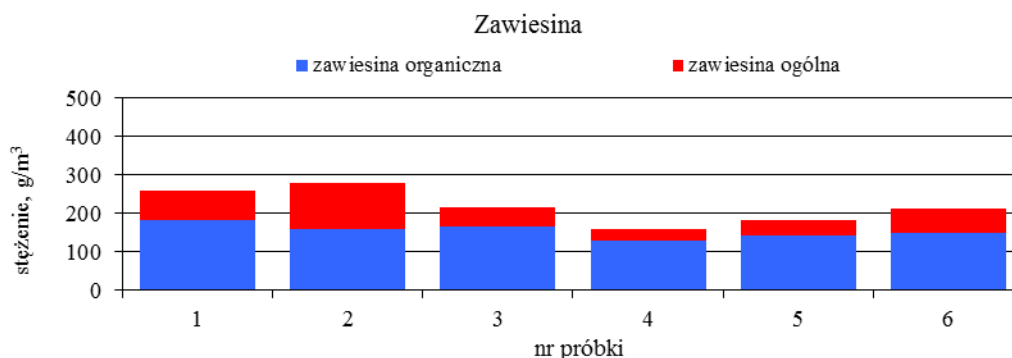
W latach 2010-2012 wykonywano również pomiar zasadowości odcieków. Zmienność stężenia zasadowości w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku przedstawiono na rysunku 4.7. Ocieki cechowała wysoka zasadowość. Średnia zasadowość odcieków w latach 2010-2011 wynosiła  $60 \text{ mval/dm}^3$  i wahała się pomiędzy  $35\text{-}88 \text{ mval/dm}^3$ .



Rys. 4.7. Zmienność zasadowości odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w latach 2010-2011

#### 4.2. Charakterystyka odcieków z procesów przeróbki osadów pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku

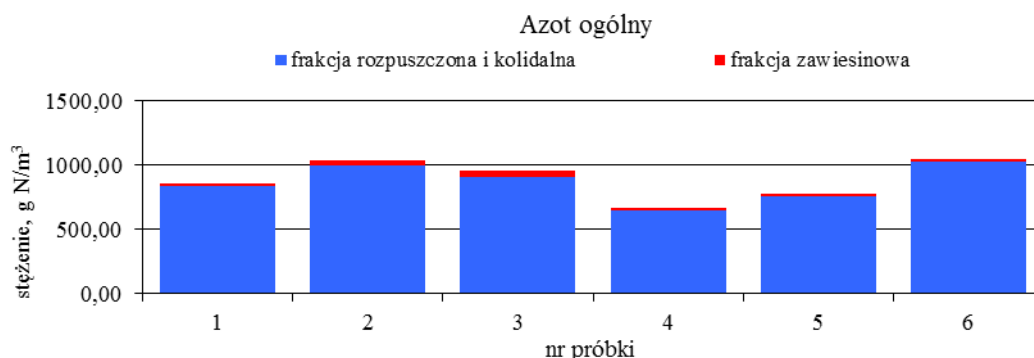
Rysunek 4.8 przedstawia zmienność stężenia  $Z_{og}$  i  $Z_{org}$  w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku. Średnie stężenie  $Z_{og}$  wynosiło  $218 \text{ g/m}^3$  i wahało się w przedziale od  $157$  do  $280 \text{ g/m}^3$ . Podobną zmiennością charakteryzowały się stężenia  $Z_{org}$ , średnia wartość wynosiła  $154 \text{ g/m}^3$  i wahały się od  $130 \text{ g/m}^3$  do  $182 \text{ g/m}^3$ .



Rys. 4.8. Zmienność stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku.

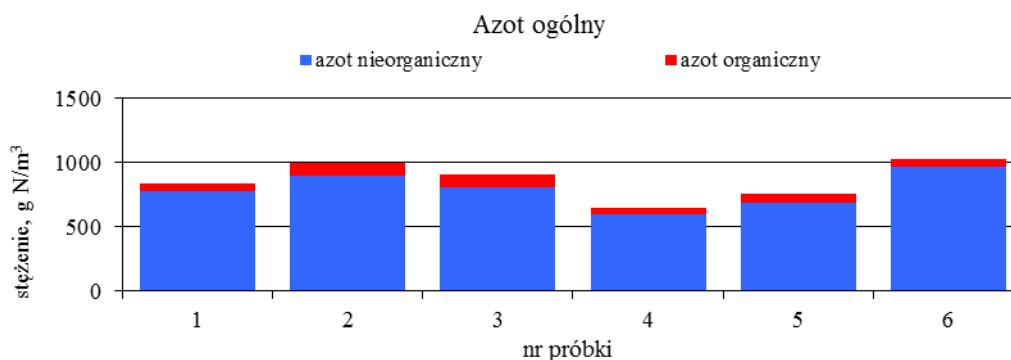
Wykonano również analizy udziału frakcji zawiesinowej oraz frakcji rozpuszczonej i koloidalnej  $N_{og}$ . Rysunek 4.9 przedstawia zmienność stężenia poszczególnych frakcji w trakcie badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku. Średnie stężenie  $N_{og}$  wynosiło  $890 \text{ g N/m}^3$  z tego frakcja zawiesinowa wynosiła średnio  $30 \text{ g N/m}^3$ , a frakcja rozpuszczona i koloidalna  $860 \text{ g N/m}^3$ . Wyniki te wskazują, że azot występujący we frakcji

zawiesinowej stanowi jedynie 7%  $N_{og}$ , natomiast pozostałe 93% stanowi frakcja rozpuszczona i koloidalna.



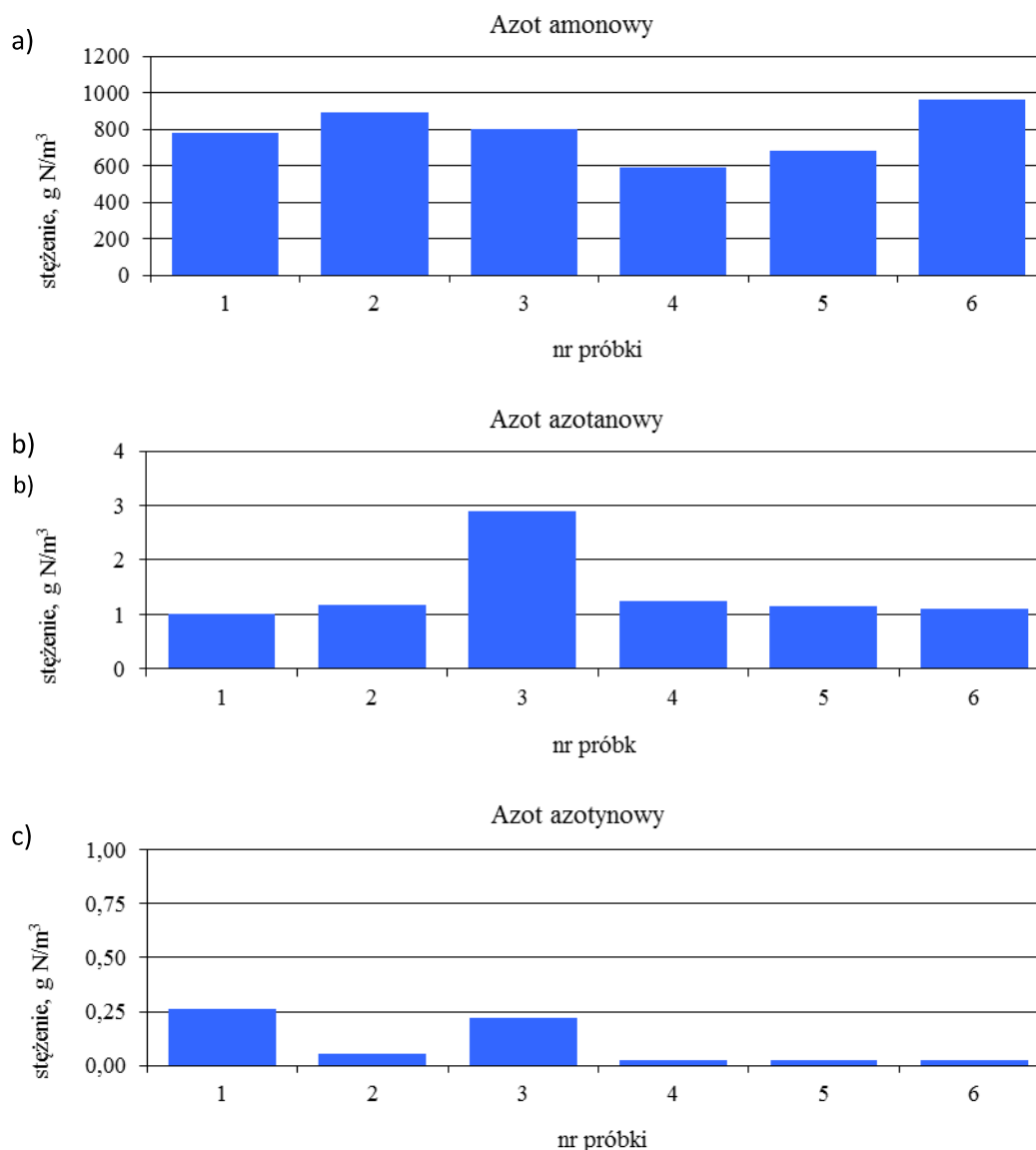
Rys. 4.9. Zmienność stężenia azotu ogólnego z podziałem na frakcję rozpuszczoną i koloidalną oraz frakcję zawiesinową w badanych próbkach odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku.

Wykonano również pomiar stężeń  $N_{org}$  i  $N_{norg}$  (rysunek 4.10). Stężenie  $N_{org}$  wahało się w przedziale od 75 do 147 g N/m<sup>3</sup>, a średnie stężenie wynosiło 103 g N/m<sup>3</sup>. Średnie stężenie  $N_{norg}$  wynosiło 787 g N/m<sup>3</sup> i wahało się w przedziale od 594 do 961 g N/m<sup>3</sup>.



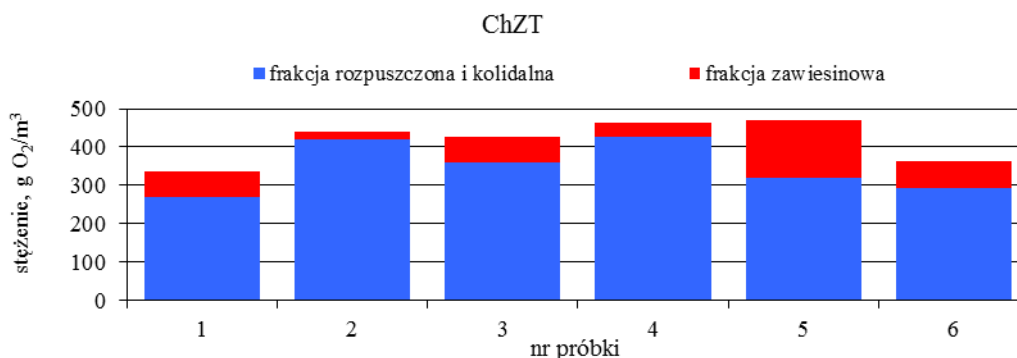
Rys. 4.10. Zmienność stężenia  $N_{org}$  i  $N_{norg}$  podczas badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku

Przeprowadzono również analizy azotu wchodzącego w skład  $N_{norg}$ . Rysunek 4.11 przedstawia zmienność stężenia  $NH_4-N$ ,  $NO_3-N$  i  $NO_2-N$ .  $NH_4-N$  stanowił 99,8%  $N_{norg}$ , pozostałą część stanowił  $NO_3-N$  (0,18%  $N_{norg}$ ) i  $NO_2-N$  (0,02%  $N_{norg}$ ). Stężenie  $NH_4-N$  wahało się w przedziale od 593 do 960 g N/m<sup>3</sup>, a jego średnia wartość wynosiła 785 g N/m<sup>3</sup>. Stężenie  $NO_3-N$  było niskie i wahało się w przedziale od 1,0 do 2,89 g N/m<sup>3</sup>, a jego średnia wartość wynosiła 1,43 g N/m<sup>3</sup>. Stężenie  $NO_2-N$  było również bardzo niskie i wahało się w przedziale od 0,02 do 0,26 g N/m<sup>3</sup>, a jego średnia wartość wyniosła 0,10 g N/m<sup>3</sup>.



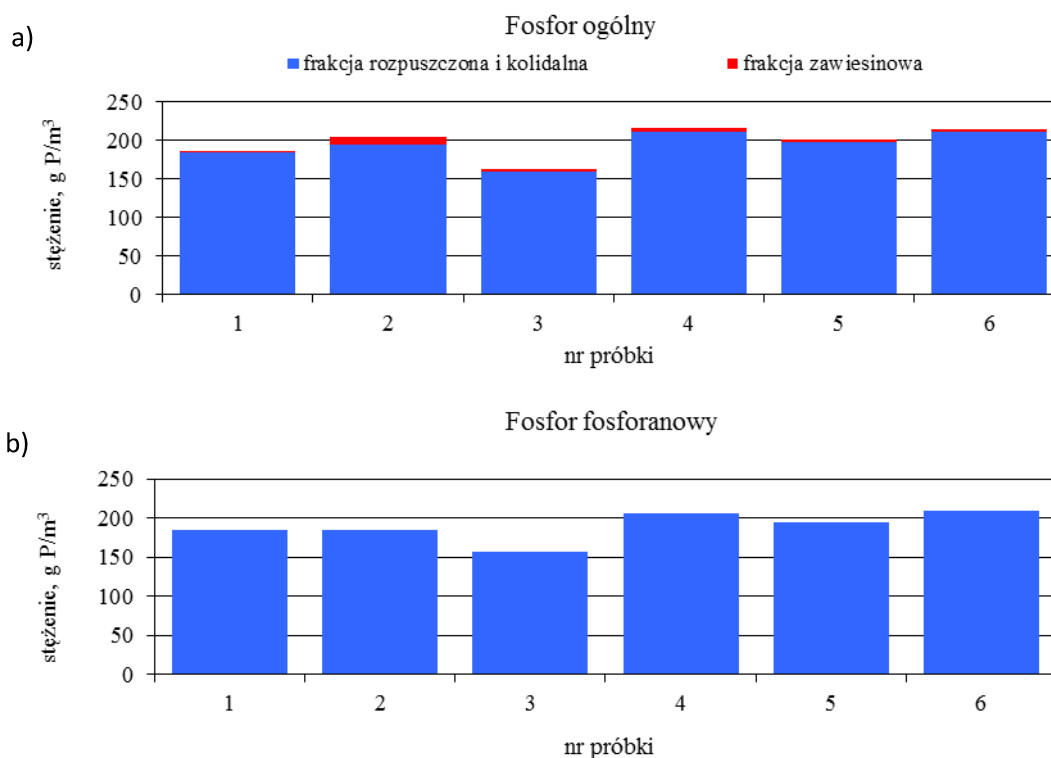
Rys. 4.11. Zmienność stężenia różnych form azotu nieorganicznego w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku: (a) azot amonowy, (b) azot azotanowy, (c) azot azotynowy

Badając odcieki pochodzące z oczyszczalni ścieków w Słupsku wykonano również pomiar związków organicznych wyrażonych ChZT z uwzględnieniem udziału frakcji zawiesinowej oraz frakcji rozpuszczonej i koloidalnej ChZT. Rysunek 4.12 przedstawia zmienność stężenia związków organicznych wyrażonych ChZT z podziałem na frakcje. Średnia wartość ChZT wynosiła  $417 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , w tym frakcja rozpuszczona i koloidalna stanowiła 83% całkowitego ChZT ( $349 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ ). Frakcja zawiesinowa stanowiła zaledwie 17% całkowitego ChZT ( $68 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ ). Najwyższe wartości całkowitego ChZT wyniosły odpowiednio  $471 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , natomiast najniższe  $336 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ . ChZT frakcji rozpuszczonej i koloidalnej wahało się w przedziale od 271 do  $426 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , natomiast ChZT frakcji zawiesinowej od 22 do  $150 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ .



Rys. 4.12. Zmienność stężenia poszczególnych frakcji związków organicznych wyrażonych ChZT w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku

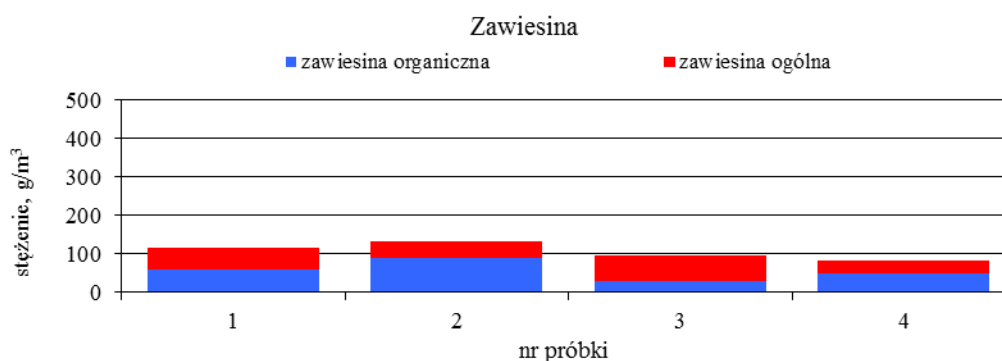
Rysunek 4.13 przedstawia średnie stężenie  $P_{og}$  z rozdziałem na frakcje oraz stężenie  $PO_4-P$ . Stężenie  $P_{og}$  wahało się w przedziale od 184 do 215 g P/m<sup>3</sup>, a jego średnia wartość wynosiła 202 g P/m<sup>3</sup>. Stężenie średnie  $PO_4-P$  wynosiło 189 g P/m<sup>3</sup>, i wahało się w przedziale od 157 do 209 g P/m<sup>3</sup>.  $PO_4-P$  stanowił 94%  $P_{og}$ .



Rys. 4.13. Zmienność stężenia poszczególnych form fosforu w trakcie badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku: (a) fosfor ogólny frakcja rozpuszczona i koloidalna oraz frakcja zawieszinowa, (b) fosfor fosforanowy

### 4.3. Charakterystyka odcieków z procesów przeróbki osadów pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni

Rysunek 4.14 przedstawia zmienność stężenia  $Z_{og}$  i  $Z_{org}$  w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni. Średnie stężenie  $Z_{og}$ , wynoszące  $107 \text{ g/m}^3$  było o połowę niższe niż odcieków pochodzących z pozostałych dwóch oczyszczalni. Podobnie kształtowały się stężenia  $Z_{org}$ , gdzie średnie stężenie wynosiło  $57 \text{ g/m}^3$ , i wahało się w przedziale od  $30$  do  $90 \text{ g/m}^3$ .



Rys. 4.14. Zmienność stężenia zawiesiny ogólnej i organicznej w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni

Rysunek 4.15 przedstawia zmienność stężenia poszczególnych frakcji  $N_{og}$ . Średnie stężenie  $N_{og}$  wynosiło  $684 \text{ g N/m}^3$ , z tego frakcja zawiesinowa wynosiła średnio 3%, a frakcja rozpuszczona i koloidalna 97%  $N_{og}$ .

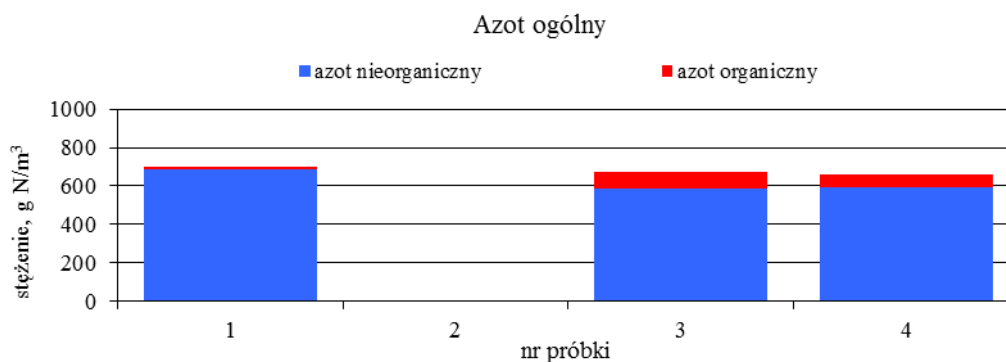


Rys. 4.15. Zmienność stężenia azotu ogólnego frakcji rozpuszczonej i koloidalnej oraz frakcji zawiesinowej w badanych próbkach odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni

Rysunek 4.16 przedstawia zmienność stężenia  $N_{org}$  i  $N_{norg}$ . W badanej oczyszczalni stężenie  $N_{org}$  wahało się w przedziale od  $31$  do  $87 \text{ g N/m}^3$ , a jego średnia wartość  $N_{org}$

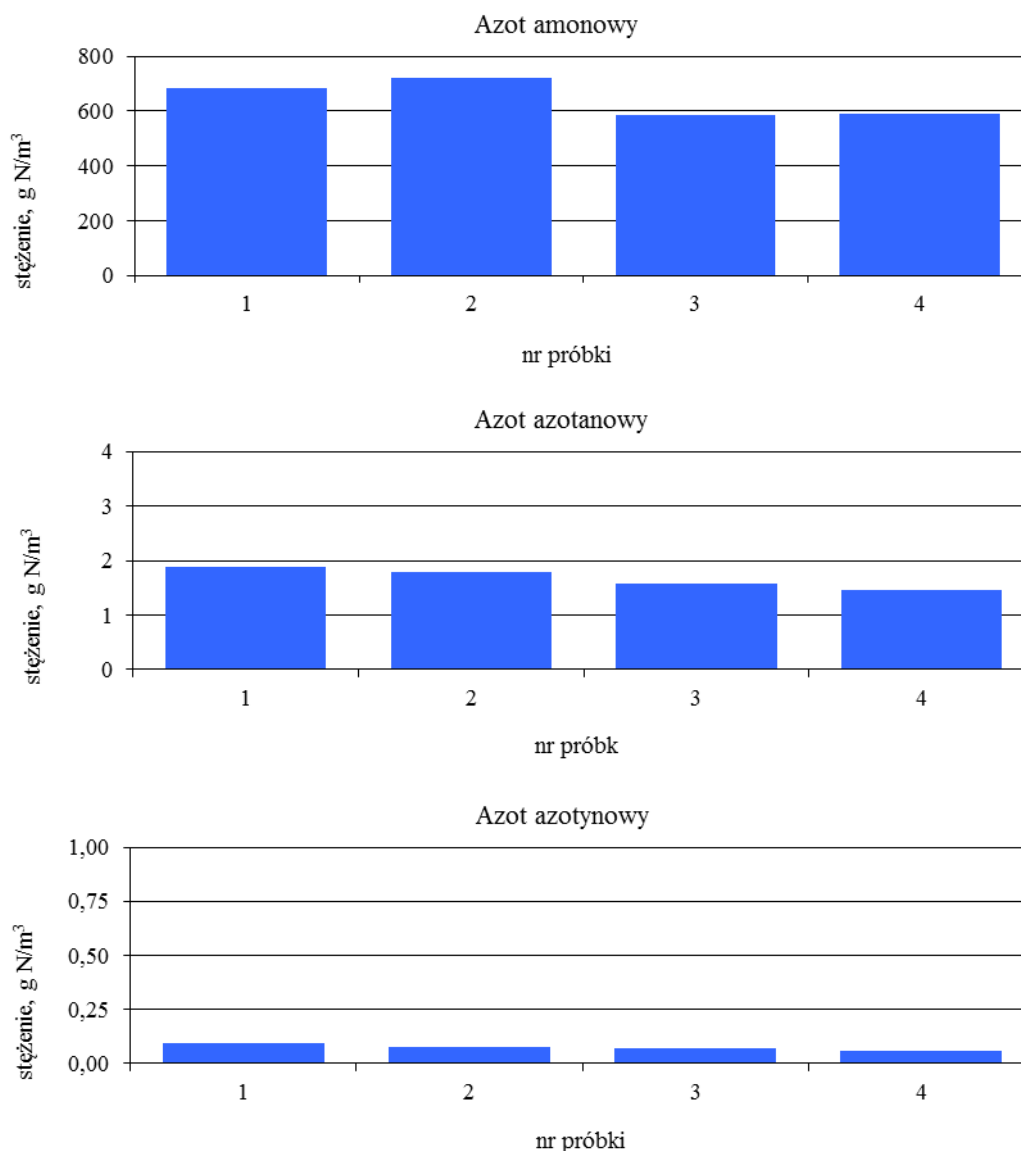


wynosiło  $61 \text{ g N/m}^3$ . Natomiast stężenie  $N_{\text{org}}$  wahało się w przedziale od  $586$  do  $686 \text{ g N/m}^3$ , a jego średnia wartość wynosiła  $647 \text{ g N/m}^3$ .



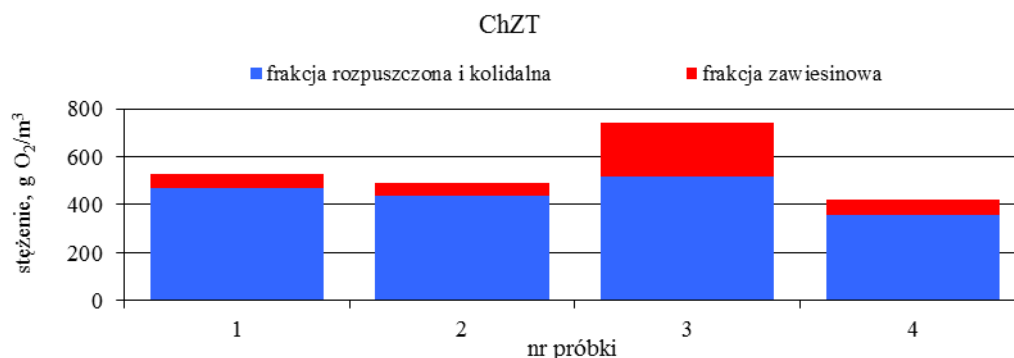
Rys. 4.16. Zmienność stężenia azotu organicznego i nieorganicznego podczas badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni

Rysunek 4.17 przedstawia zmienność stężeń  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  i  $\text{NO}_2\text{-N}$ . Stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  wahało się w przedziale od  $584$  do  $720 \text{ g N/m}^3$ , a jego średnia wartość wynosiła  $645 \text{ g N/m}^3$ . Stężenie  $\text{NO}_3\text{-N}$  podobnie jak w dwóch poprzednich badanych oczyszczalniach było niskie i wahało się w przedziale od  $1,45$  do  $1,88 \text{ g N/m}^3$ , a jego średnia wartość wynosiła  $1,67 \text{ g N/m}^3$ . Również stężenie  $\text{NO}_2\text{-N}$  było bardzo niskie i wahało się w przedziale  $0,06\text{-}0,09 \text{ g N/m}^3$ , a jego średnie stężenie wynosiło  $0,07 \text{ g N/m}^3$ .



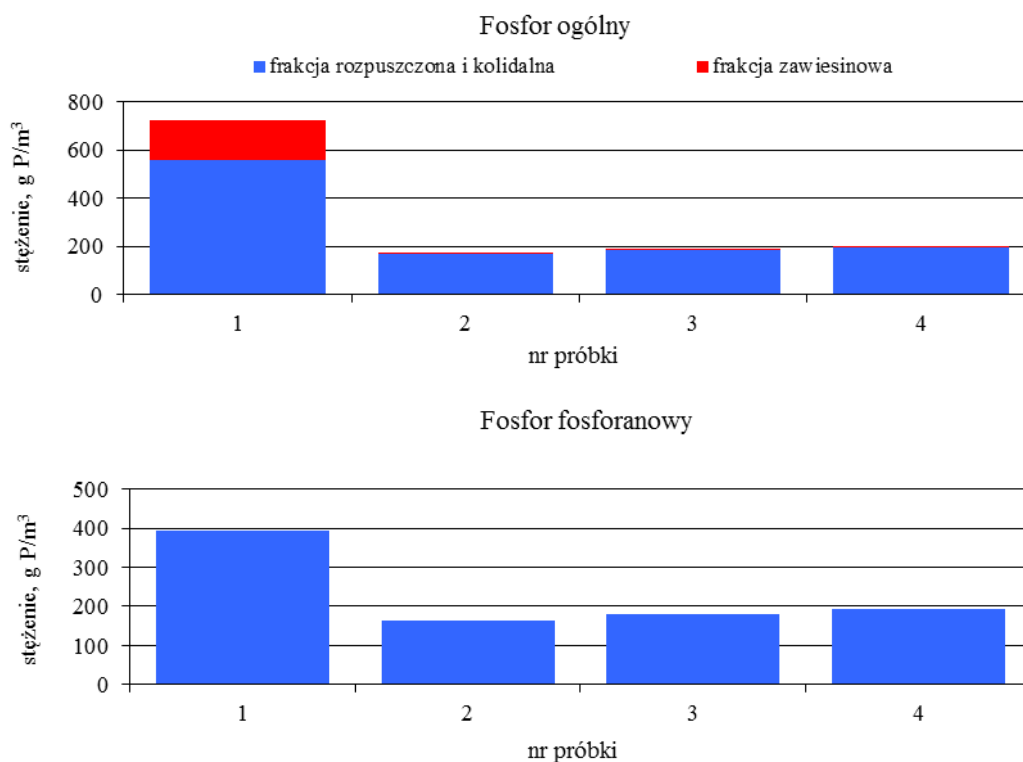
Rys. 4.17. Zmienność stężenia różnych form azotu nieorganicznego w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni: (a) azot amonowy, (b) azot azotanowy, (c) azot azotynowy

Rysunek 4.18 przedstawia zmienność stężenia poszczególnych frakcji ChZT. Średnie stężenie ChZT wynosiło  $546 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , w tym frakcja rozpuszczona i koloidalna stanowiła 81% całkowitego ChZT ( $444 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ ), natomiast frakcja zawieszinowa zaledwie 19% całkowitego ChZT ( $102 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ ). Najwyższe stężenie frakcji całkowitej ChZT w badanej oczyszczalni wynosiło  $742 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , natomiast najniższe stężenie tej samej frakcji wynosiło  $421 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ . ChZT frakcji rozpuszczonej i koloidalnej wahało się w przedziale od 357 do  $516 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , natomiast ChZT frakcji zawieszinowej od 55 do  $226 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ .



Rys. 4.18. Zmienność stężenia poszczególnych frakcji związków organicznych wyrażonych w ChZT w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni

Rysunek 4.19 przedstawia zmienność stężenia  $P_{og}$  i  $PO_4\text{-P}$ . Średnie stężenie  $P_{og}$  wynosiło  $294 \text{ g P/m}^3$  wahając się od 175 do  $580 \text{ g P/m}^3$ . Stężenie  $PO_4\text{-P}$  wahało się w granicach od 169 do  $560 \text{ g P/m}^3$ , a jego średnie stężenie wynosiło  $278 \text{ g P/m}^3$ . Średnie stężenia  $PO_4\text{-P}$  stanowiły 80%  $P_{og}$ .



Rys. 4.19. Zmienność stężenia poszczególnych form fosforu w trakcie badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni: (a) fosfor ogólny, (b) fosfor fosforanowy

W Tabeli 4.1 przedstawiono zestawienie wszystkich badanych parametrów odcieków z procesów przeróbki osadów pochodzących z trzech badanych oczyszczalni ścieków. Największą liczbę pomiarów wykonano w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. Z przedstawionej tabeli widać, że wykonane badania w trzech największych oczyszczalniach ścieków w Polsce północnej (Gdańsk, Gdynia, Słupsk) potwierdziły przedstawiony w części teoretycznej niniejszej pracy fakt, że odcieki charakteryzują się generalnie wysoką zawartością azotu, głównie w postaci azotu amonowego oraz posiadające wysoką zasadowość. Analizując stosunek średniego stężenia związków organicznych wyrażonych ChZT do średniego stężenia  $N_{og}$ , widać iż stosunek ten był różny dla badanych oczyszczalni. Wynosił on odpowiednio 1:1 g  $O_2/g$  N dla oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku, 0,8 g  $O_2/g$  N dla oczyszczalni ścieków w Dębogórze w Gdyni oraz 0,5 g  $O_2/g$  N dla oczyszczalni ścieków w Słupsku. Również stosunek średniego stężenia związków organicznych wyrażonych ChZT do stężenia  $Z_{og}$  był również różny dla badanych oczyszczalni. W oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku wynosił 4,6 g  $O_2/g$  smo, dla oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni wynosiło odpowiednio 5,1 g  $O_2/g$  smo, natomiast dla oczyszczalni ścieków w Słupsku wynosiło 1,9 g  $O_2/g$  smo. Różnice z prezentowanych danych wynikają głównie prawdopodobnie ze sposobu odwadniania osadu na tych oczyszczalniach. Średnie stężenia  $P_{og}$  i  $PO_4-P$  we wszystkich oczyszczalniach wahały się w granicach od 202 do 294 g  $P/m^3$  i  $PO_4-P$  od 177 do 234 g  $P/m^3$ . Największą część  $N_{norg}$  we wszystkich oczyszczalniach stanowił  $NH_4-N$  (99%), natomiast suma  $NO_3-N$  i  $NO_2-N$  stanowiła zaledwie ok 1%. Najwyższe stężenie  $NH_4-N$  wynoszące 1180 g  $N/m^3$  zmierzono w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. Również w odciekach pochodzących z tej oczyszczalni odnotowano najwyższe średnie stężenie  $NH_4-N$  (880 g  $N/m^3$ ). Jednak różnice pomiędzy średnimi stężeniami  $NH_4-N$  w odciekach pochodzących z wszystkich trzech oczyszczalni nie były duże i wynosiło między oczyszczalnią ścieków Wschód w Gdańsku a oczyszczalnią ścieków Dębogórze w Gdyni 235 g  $N/m^3$ . Natomiast różnica pomiędzy oczyszczalnią ścieków Wschód w Gdańsku a oczyszczalnią ścieków W Słupsku wynosiło zaledwie 95 g  $N/m^3$ . Są to niewielkie różnice w porównaniu do wartości stężeń zestawionych w Tabeli 2.2 w której autorze podają zmienność stężenia  $NH_4-N$  odcieków w bardzo dużym zakresie od 311 ( $\pm 3,4$ ) g  $N/m^3$  (Peng i wsp., 2012) do 1710 g  $N/m^3$  (Fux i wsp. 2006).

## 4. Wyniki badań

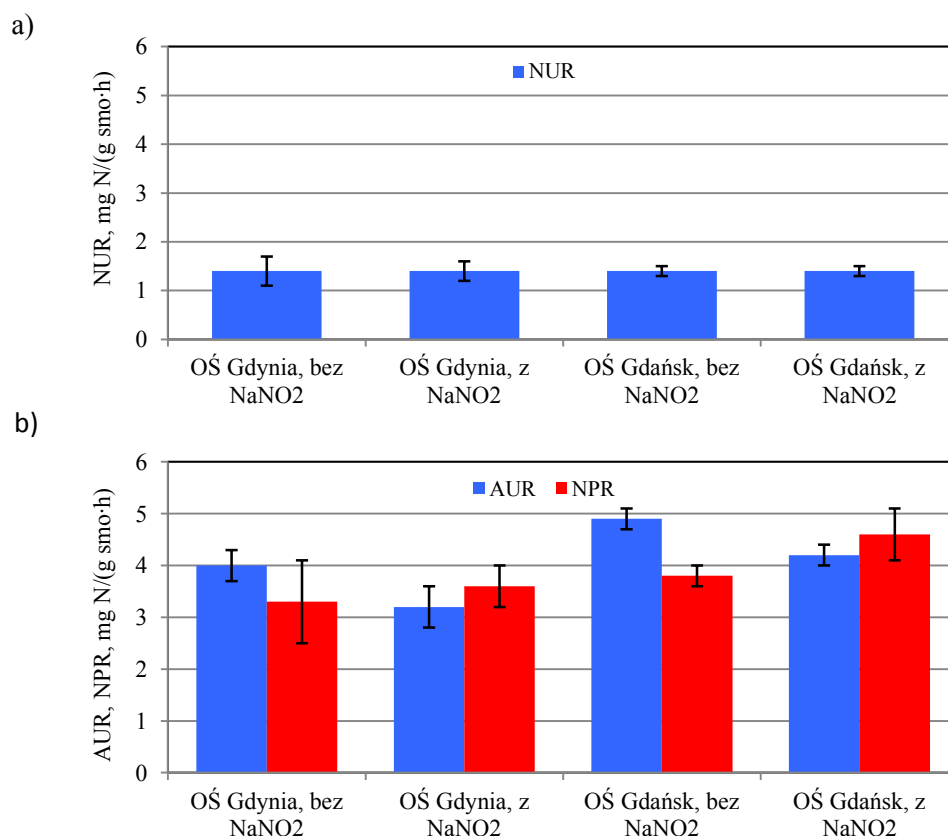
Tabela 4.1. Charakterystyka odcieków z procesów przeróbki osadu pochodzących z badanych oczyszczalni w badanym okresie (2010-2012)

Parametr	Liczba oznaczeń	Jednostka	Wartość			Odchylenie standardowe
			max	min	średnia	
<b>Oczyszczalnia Ścieków Wschód w Gdańsku</b>						
Zawiesina ogólna ( $Z_{og}$ )	57	$g/m^3$	606	32	213	165
Zawiesina organiczna ( $Z_{org}$ )	57	$g/m^3$	457	23	130	99
Azot ogólny ( $N_{og}$ ):	53	$g N/m^3$	1310	462	984	172
• frakcja zawieszona $N_{og}$	53	$g N/m^3$	190	6	44	36
• frakcja rozpuszczona i koloidalna $N_{og}$	53	$g N/m^3$	1287	442	940	172
Azot organiczny ( $N_{org}$ )	53	$g N/m^3$	275	37	115	51
Azot nieorganiczny ( $N_{norg}$ )	62	$g N/m^3$	1182	357	882	147
Azot amonowy ( $NH_4-N$ )	62	$g N/m^3$	1180	356	880	147
Azot azotanowy ( $NO_3-N$ )	65	$g N/m^3$	2,92	0,19	1,59	0,42
Azot azotynowy ( $NO_2-N$ )	65	$g N/m^3$	3,2	0,02	0,19	0,49
ChZT w tym:	53	$g O_2/m^3$	2984	256	987	627
• frakcja zawieszona	53	$g O_2/m^3$	760	5	184	145
• frakcja rozpuszczona i koloidalna	53	$g O_2/m^3$	2624	234	803	610
Fosfor ogólny ( $P_{og}$ ) w tym:	62	$g P/m^3$	346	38	202	82
• frakcja zawieszona	61	$g P/m^3$	94	1	14	18
• frakcja rozpuszczona i koloidalna	62	$g P/m^3$	318	31	188	75
Fosfor fosforanowy ( $PO_4-P$ )	61	$g P/m^3$	306	23,5	177	73
Zasadowość	37	$mval/dm^3$	88	35	60	14
<b>Oczyszczalnia Ścieków Dębogórze w Gdyni</b>						
Zawiesina ogólna ( $Z_{og}$ )	4	$g/m^3$	133	83	107	20
Zawiesina organiczna ( $Z_{org}$ )	4	$g/m^3$	90	30	57	22
Azot ogólny ( $N_{og}$ ):	3	$g N/m^3$	717	660	683	25
• frakcja zawieszona $N_{og}$	3	$g N/m^3$	22	16	19	3
• frakcja rozpuszczona i koloidalna $N_{og}$	3	$g N/m^3$	701	638	665	27
Azot organiczny ( $N_{org}$ )	3	$g N/m^3$	87	31	61	23
Azot nieorganiczny ( $N_{norg}$ )	3	$g N/m^3$	686	586	647	46
Azot amonowy ( $NH_4-N$ )	4	$g N/m^3$	720	584	645	59
Azot azotanowy ( $NO_3-N$ )	4	$g N/m^3$	1,88	1,45	1,67	0,17
Azot azotynowy ( $NO_2-N$ )	4	$g N/m^3$	0,09	0,06	0,07	0,01
ChZT:	4	$g O_2/m^3$	742	421	546	120
• frakcja zawieszona ChZT	4	$g O_2/m^3$	226	55	102	72
• frakcja rozpuszczona i koloidalna ChZT	4	$g O_2/m^3$	516	357	444	58
Fosfor ogólny ( $P_{og}$ ) w tym:	4	$g P/m^3$	580	175	294	166
• frakcja zawieszona	4	$g P/m^3$	20	6	16	3
• frakcja rozpuszczona i koloidalna	4	$g P/m^3$	560	169	278	162
Fosfor fosforanowy ( $PO_4-P$ )	4	$g P/m^3$	394	165	234	93
<b>Oczyszczalnia Ścieków w Słupsku</b>						
Zawiesina ogólna ( $Z_{og}$ )	6	$g/m^3$	280	157	218	42
Zawiesina organiczna ( $Z_{org}$ )	6	$g/m^3$	182	130	154	17
Azot ogólny ( $N_{og}$ ):	6	$g N/m^3$	1044	669	890	138
• frakcja zawieszona $N_{og}$	6	$g N/m^3$	47	19	30	12
• frakcja rozpuszczona i koloidalna $N_{og}$	6	$g N/m^3$	1025	647	860	132
Azot organiczny ( $N_{org}$ )	6	$g N/m^3$	147	75	103	30
Azot nieorganiczny ( $N_{norg}$ )	6	$g N/m^3$	961	594	787	123
Azot amonowy ( $NH_4-N$ )	6	$g N/m^3$	960	593	785	123
Azot azotanowy ( $NO_3-N$ )	6	$g N/m^3$	2,89	1,00	1,43	0,66
Azot azotynowy ( $NO_2-N$ )	6	$g N/m^3$	0,26	0,02	0,10	0,10
ChZT:	6	$g O_2/m^3$	471	336	417	50
• frakcja zawieszona ChZT	6	$g O_2/m^3$	150	22	68	40
• frakcja rozpuszczona i koloidalna ChZT	6	$g O_2/m^3$	426	271	349	59
Fosfor ogólny ( $P_{og}$ ) w tym:	6	$g P/m^3$	215	184	202	11
• frakcja zawieszona	6	$g P/m^3$	24	3	7,9	4
• frakcja rozpuszczona i koloidalna	6	$g P/m^3$	212	160	194	18
Fosfor fosforanowy ( $PO_4-P$ )	6	$g P/m^3$	209	157	189	17

#### 4.4. Kinetyka procesu nitryfikacji – denitryfikacji w warunkach laboratoryjnych

##### 4.4.1. Badania wpływu azotynów na szybkość procesów nitryfikacji i denitryfikacji

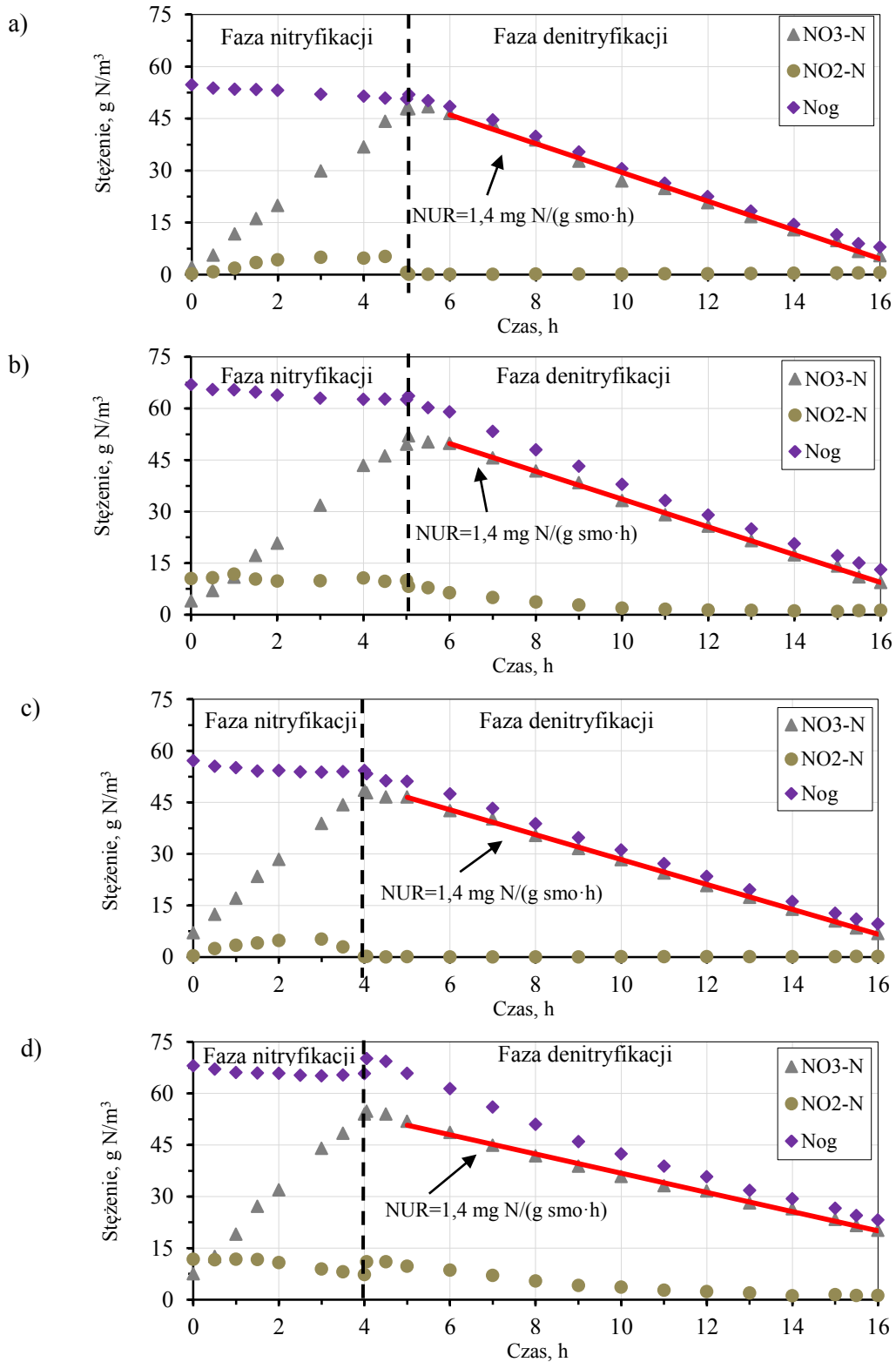
Przeprowadzono trzy serie badań wpływu azotynów na proces nitryfikacji i denitryfikacji w warunkach laboratoryjnych (w reaktorze nieprzepływowym). Badania były prowadzone z odciekami pochodzącymi z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku i oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni. Rysunek 4.20 przedstawia zestawienie uzyskanych wyników konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji (NUR) oraz konwencjonalnego pomiaru szybkości nitryfikacji (AUR i NPR). Z przedstawionych danych wynika, że dodatek azotynów nie wpłynął na szybkość procesu denitryfikacji. Z kolei analizując wyniki AUR i NPR można stwierdzić, że widoczny jest wpływ na obie szybkości nitryfikacji. Przeprowadzając badania na odciekach pochodzących z obu oczyszczalni zauważalny jest spadek szybkości AUR przy dodatku azotynów.



Rys. 4.20. Szybkości denitryfikacji (NUR) i nitryfikacji (AUR i NPR) w trakcie badań laboratoryjnych z odciekami pochodzącymi z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni oraz oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku (a) szybkość denitryfikacji NUR, (b) pomiar szybkość nitryfikacji AUR, NPR

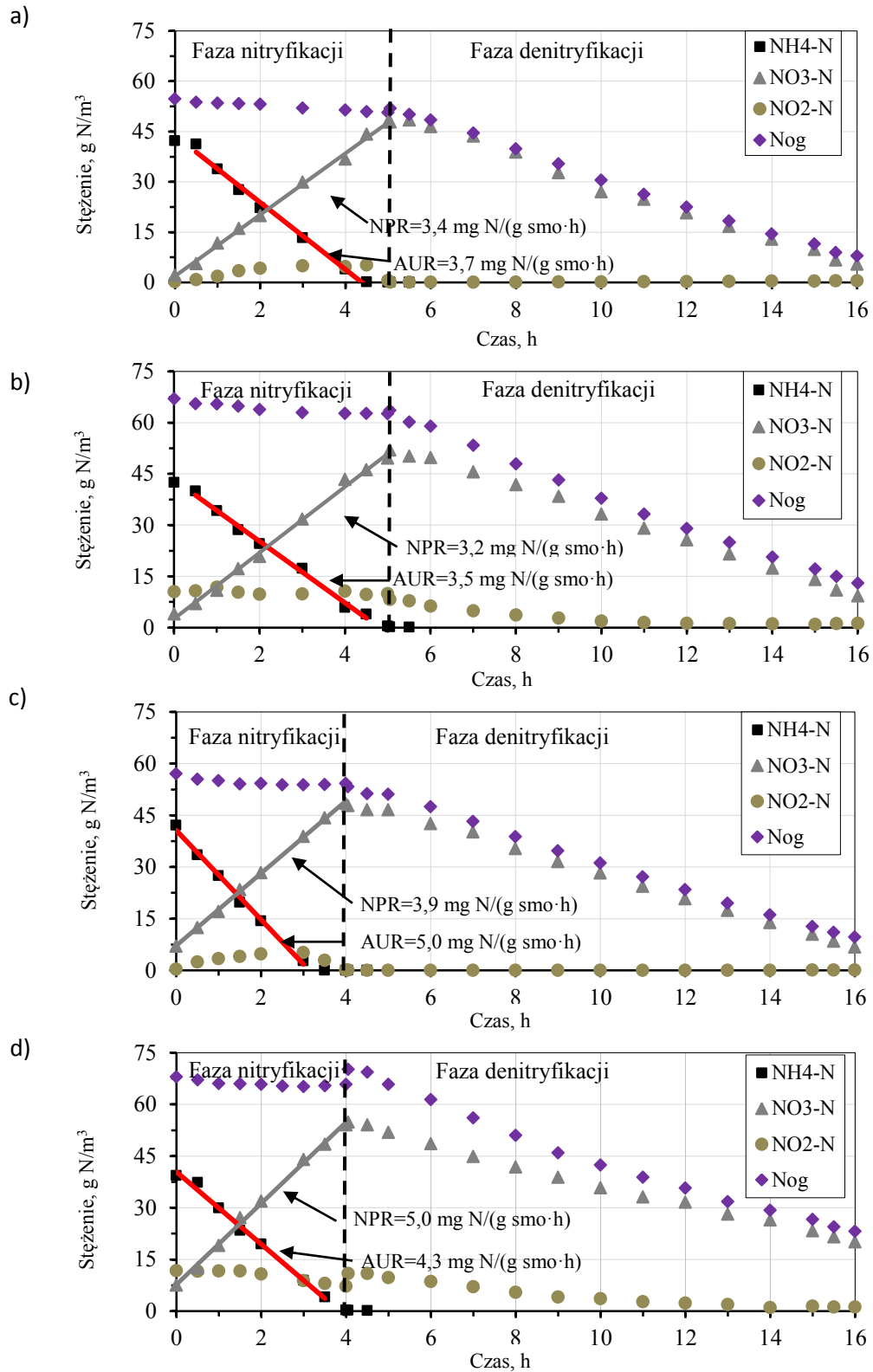
Rysunek 4.21 przedstawia przykładowe, szczegółowe wyniki pomiarów NUR zarówno z dodatkiem jak i bez dodatku  $\text{NaNO}_2$ , z odciekami z obu oczyszczalni. Szybkość NUR mierzona na podstawie spadku stężenia  $\text{NO}_3\text{-N}$  w fazie denitryfikacji z odciekami pochodzącymi z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  wyniosła  $1,4 (\pm 0,3)$  mg N/(g smo·h), natomiast w reaktorze z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$  wyniosła  $1,4 (\pm 0,2)$  mg N/(g smo·h). Szybkość procesu denitryfikacji z odciekami pochodzącymi z oczyszczalni Wschód w Gdańsku, zarówno z dodatkiem i bez dodatku  $\text{NaNO}_2$ , wyniosła  $1,4 (\pm 0,1)$  mg N/(g smo·h). Mierząc szybkość procesu denitryfikacji na podstawie spadku  $\text{NO}_3\text{-N}$  można stwierdzić, że dodatek  $\text{NaNO}_2$  nie wpływa na szybkość tego procesu. Przeprowadzono również badanie wpływu azotynów na proces nityfikacji-denitryfikacji z osadem zaadaptowanym do etanolu i oleju fuzlowego pochodzącym z badań adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla. Na początku fazy denitryfikacji stężenie azotynów zostało podniesione do  $10 \text{ g N/m}^3$  a dodatek odcieków wynosił 10% objętości reaktora. Przebieg badań został szczegółowo opisany w metodyce badań w punkcie 3.1.3. W obu reaktorach zastosowano olej fuzlowy jako zewnętrzne źródło węgla. W reaktorze zaadaptowanym do etanolu otrzymano dużo wyższą szybkość NUR, w stosunku do wyników otrzymywanych z osadem niezaadaptowanym, wynoszącą  $6,2 \text{ mg N/(g smo·h)}$ . Natomiast w reaktorze zaadaptowanym do oleju fuzlowego szybkość NUR wyniosła  $8,1 \text{ mg N/(g smo·h)}$ .

Rysunek 4.22 przedstawia przykładowe wyniki AUR i NPR zarówno z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$  jak i bez dodatku  $\text{NaNO}_2$ , z odciekami z obu oczyszczalni. Konwencjonalny pomiar szybkości nityfikacji był mierzony jako szybkość zużycia  $\text{NH}_4\text{-N}$  (AUR) oraz jako szybkość przyrostu  $\text{NO}_3\text{-N}$  (NPR). W badaniach z odciekami pochodzącymi z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  szybkość AUR wyniosła  $4 (\pm 0,3)$  mg N/(g smo·h), natomiast w reaktorze z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$  szybkość wyniosła  $3,2 (\pm 0,4)$  mg N/(g smo·h). Wykonując ten sam pomiar z odciekami z oczyszczalni Wschód w Gdańsku szybkość AUR bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  wyniosła  $4,9 (\pm 0,1)$  mg N/(g smo·h), natomiast z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$  wyniosła  $4,2 (\pm 0,2)$  mg N/(g smo·h). Wynika z tego, że szybkość AUR była wyższa w testach bez dodatku  $\text{NaNO}_2$ .  $\text{NO}_2\text{-N}$  jest w tym wypadku czynnikiem inhibitującym pierwszy etap nityfikacji. Szybkość NPR, mierzona w testach z odciekami pochodzącymi z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  wyniosła  $3,3 (\pm 0,8)$  mg N/(g smo·h). Natomiast w reaktorze z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$ , szybkość NPR wyniosła  $3,6 (\pm 0,4)$ . Pomiar NPR z odciekami pochodzącymi z oczyszczalni Wschód w Gdańsku bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  wyniósł  $3,8 (\pm 0,2)$  mg N/(g smo·h), natomiast z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$  wyniósł  $4,6 (\pm 0,5)$  mg N/(g smo·h). Wynika z tego, że szybkość nityfikacji NPR była wyższa w testach z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$ . Uzasadnienie tej sytuacji, znajdujemy w równaniu Monoda (2.11, 2.12). Im wyższe stężenie azotynów tym wyższa jest szybkość procesu.



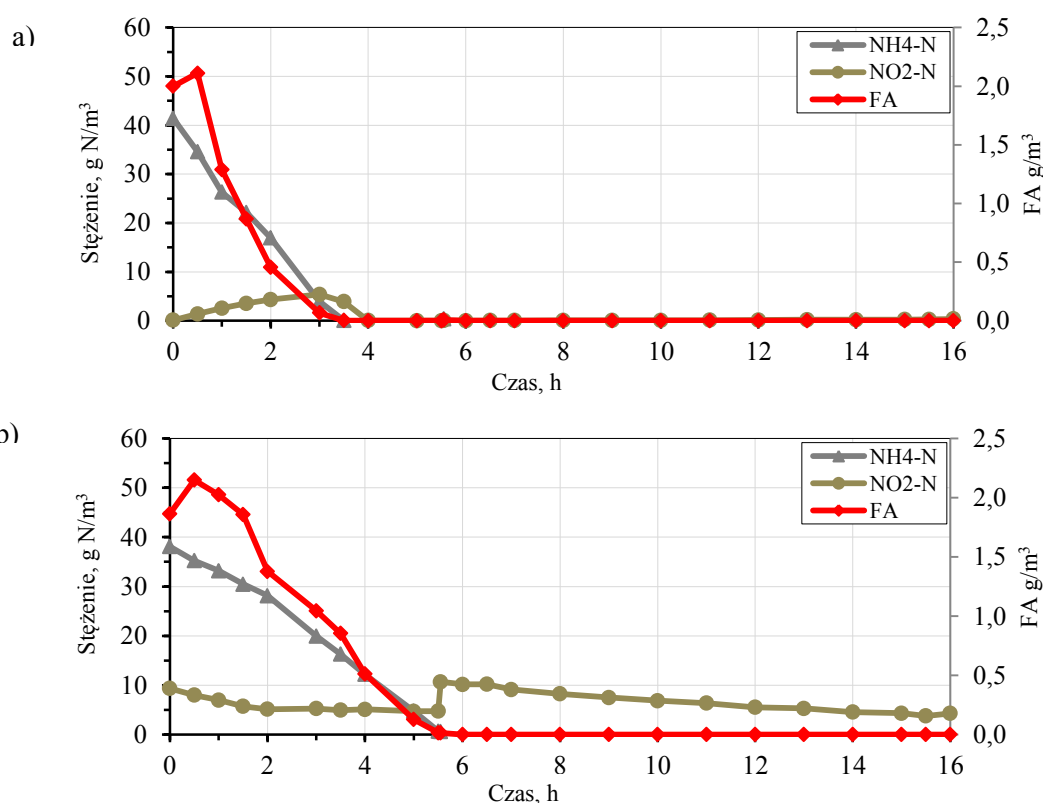
Rys. 4.21. Przykładowe wyniki pomiarów denitryfikacji NUR w trakcie badań wpływu azotynów na proces nitryfikacji, denitryfikacji: a) odcieki pochodzące z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni bez dodatku NaNO<sub>2</sub> b) odcieki pochodzące z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni z dodatkiem NaNO<sub>2</sub> c) odcieki pochodzące z oczyszczalni Wschód w Gdańsku bez dodatku NaNO<sub>2</sub> d) odcieki pochodzące z oczyszczalni Wschód w Gdańsku z dodatkiem NaNO<sub>2</sub>





Rys. 4.22. Przykładowe wyniki pomiarów szybkości nitryfikacji AUR i NPR w trakcie badań wpływu azotynów na proces nitryfikacji, denitryfikacji a) odcieki pochodzące z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  b) odcieki pochodzące z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$  c) odcieki pochodzące z oczyszczalni Wschód w Gdańsku bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  d) odcieki pochodzące z oczyszczalni Wschód w Gdańsku z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$

W reaktorach bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  w trakcie fazy nitryfikacji obserwowano  $\text{NO}_2\text{-N}$ . Natomiast w reaktorze, do którego dodawano azotyny ich wartość utrzymywała się na stabilnym poziomie bądź nieznacznie spadała (rysunek 4.21, 4.22). Utlenianie  $\text{NO}_2\text{-N}$  w reaktorze z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$  w fazie nitryfikacji rozpoczynało się w momencie gdy stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  było niskie (poniżej  $10 \text{ g N/m}^3$ ). Rysunek 4.23 przedstawia zmienność stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  i FA w reaktorze bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  oraz w reaktorze z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$ . Według [Anthonisena i wsp \(1976\)](#) inhibicja drugiej fazy nitryfikacji rozpoczyna się gdy stężenie wolnego amoniaku (FA) jest wyższe niż  $0,1\text{-}1 \text{ g N/m}^3$ . W reaktorze bez dodatku  $\text{NaNO}_2$ , akumulacja  $\text{NO}_2\text{-N}$  rozpoczęła się gdy stężenie FA było bliskie  $2 \text{ g/m}^3$ . W badaniach z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$  nie obserwowano akumulacji azotynów, po dodaniu  $\text{NaNO}_2$  stężenie  $\text{NO}_2\text{-N}$  utrzymywało się na stałym poziomie, jednak gdy stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  było niskie,  $\text{NO}_2\text{-N}$  spadało do 0. W badaniach policzono stężenia FNA, jednak stężenie  $\text{NO}_2\text{-N}$  było na tyle niskie, że nie FNA było bliskie 0.

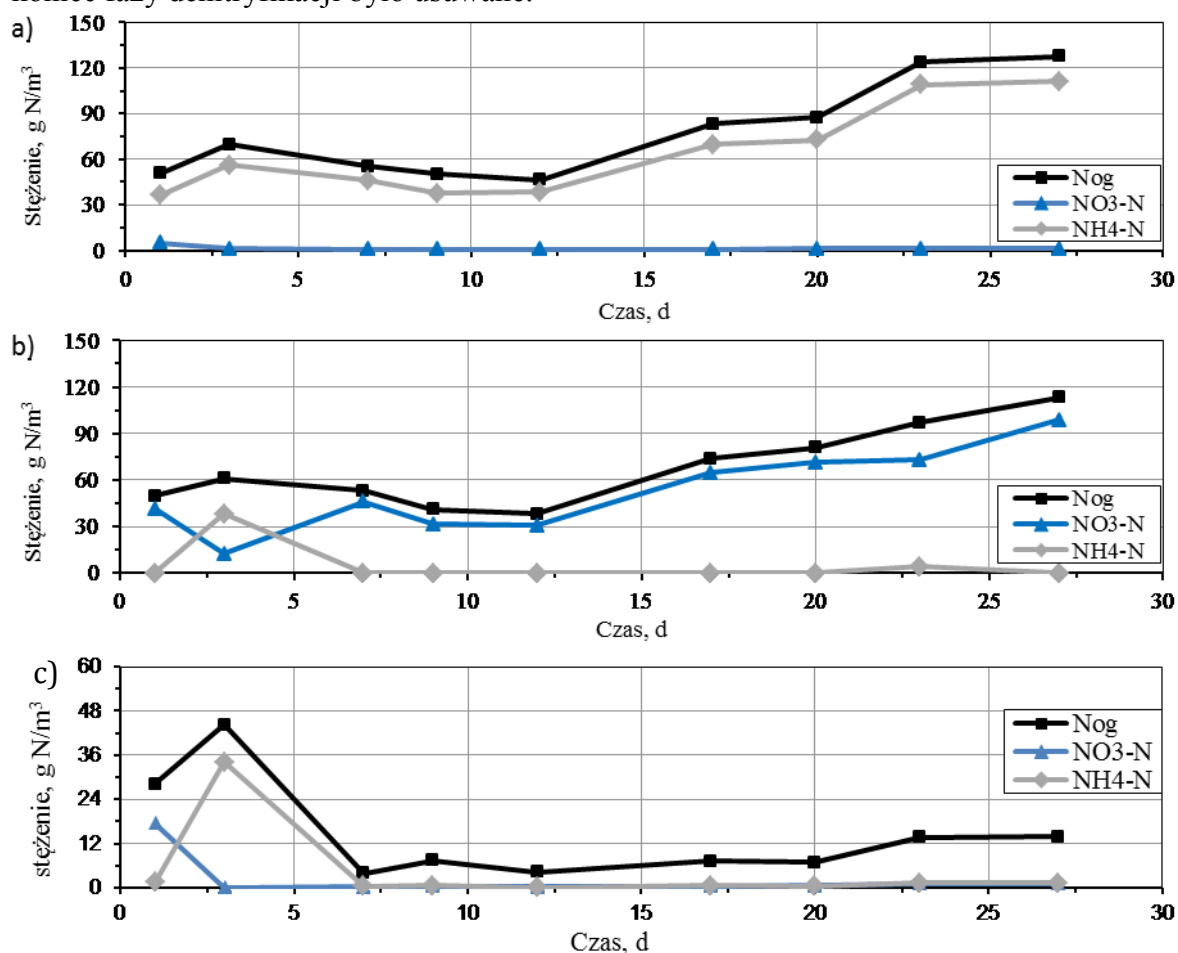


Rys. 4.23. Przykładowe wyniki stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  oraz FA w trakcie badań wpływu azotynów na proces nitryfikacji–denitryfikacji a) reaktor bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  b) reaktor z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$

## 4.4.2. Adaptacja osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w skali laboratoryjnej

### 4.4.2.1. Badania adaptacji osadu do odcieków i etanolu

Badania w reaktorze laboratoryjnym SBR ( $V=4 \text{ dm}^3$ ) pracującym w trybie ręcznym. Metodyka badań znajduje się w punkcie 3.4.1. Przeprowadzono cztery serie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu jako zewnętrznego źródła węgla. Wstępnie wykonano dwie serie badań próbnych, których celem było ustalenie dawki odcieków, wieku osadu, długości faz nityfikacji-denitryfikacji oraz wyznaczenia najkorzystniejszego stężenia rozpuszczonego tlenu w fazie nityfikacji. Wyniki uzyskane w pierwszych dwóch seriach zostały umieszczone w załączniku. W trzeciej serii badań trwającej 26 dób, adaptacja została przeprowadzona stopniowo poprzez zwiększanie dawki odcieków. W pierwszych dniach testu dodatek odcieków stanowił 5% objętości reaktora i był sukcesywnie zwiększany do 15% w ostatnich dniach testu. Na rysunku 4.24 przedstawiono zmienność stężeń poszczególnych form azotu na początku i na końcu fazy nityfikacji oraz na końcu fazy denitryfikacji. Pomimo zwiększanej dawki odcieków całe stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  na koniec fazy nityfikacji oraz stężenie  $\text{NO}_3\text{-N}$  na koniec fazy denitryfikacji było usuwane.



Rys. 4.24. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas adaptacji osadu do odcieków i etanolu w laboratoryjnym reaktorze SBR ( $V=4 \text{ dm}^3$ ), w trakcie trzeciej serii pomiarowej (a), początek fazy nityfikacji (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denitryfikacji

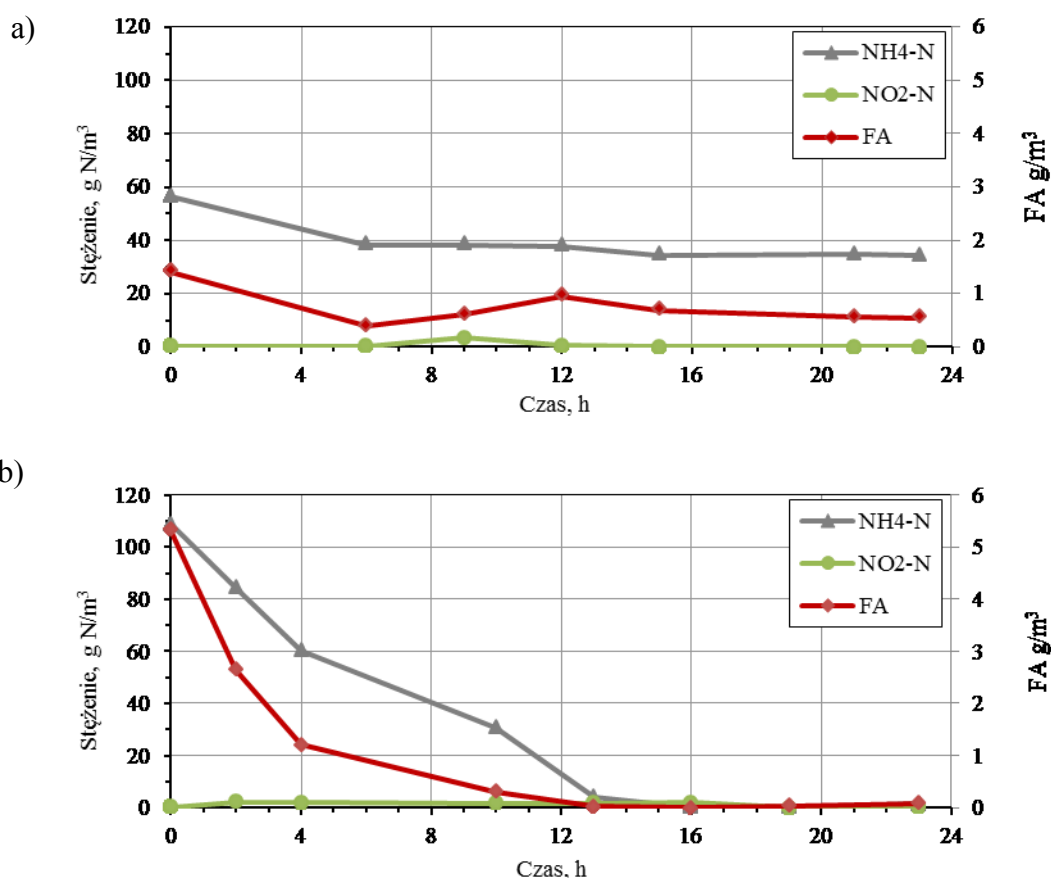
Tabela 4.2 przedstawia parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie trzeciej serii pomiarowej. Pomimo zwiększanej stopniowo dawki odcieków efektywność usuwania azotu kształtowała się na wysokim poziomie. Efektywność usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  w fazie nitryfikacji przekraczała 99% przez cały okres trwania testu. Wyjątek stanowiła trzecia doba badań, w której efektywność wyniosła 32%. Powodem tej sytuacji była awaria sondy do pomiaru tlenu rozpuszczonego. Natomiast efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  w trakcie fazy denitryfikacji wyniosła ponad 98%, wyjątek stanowiła pierwsza doba, w której ta efektywność wyniosła 57,4%, ponieważ dodano zbyt małą dawkę zewnętrznego źródła węgla. Efektywność usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  podczas badań kształtowała się na poziomie powyżej 89%. Jedynie w czasie 1 i 3 doby testu była niższa i wynosiła odpowiednio 44,5% (zbyt mała dawka zewnętrznego źródła węgla) i 36,7% (awaria sondy tlenowej). Zauważalny jest nieznaczny spadek efektywności usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  w końcowych dniach badań spowodowany zwiększoną ilością odcieków, a co za tym idzie zwiększoną ilością  $\text{NH}_4\text{-N}$  w reaktorze.

Tabela 4.2. Parametry pracy reaktora laboratoryjnego SBR i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i etanolu w trakcie trzeciej serii pomiarowej laboratoryjnej

Parametr	Jednostka	Data wykonywanych badań							
		14.09	16.09	20.09	23.09	28.09	1.10	4.10	8.10
<b>Dzień badań</b>	<b>d</b>	1	3	7	10	15	18	21	26
<b>Temperatura</b>	<b>°C</b>	25	25	25	25	25	25	25	25
<b>Dodatek odcieków</b>	<b>%</b>	5	5	5	10	10	15	15	15
<b>Zawiesina ogólna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	3,1	4,1	3,0	2,8	2,8	3,0	3,0	3,0
<b>Zawiesina organiczna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	2,5	3,4	2,2	2,2	2,4	2,0	2,0	2,0
<b>Stężenie tlenu rozpuszczonego</b>	<b>g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></b>	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>Azot amonowy NH<sub>4</sub>-N</b>									
<b>cały test</b>									
• początek nitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	36,2	56,2	45,9	-	69,9	72,5	109	111
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	1,44	34,2	0,42	-	0,6	0,37	1,32	1,25
• efektywność usuwania	<b>%</b>	96	39,1	99,1	-	99,1	99,5	98,8	98,9
<b>Azot amonowy NH<sub>4</sub>-N</b>									
<b>faza nitryfikacji</b>									
• początek nitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	36,2	56,2	45,9	38,3	69,9	72,5	109	111
• koniec nitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	0,03	38,2	0,04	0,03	0,28	0,03	4,09	0,15
• efektywność usuwania	<b>%</b>	99,9	32	99,9	99,9	99,6	99,96	99,2	99,9
<b>Azot azotanowy NO<sub>3</sub>-N</b>									
<b>faza denitryfikacji</b>									
• początek denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	41,34	12,4	46,2	30,6	64,6	71,4	73,1	98,7
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	17,6	0,15	0,29	0,35	0,52	0,68	1,13	1,19
• efektywność usuwania	<b>%</b>	57,4	98,8	99,4	98,9	99,2	99	98,5	98,8
<b>Azot ogólny N<sub>og</sub></b>									
<b>cały test</b>									
• początek nitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	50,74	69,86	55,19	46,48	83,36	87,56	132,8	127,5
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	28,16	44,23	3,88	4,25	7,2	6,91	13,64	13,79
• efektywność usuwania	<b>%</b>	44,5	36,7	93	90,9	91,4	92,1	89,7	89,2

Rysunek 4.25 przedstawia stężenia wolnego amoniaku w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w pierwszej i 21 dobie testu. Na początku badań obliczone według wzoru

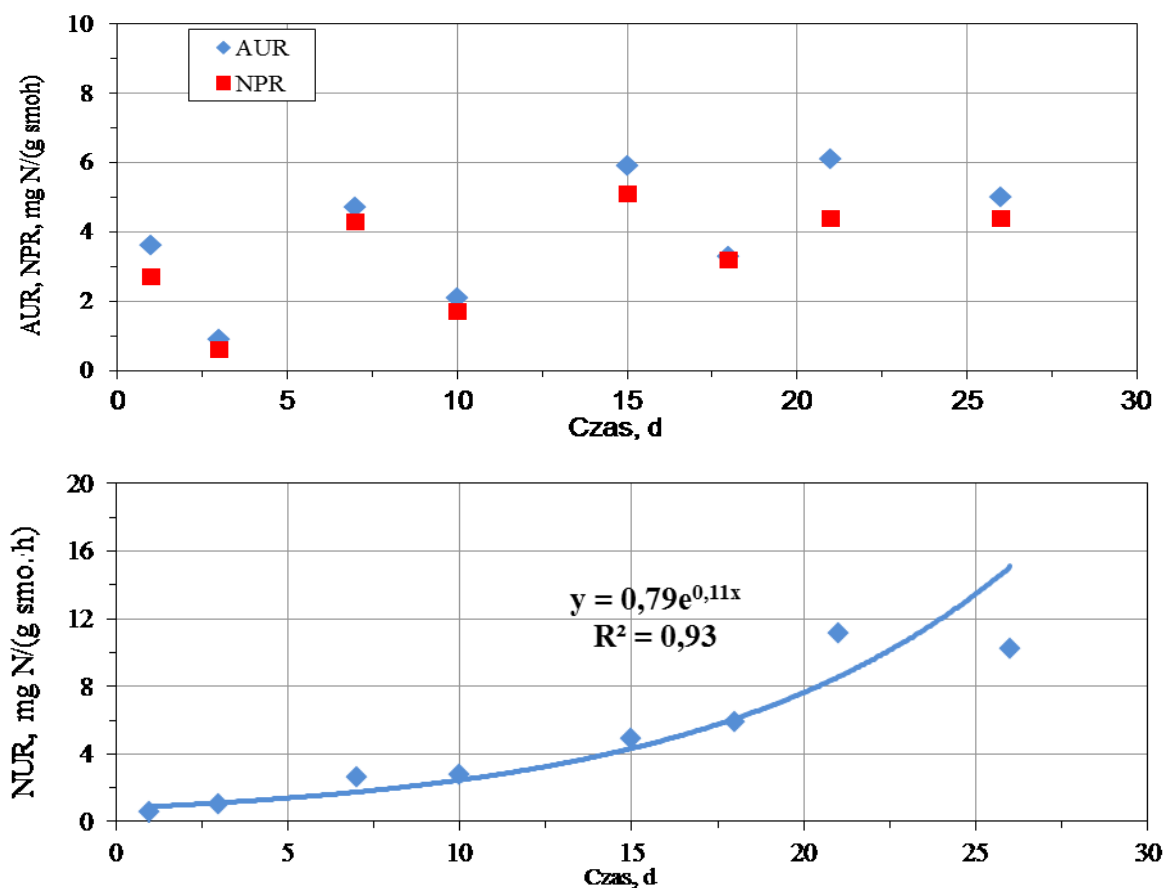
2.19 stężenie wolnego amoniaku (FA) było niskie (poniżej  $1,5 \text{ g/m}^3$ ) z uwagi na niskie stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  w reaktorze. W pierwszych dobie testu początkowe stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  wyniosło  $36,2 \text{ g N/m}^3$ . W 21 dobie testu, kiedy dodatek odcieków wynosił 15%, stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  wyniosło  $109 \text{ g N/m}^3$  wówczas obliczone stężenie FA na początku fazy nityfikacji wyniosło  $5,34 \text{ g N/m}^3$ , co stanowiło 5% stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$  w reaktorach. Nieznaczna akumulacja azotynów (do  $2 \text{ g NO}_2\text{-N/m}^3$ ) w tym dniu badań rozpoczęła się, gdy stężenie FA przekraczało  $2,65 \text{ g N/m}^3$ . Obliczone stężenia wolnego kwasu azotawego (FNA) podczas badań były bardzo niskie (około  $0 \text{ g N/m}^3$ ) z uwagi na niskie stężenie  $\text{NO}_2\text{-N}$ .



Rys. 4.25. Zmienność stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$  i FA w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w trakcie trzeciej serii pomiarowej, (a) 3 doba testu, (b) 16 doba testu

Przebieg zmian szybkości nityfikacji i denityfikacji w trzeciej serii badań laboratoryjnych adaptacji zostały przedstawione na rysunku 4.26. Szybkość nityfikacji AUR wahała się w przedziale  $0,9\text{-}6,1 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ , natomiast szybkość NPR wahała się w przedziale  $0,6\text{-}5,1 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ . Natomiast szybkość procesu denityfikacji NUR systematycznie wzrastała zgodnie z następującym równaniem:

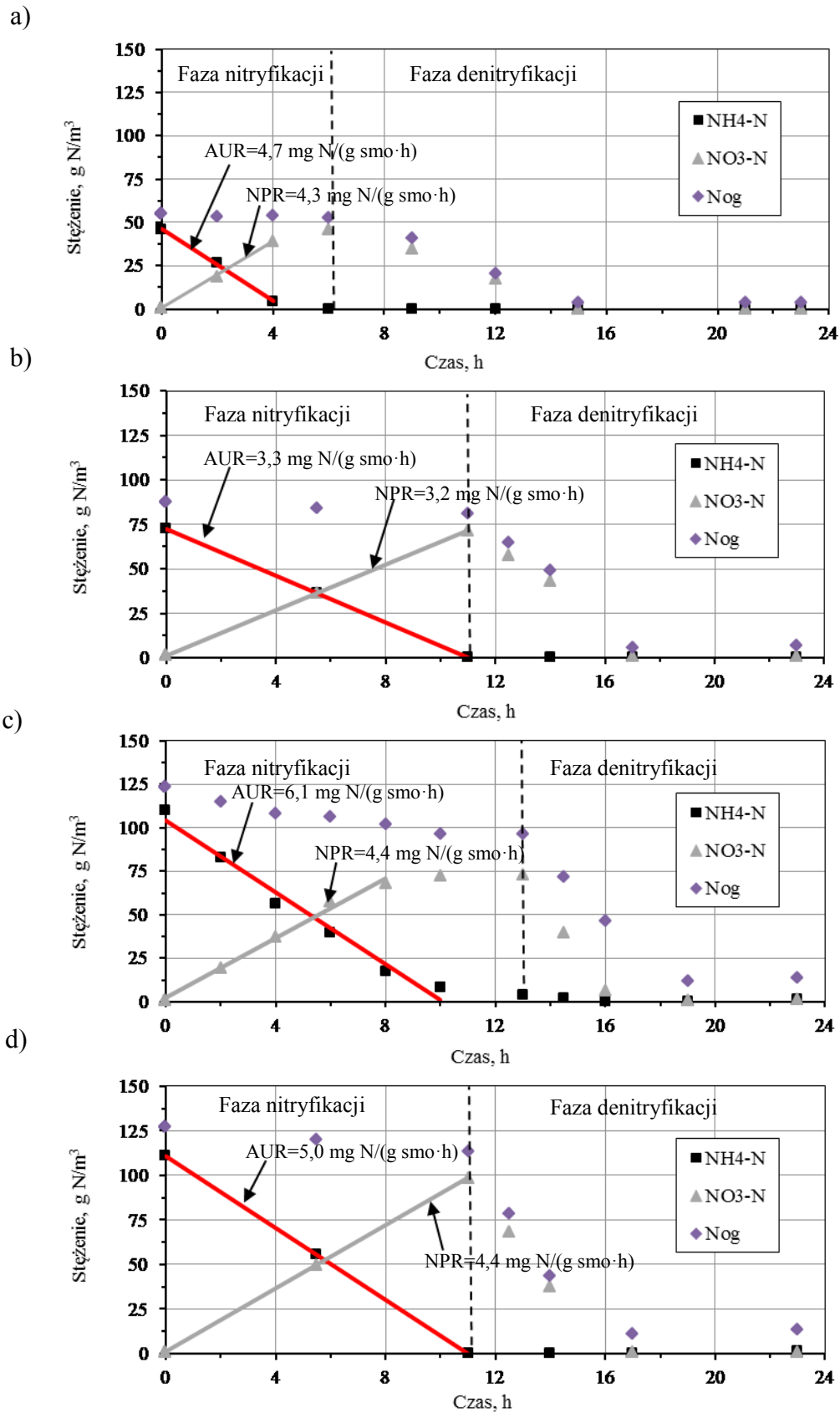
$$y=0,79e^{0,11x} \quad (R^2=0,93) \quad (4.1)$$



Rys. 4.26. Zmienność szybkości nityfikacji i denityfikacji w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup> w trakcie trzeciej serii pomiarowej, (a) szybkości nityfikacji (AUR i NPR), (b) szybkość denityfikacji (NUR)

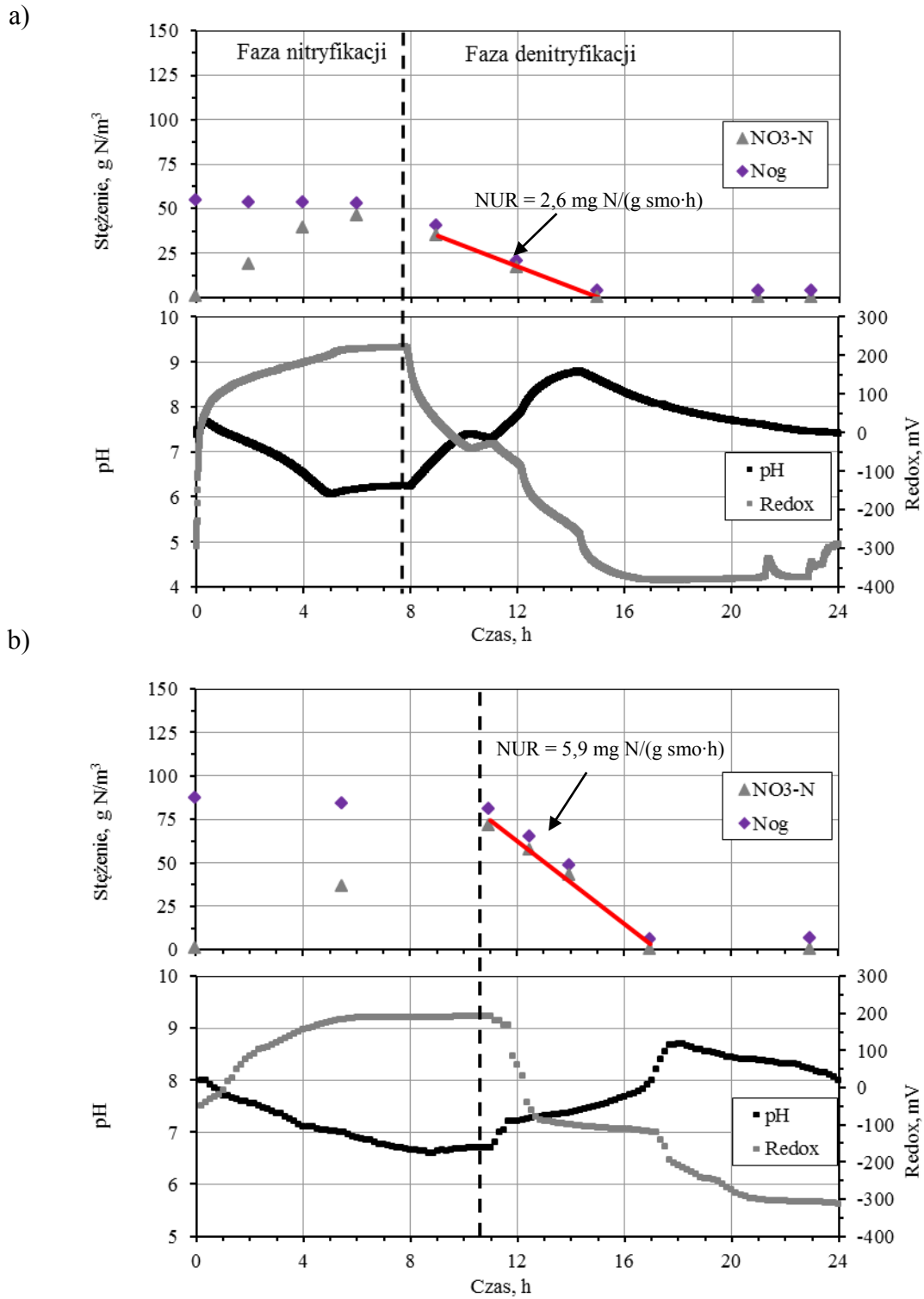
Rysunek 4.27 przedstawia wybrane wyniki AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu (w 7,18,21 i 26 dobie). Przedstawione wykresy zostały wybrane w taki sposób aby zobrazować cały przebieg testu (początek, środek, koniec). Mierzona szybkość AUR w pierwszej dobie trwania testu wynosiła 3,6 mg N/(g smo·h). W trzeciej dobie z powodu wspomnianych kłopotów z sondą tlenową spadła do wartości 0,9 mg N/(g smo·h). Maksymalny AUR zaobserwowano w 21 dobie i wyniósł 6,1 mg N/(g smo·h). W pozostałych dobach testu szybkość ta wahała się w przedziale 3,3-5,9 mg N/(g smo·h). Mierzona szybkość NPR, w pierwszej dobie trwania testu wynosiła 2,7 mg N/(g smo·h). W trzeciej z powodu kłopotów z sondą tlenową spadła do wartości 0,6 mg N/(g smo·h). Maksymalną NPR uzyskano w 15 dobie i wyniosła ona 5,1 mg N/(g smo·h). W pozostałych dobach testu szybkość ta wahała się w przedziale od 3,2 do 4,4 mg N/(g smo·h).

Rysunki 4.28 i 4.29 przedstawiają przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR wraz ze zmiennością odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu (w 7,18,21 i 26 dobie). Prezentowane wyniki zostały tak wybrane aby zobrazować wzrost szybkości denitryfikacji. Mierzona szybkość NUR wzrastała sukcesywnie od wartości 0,6 mg N/(g smo·h) w pierwszej dobie testu do wartości 11,1 mg N/(g smo·h) w 21 dobie testu. W końcowym okresie testu szybkość ustabilizowała się i wyniosła 10,20 mg N/(g smo·h) w 26 dobie. Odczyn pH i potencjał redox w całym okresie badań wahał się w podobnym przedziale w zależności od prowadzonego procesu. Na początku fazy nitryfikacji odczyn pH wahał się w granicach 7,5-8,0 i w trakcie tej fazy spadał nawet do wartości 6. Jeżeli odczyn pH spadał poniżej tej wartości prowadzono korektę pH dodając NaOH (poza 21 dobą). Na początku fazy denitryfikacji, odczyn pH wynosił 6 i w trakcie jej wzrastał do 9. Szybkość wzrostu pH zależna była od szybkości denitryfikacji. Maksymalny odczyn pH był osiągnięty gdy stężenie azotanów wynosiło 0. Następnie odczyn pH nieznacznie malał do wartości 7,5-8,0 co związane było z uwalnianiem fosforanów w skutek wytworzonych warunków beztlenowych. Potencjał redox na początku fazy nitryfikacji wynosił około 50 mV i w trakcie trwania tej fazy jego wartość wzrastała do około 200-250 mV. Natomiast w fazie denitryfikacji spadek potencjału redox uzależniony był od stężenia NO<sub>3</sub>-N w reaktorze. Podczas redukcji NO<sub>3</sub>-N wartość redox spadała do wartości -150 mV jednak gdy w reaktorze wytworzyły się warunki beztlenowe jego wartość spadała do -400 mV. W trakcie pracy układu potencjał redox wahał się w przedziale +425 mV do -427 mV. Po skończonej denitryfikacji potencjał redox stabilizował się na bardzo niskim poziomie (do -300 do -400 mV).

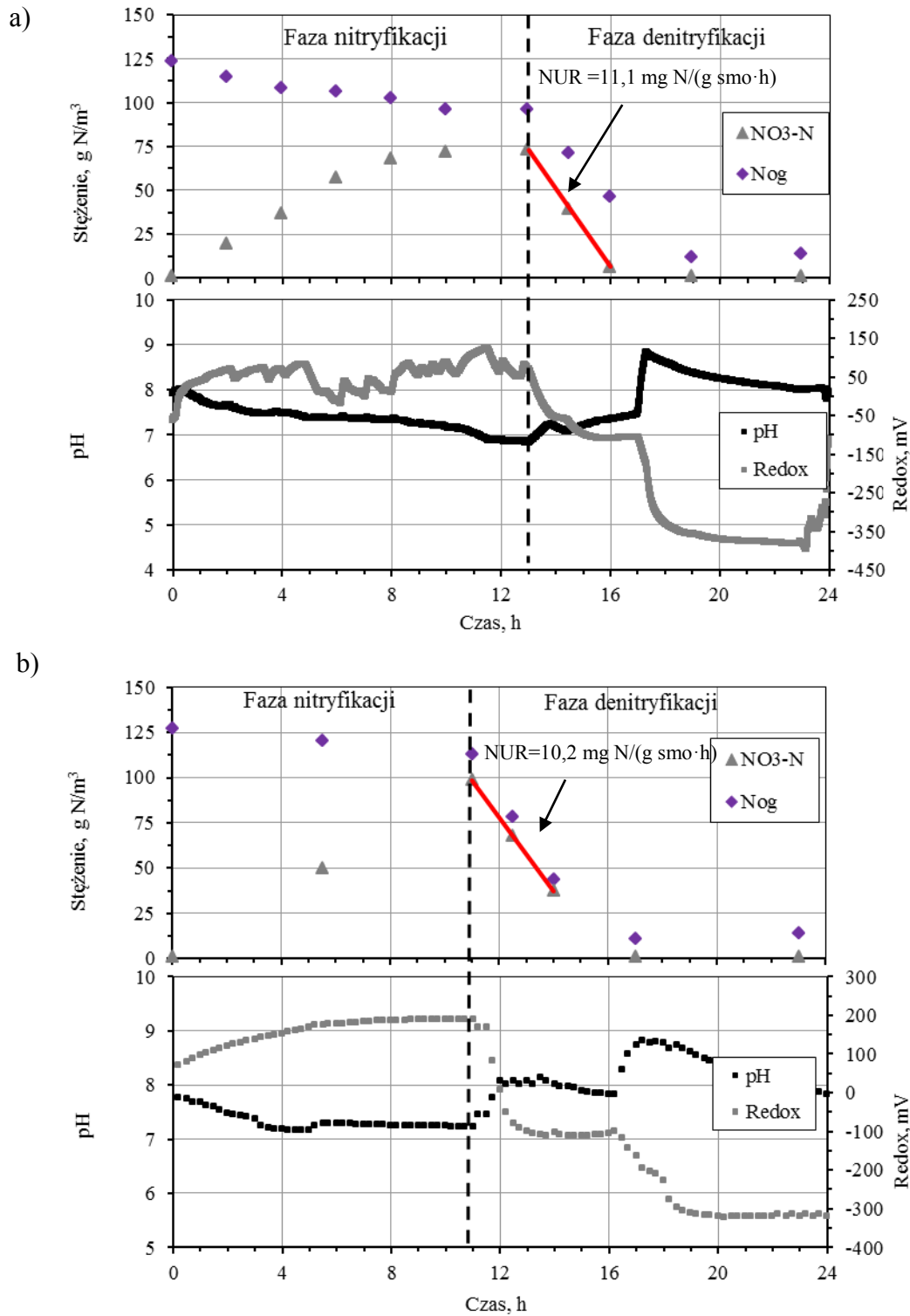


Rys. 4.27. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości nitryfikacji AUR, NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w trzeciej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> (a) 7 doba, (b) 18 doba, (c) 21 doba, (d) 26 doba



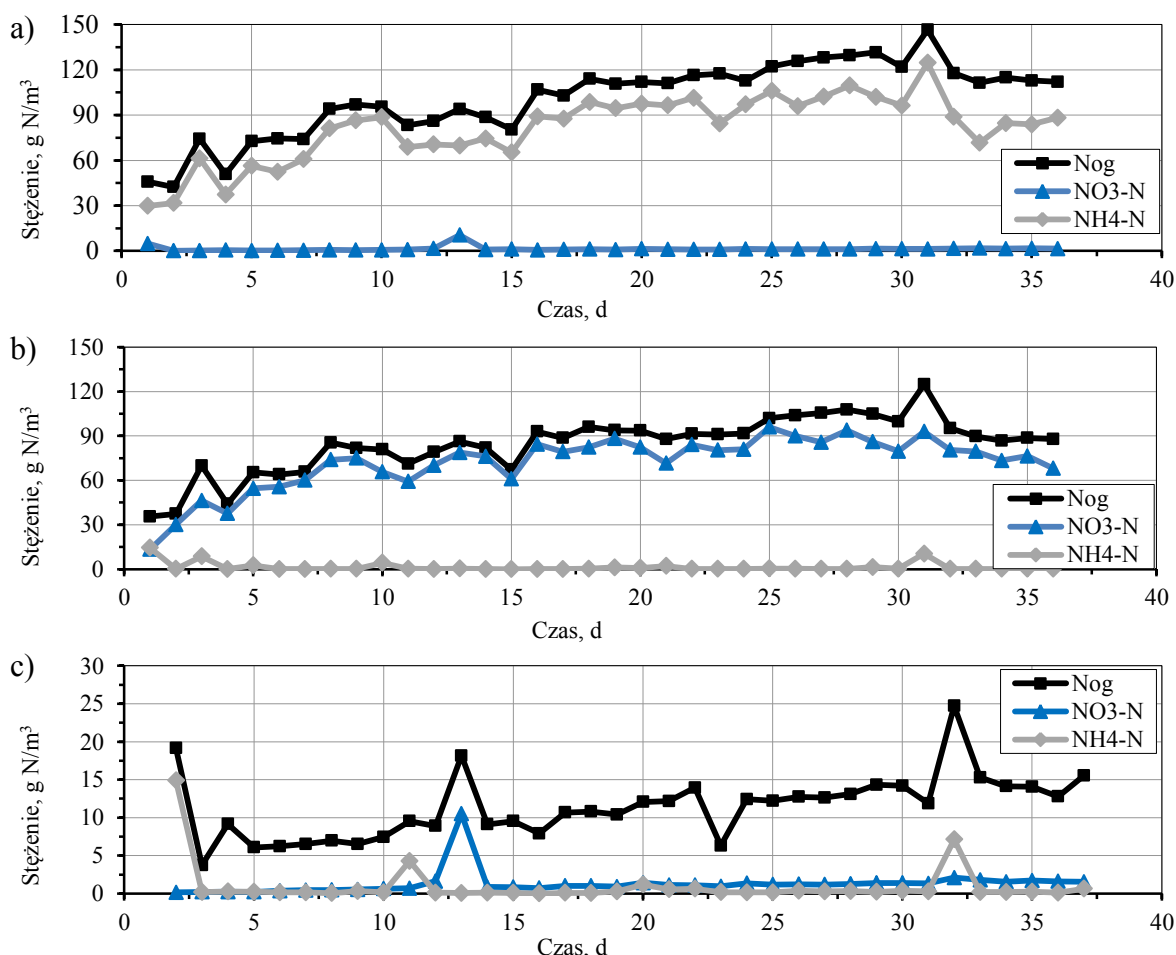


Rys. 4.28. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu trakcie badań w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności  $4 \text{ dm}^3$ , w trzeciej serii pomiarowej, temperatura  $25^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo/m}^3$  (a) 7 doba, (b) 18 doba



Rys. 4.29. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denityfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu trakcie badań w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w trzeciej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> (a) 21 doba, (b) 26 doba

Rysunek 4.30 przedstawia zmienność stężeń różnych form azotu na początku i na końcu fazy nityfikacji oraz na końcu fazy denityfikacji w trakcie czwartej serii adaptacji osadu do odcieków i etanolu. Podobnie jak w poprzedniej serii adaptacja, została przeprowadzona stopniowo. Dodatek odcieków był sukcesywnie zwiększany z 5% w pierwszej dobie testu do 15% w ostatnich dobach badań. Po mimo zwiększanej dawki odcieków na koniec fazy denityfikacji w reaktorze stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$  i  $\text{NO}_3\text{-N}$  były niskie (około  $1 \text{ g N/m}^3$ ). Stężenie  $\text{N}_{\text{og}}$  na koniec fazy denityfikacji zwiększało się w czasie trwania testu od  $6,07 \text{ g N/m}^3$  w 4 dobie badań do  $15,54 \text{ g N/m}^3$  w 26 dobie badań. Było to spowodowane większą dawką odcieków i zwiększającym się stężeniem azotu organicznego ( $\text{N}_{\text{org}}$ ). Również w pierwszej dobie badań stężenie  $\text{N}_{\text{og}}$  na koniec fazy denityfikacji było wyższe, spowodowane złym napowietrzaniem w fazie nityfikacji, związanym z awarią sondy tlenowej.



Rys. 4.30. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas adaptacji osadu do odcieków i etanolu w reaktorze laboratoryjnym o pojemności  $4 \text{ dm}^3$ , w trakcie czwartej serii pomiarowej (a) początek fazy nityfikacji (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denityfikacji

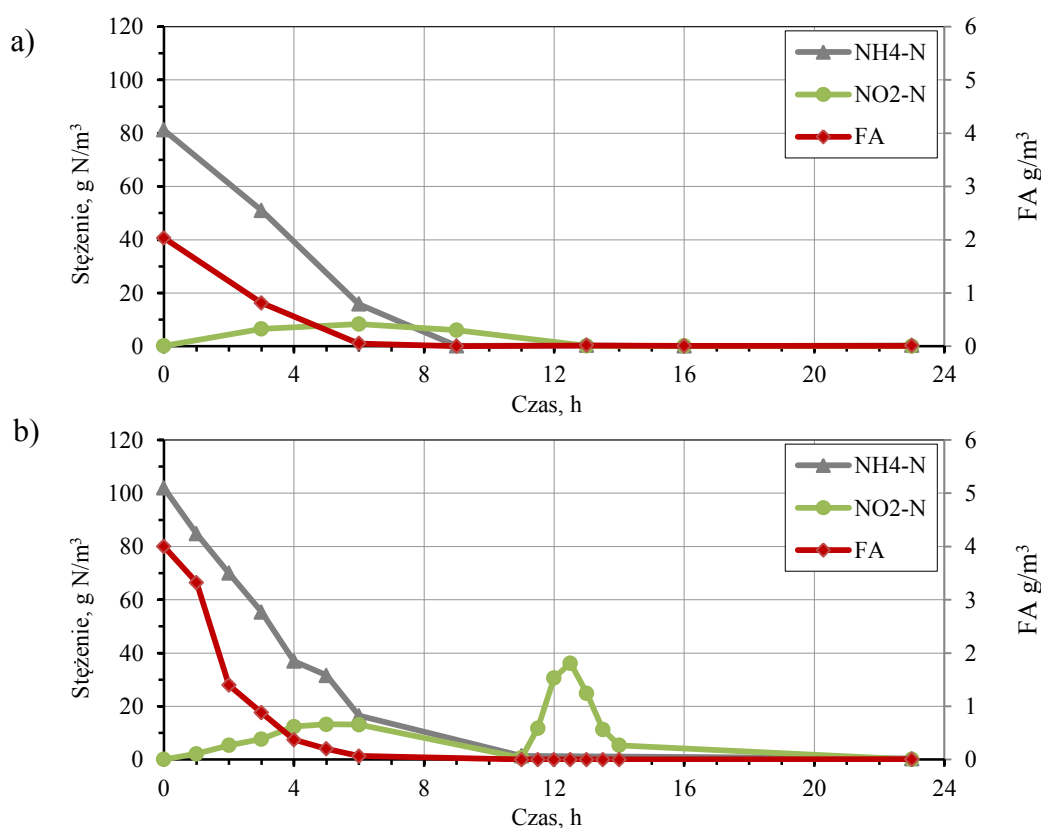
Parametry pracy reaktora i efektywność usuwania azotu w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w serii 4 skali laboratoryjnej przedstawia Tabela 4.3. Efektywność usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  w fazie nityfikacji kształtowała się na poziomie powyżej 98% przez cały okres trwania testu. Wyjątek stanowiła pierwsza doba badań w której efektywność wyniosła 51,7% z powodu źle działającej sondy do pomiaru rozpuszczonego tlenu. Natomiast efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  w trakcie fazy denityfikacji wyniosła ponad 97%. Efektywność usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  podczas badań kształtowała się na poziomie powyżej 86%. Jedynie w pierwszej dobie była niższa i wynosiła 58,3% z powodu awarii sondy tlenowej w fazie nityfikacji. Zauważalny jest niewielki spadek efektywności usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  w ostatnim tygodniu badań, spowodowany większą dawką odcieków i gromadzeniem się  $\text{N}_{\text{org}}$ .

Tabela 4.3. Parametry pracy reaktora i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i etanolu w trakcie czwartej serii pomiarowej laboratoryjnej

Parametr	Jednostka	Data wykonywanych badań						
		22.02	25.02	1.03	8.03	15.03	22.03	29.03
<b>Doba badań</b>	<b>D</b>	1	4	8	15	22	29	36
<b>Temperatura</b>	<b>°C</b>	25	25	25	25	25	25	25
<b>Dodatek odcieków</b>	<b>%</b>	5	10	10	10	15	15	15
<b>Zawiesina ogólna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	2,9	2,9	2,9	2,7	2,7	3,4	2,8
<b>Zawiesina organiczna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	2,1	2,2	2,1	2,0	2,2	2,7	2,2
<b>Stężenie tlenu rozpuszczonego</b>	<b>g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></b>	2	2	2	2	2	2	2
<b>Azot amonowy NH<sub>4</sub>-N</b>								
<b>cały test</b>								
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	29,8	37,4	81,2	-	-	102	88,3
• koniec denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	14,9	0,23	0,33	-	-	0,38	0,64
• efektywność usuwania	<b>%</b>	50	99,4	99,6	-	-	99,62	99,3
<b>Azot amonowy NH<sub>4</sub>-N</b>								
<b>faza nityfikacji</b>								
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	29,8	37,4	81,2	65,2	101,4	102	88,3
• koniec nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	14,4	0,06	0,15	0,01	0,17	1,39	0,15
• efektywność usuwania	<b>%</b>	51,7	99,8	99,8	100	99,8	98,6	99,8
<b>Azot azotanowy NO<sub>3</sub>-N</b>								
<b>faza denityfikacji</b>								
• początek denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	13,5	37,6	73,9	61,00	84,1	86	68,1
• koniec denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	0,16	0,22	0,54	0,73	0,96	1,4	1,55
• efektywność usuwania	<b>%</b>	98,8	99,4	99,3	98,8	98,9	98,4	97,7
<b>Azot ogólny N<sub>og</sub></b>								
<b>cały test</b>								
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	45,86	50,88	94,08	80,43	116,3	131,50	112
• koniec denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	19,14	6,07	6,53	7,32	6,31	14,19	15,54
• efektywność usuwania	<b>%</b>	58,3	88,1	93,1	90,9	94,6	89,2	86,1

Rysunek 4.31 przedstawia zmienność stężenia FA i  $\text{NH}_4\text{-N}$  w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w serii czwartej. W pierwszych tygodniach badań w serii czwartej obliczone stężenie FA utrzymywały się poniżej 1 g N/m<sup>3</sup>. Dopiero od 8 dnia na

początku fazy nityfikacji obliczone stężenie FA wzrosły do poziomu ok. 2 g N/m<sup>3</sup>. Tego dnia obserwowano maksymalną akumulację NO<sub>2</sub>-N na poziomie 8,3 g N/m<sup>3</sup>. Ponieważ oznaczenia NH<sub>4</sub>-N i NO<sub>2</sub>-N były wykonywane co 3 h, trudno określić jednoznacznie przy jakim stężeniu FA rozpoczęła się akumulacja NO<sub>2</sub>-N. Przy stężeniu FA wynoszącym 0,81 g N/m<sup>3</sup> akumulacja azotynów wynosiła 6,5 g N/m<sup>3</sup>. Od 8-22 doby obserwowano w fazie nityfikacji akumulację NO<sub>2</sub>-N do około 8 g N/m<sup>3</sup>. Od 29 doby w związku ze zwiększającym się stężeniem NH<sub>4</sub>-N obliczono wyższe stężenia FA na poziomie 4 g N/m<sup>3</sup> co stanowiło 4% całego stężenia NH<sub>4</sub>-N. Od tego dnia akumulacja azotynów w fazie nityfikacji była również wyższa, sięgająca 13 g N/m<sup>3</sup> w 29 dobie testu oraz 18 g N/m<sup>3</sup> w 36 dobie testu. Z powodu niewielkiej akumulacji azotynów, mierzone stężenia FNA były bardzo niskie. W 29 dobie zauważono również akumulację azotynów w fazie denityfikacji sięgającą 36 g N/m<sup>3</sup>.

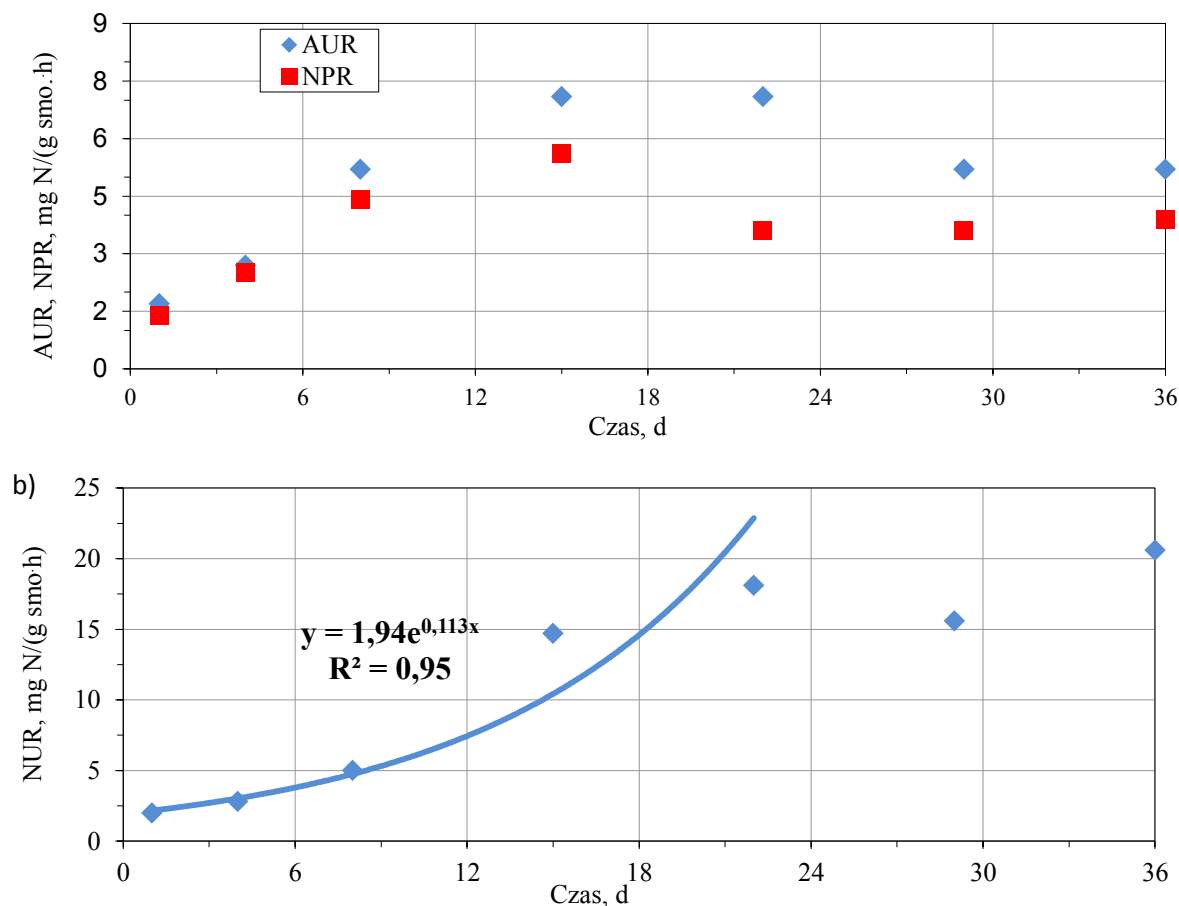


Rys. 4.31. Zmienność stężenia NH<sub>4</sub>-N i FA w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w trakcie czwartej serii pomiarowej, (a) 8 doba badań, (b) 29 doba badań

Zmienność szybkości nityfikacji i denityfikacji w czwartej serii badań laboratoryjnych przedstawione zostały na rysunku 4.32. Widać wyraźny wzrost szybkości nityfikacji AUR i NPR do 15 doby badań, następnie widać, że w kolejnych tygodniach nastąpiła stabilizacja procesów AUR i NPR. W ostatnich 2 tygodniach badań szybkość AUR i

NPR obniżyła się. Natomiast szybkość procesu NUR rosła wraz z czasem prowadzenia badań według równania:

$$y = 1,94e^{0,113x}, R^2 = 0,95 \quad (4.2)$$



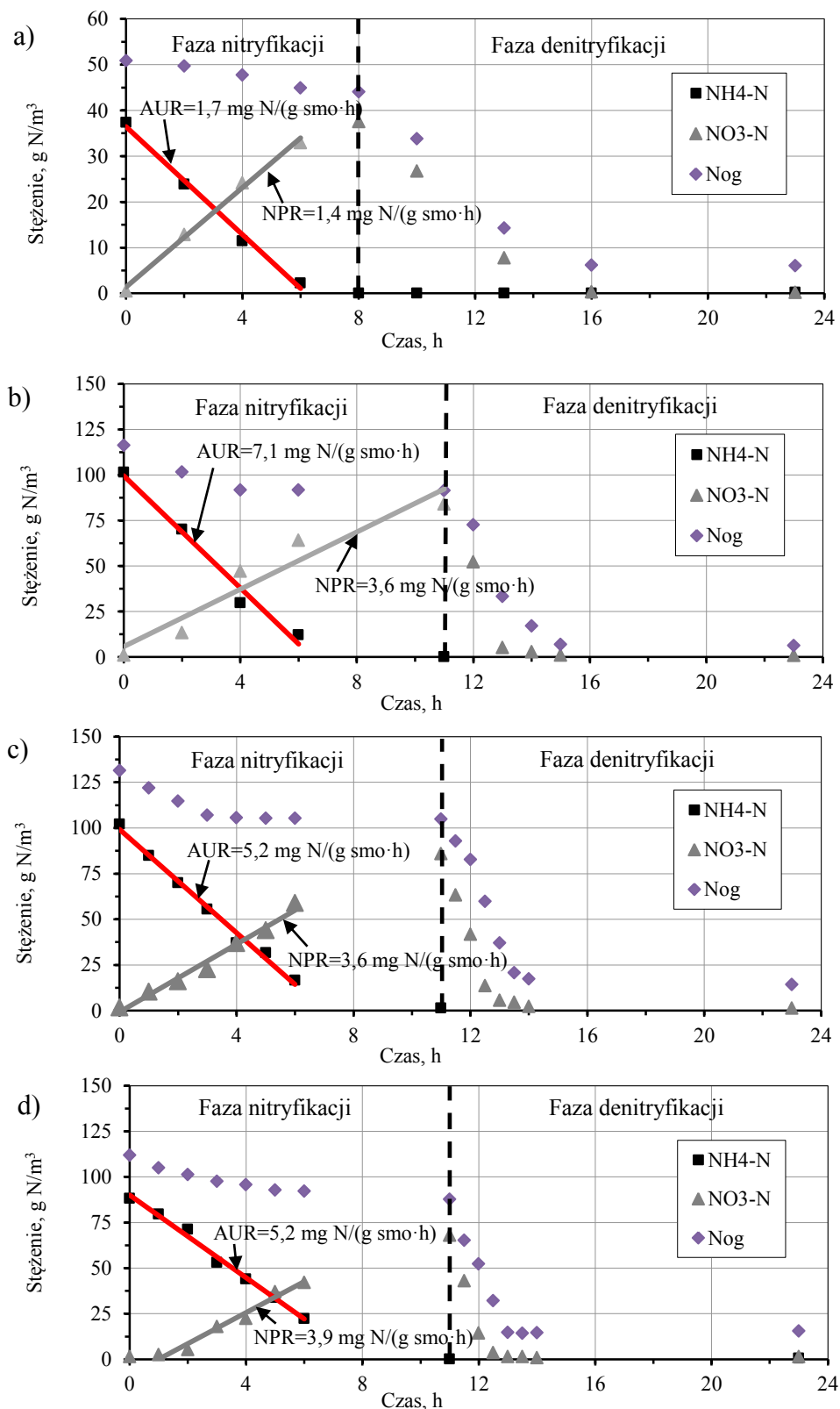
Rys. 4.32. Zmienność szybkości nityfikacji–denityfikacji w trakcie badań w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup> w czwartej serii pomiarowej, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR i NPR, (b) zmiany szybkości nityfikacji NUR

Rysunek 4.33 przedstawia wybrane wyniki pomiarów szybkości nityfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu (w 4, 22, 29 i 36 dobie) w czwartej serii badań. Wybrano wyniki najlepiej obrazujące przebieg testu (początek, środek, koniec). Szybkość AUR rosła z wartości 1,7 mg N/(g smo·h) w pierwszej dobie badań do wartości 7,1 mg N/(g smo·h) w 15 dobie badań. Od 15 do 22 doby szybkość AUR ustabilizowała się. Od 29 doby szybkość AUR spadała do wartości 5,2 mg N/(g smo·h). Szybkość NPR rosła z wartości 1,4 mg N/(g smo·h) w pierwszej dobie badań do wartości 5,6 mg N/(g smo·h) w 15 dobie. W kolejnych dobach szybkość nityfikacji mierzona ze względu na NPR spadła do wartości 3,6 mg N/(g smo·h) i utrzymywała się na tym poziomie do 29 doby. W ostatniej dobie trwania testu szybkość ta ponownie nieznacznie wzrosła do wartości

3,9 mg N/(g smo·h). Uzyskane wyniki szybkości nityfikacji ponownie wskazują, że proces również wymaga adaptacji do odcieków. Jednak wzrost szybkości nie jest tak duży jak w przypadku procesu denityfikacji.

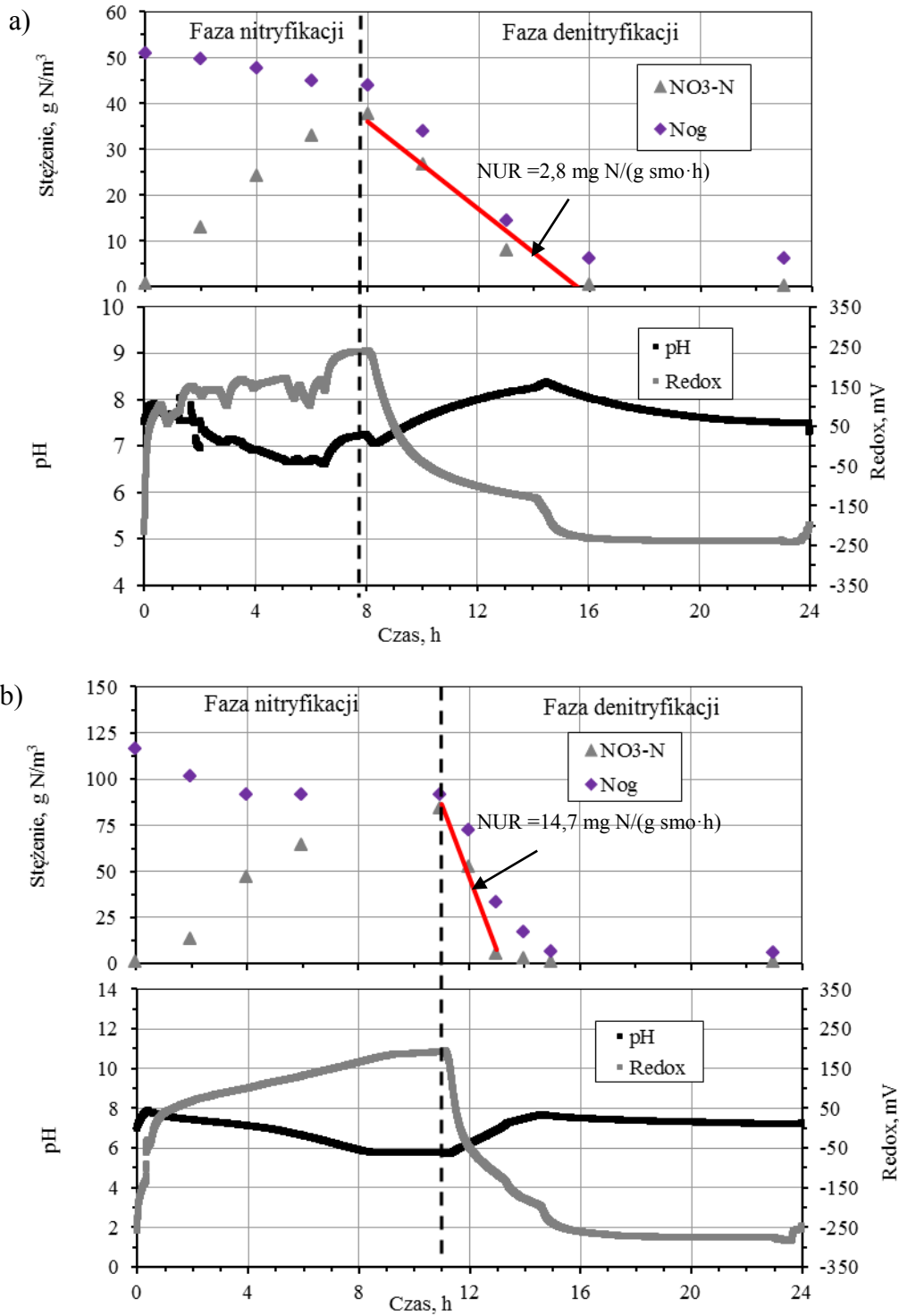
Rysunki 4.34 i 4.35 przedstawiały wybrane wyniki pomiarów NUR wraz z zmiennością odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu (w 4,22,29,36 dobie). Wybrane rysunki najbardziej obrazują wzrost szybkości NUR. Mierzona szybkość procesu denityfikacji NUR wzrastała sukcesywnie z 2,0 mg N/(g smo·h) w pierwszej dobie testu do wartości 18,1 mg N/(g smo·h) w 22 dobie testu. Od 8 doby zaobserwowano zauważalny wpływ procesu adaptacji. Tego dnia szybkość procesu NUR wyniosła 5 mg N/(g smo·h) i od tego dnia zauważono najwyższy przyrost szybkości do około 15 mg N/(g smo·h) w 15 dobie. W kolejnych dobach widać wyraźne ustabilizowanie procesu denityfikacji. Od dnia 22 do 36 NUR wahała się między od 15 do 20 mg N/(g smo·h).

Przebieg zmienności odczynu pH i potencjału redox, był zależny od prowadzonej fazy. Wartość pH na początku fazy nityfikacji wahała się w przedziale 7,5-8,0 i w trakcie jej trwania spadała do 6. Od początku fazy denityfikacji odczyn pH wzrastał nawet do 9. Wzrost pH w fazie denityfikacji zależny był od szybkości denityfikacji. Podobnie jak w serii trzeciej, gdy w reaktorach występowało niskie stężenie NO<sub>3</sub>-N w trakcie fazy denityfikacji odczyn pH ponownie spadał do wartości ok 7,5-8,0. Ponowny spadek odczynu pH mógł być związany z uwalnianiem fosforanów w skutek wytworzonych warunków beztlenowych. Potencjał redox na początku fazy nityfikacji wynosił około 50 mV i w trakcie trwania fazy jego wartość wzrastała do około 200-250 mV. Natomiast w fazie denityfikacji jego wartość spadała do wartości -150 mV. Po wytworzeniu się warunków beztlenowych w reaktorze w fazie denityfikacji jego wartość spadała do -400 mV. W trakcie 36 dób pracy układu potencjał redox wahał się w przedziale +425 do -427 mV.

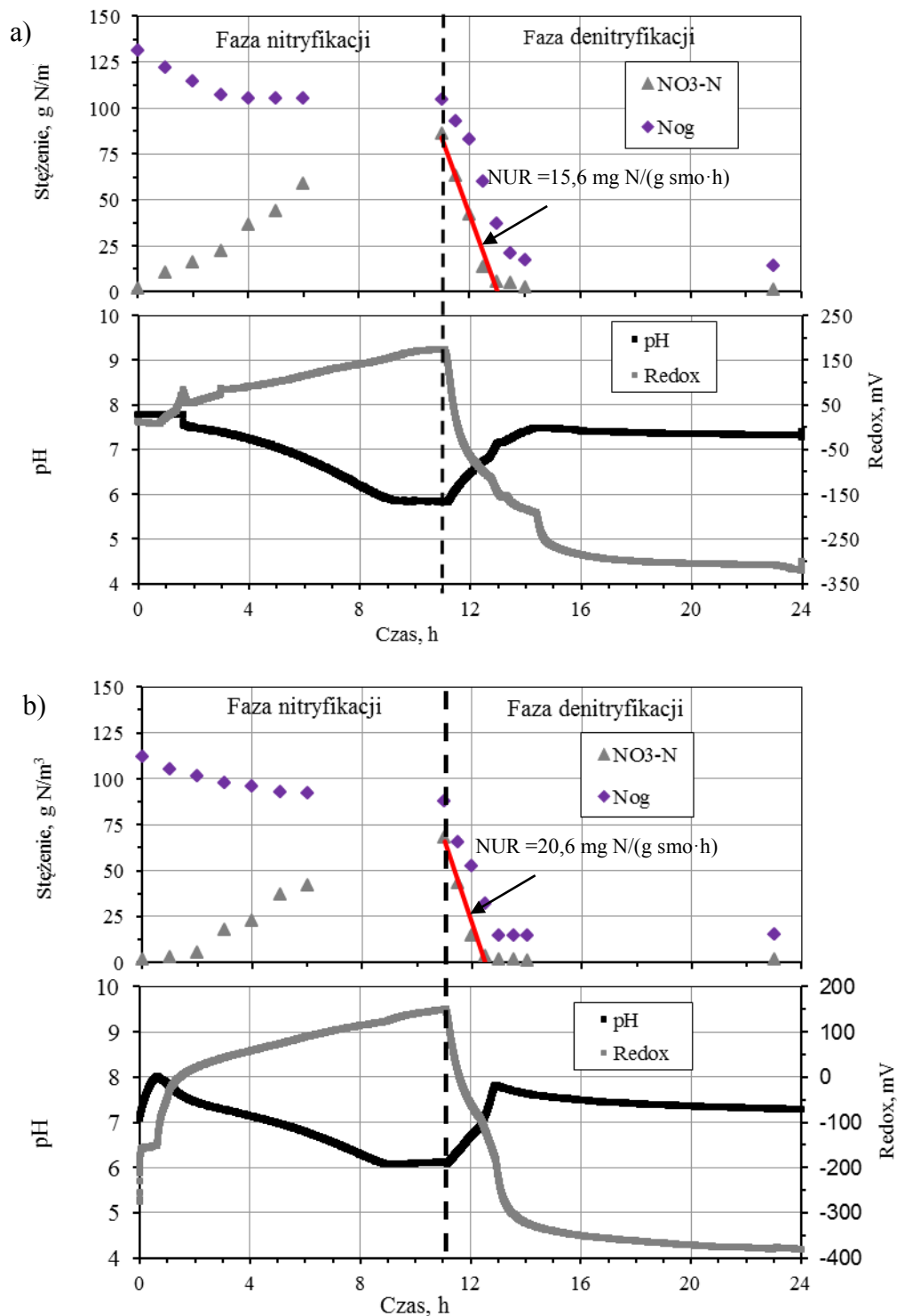


Rys. 4.33. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości nityfikacji AUR, NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności  $4 \text{ dm}^3$ , w czwartej serii pomiarowej, temperatura  $25^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo}/\text{m}^3$  (a) 4 doba, (b) 22 doba, (c) 29 doba, (d) 36 doba





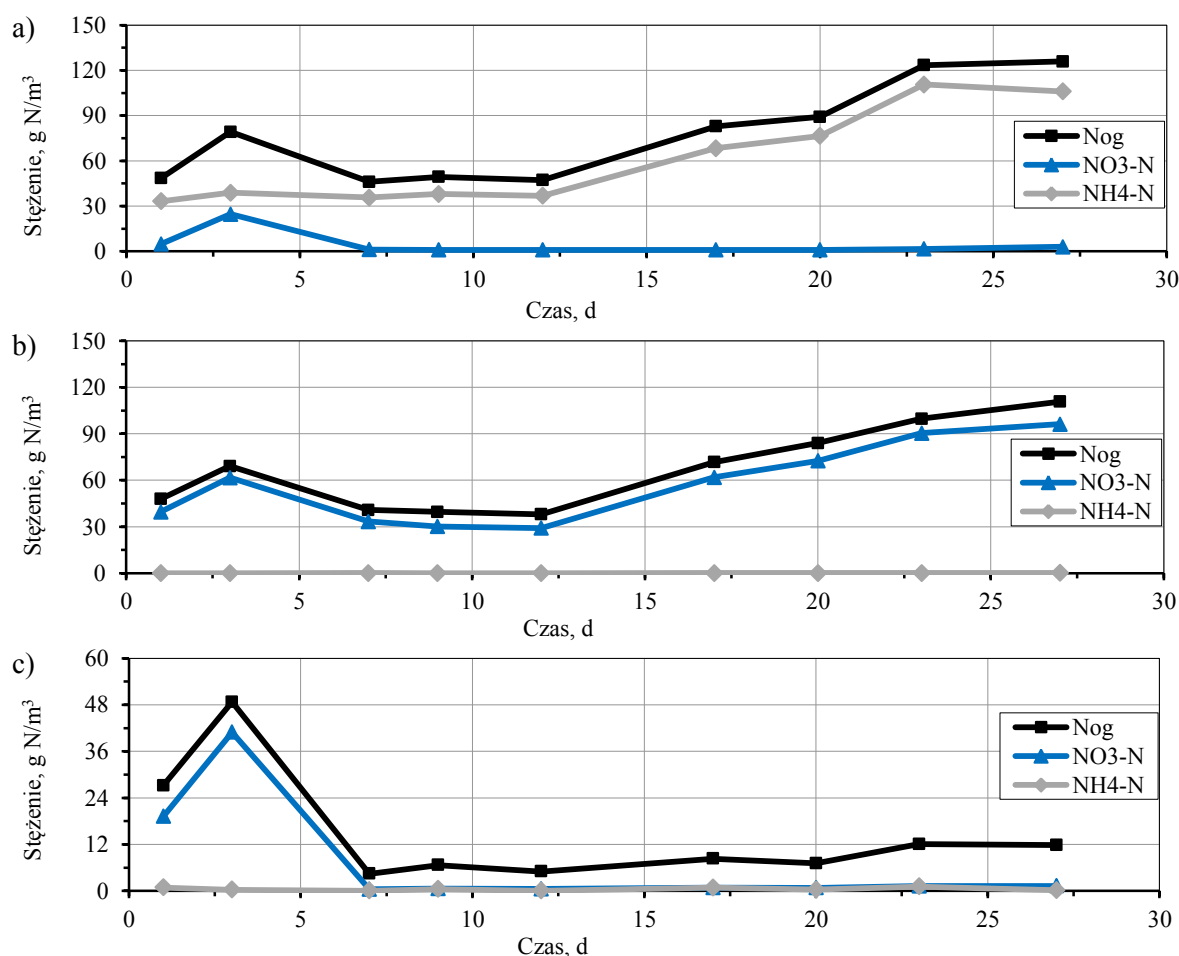
Rys. 4.34. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w czwartej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> a) 4 doba, b) 22 doba



Rys. 4.35. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w czwartej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> a) 29 doba, b) 36 doba

#### 4.4.2.1. Badania adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego

Przeprowadzono również 5 serii badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego jako zewnętrznego źródła węgla. Dwie pierwsze serie podobnie jak w testach z etanolem przeprowadzono w celu wyznaczenia optymalnej dawki odcieków, ustalenie wieku osadu, wyznaczenia długości fazy nityfikacji, denityfikacji oraz wyznaczenie najkorzystniejszego stężenia rozpuszczonego tlenu w fazie nityfikacji. Wyniki uzyskane w pierwszych dwóch seriach zostały umieszczone w załączniku. W trzeciej serii badań trwającej 26 dób, podobnie jak w testach z etanolem adaptacja została przeprowadzona stopniowo poprzez zwiększanie dawki odcieków z 5% do 15%. Rysunek 4.36 przedstawia zmienność stężeń poszczególnych form azotu na początku i na końcu fazy nityfikacji oraz na końcu fazy denityfikacji. Pomimo zwiększanej dawki odcieków na końcu fazy nityfikacji stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  było niskie ( $1 \text{ g N/m}^3$ ). Również na koniec fazy denityfikacji stężenie  $\text{NO}_3\text{-N}$  było niskie ( $1 \text{ g N/m}^3$ )



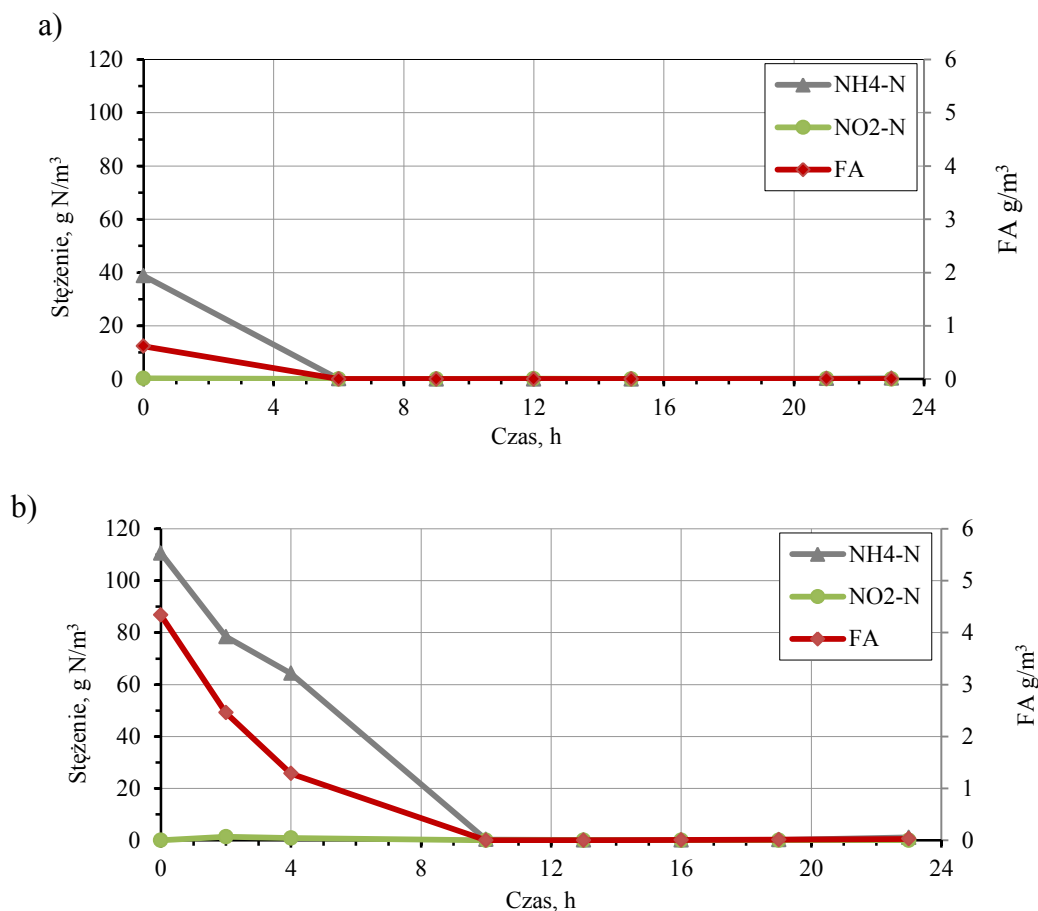
Rys. 4.36. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności  $4 \text{ dm}^3$ , w trakcie trzeciej serii pomiarowej (a) początek fazy nityfikacji (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denityfikacji

Tabela 4.4 przedstawia parametry pracy reaktora oraz efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w postaci oleju fuzlowego. Efektywność usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  w fazie nityfikacji kształtowała się na poziomie powyżej 97% przez cały okres trwania testu. Natomiast efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  w trakcie fazy denityfikacji wyniosła ponad 98%. Wyjątek stanowi pierwsza doba, w której dodano zbyt małą dawkę zewnętrznego źródła węgla i efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  wyniosła 51,5%. W trzeciej dobie z powodu nie wyłączenia napowietrzania w reaktorze również uzyskano niższą efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  wynoszącą 33,7%. Efektywność usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  podczas badań kształtowała się powyżej 90%. Jedynie w pierwszej i trzeciej dobie była niższa i wynosiła 44,1%, w pierwszej dobie trwania testu z powodu zbyt małego dodatku zewnętrznego źródła węgla, natomiast w trzeciej dobie wyniosła 38,5% z powodu niewyłączenia napowietrzania w fazie denityfikacji. Podobnie jak w testach z etanolem, również widać nieznaczny spadek efektywności usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  w ostatnich dobach badań, powodem było zwiększenie dawki odcieków.

Tabela 4.4. Parametry pracy reaktora i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie trzeciej serii pomiarowej laboratoryjnej

Parametr	Jednostka	Data wykonywanych badań							
		14.09	16.09	20.09	23.09	28.09	1.10	4.10	8.10
<b>Doba badań</b>	<b>D</b>	1	3	7	10	15	18	21	26
<b>Temperatura</b>	<b>°C</b>	25	25	25	25	25	25	25	25
<b>Dodatek odcieków</b>	<b>%</b>	5	5	5	10	10	15	15	15
<b>Zawiesina ogólna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	3,0	2,4	2,8	2,8	2,9	2,8	2,8	2,8
<b>Zawiesina organiczna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	2,3	1,8	2,2	2,2	2,4	2,2	2,2	2,2
<b>Stężenie tlenu rozpuszczonego</b>	<b>g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></b>	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>Azot amonowy <math>\text{NH}_4\text{-N}</math></b>									
<b>cały test</b>									
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	33,2	38,8	35,7	-	68,4	76,5	110,6	-
• koniec denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	0,03	0,3	0,06	-	0,83	0,32	1,11	-
• efektywność usuwania	<b>%</b>	99,9	99,2	99,8	-	98,8	99,6	99	-
<b>Azot amonowy <math>\text{NH}_4\text{-N}</math> faza nityfikacji</b>									
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	33,2	38,8	35,7	36,8	68,4	76,5	110,6	106
• koniec nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	0,85	0,02	0,05	0,03	0,31	0,04	0,11	0,17
• efektywność usuwania	<b>%</b>	97,4	99,9	99,9	99,9	99,5	100	99,9	99,8
<b>Azot azotanowy <math>\text{NO}_3\text{-N}</math> faza denityfikacji</b>									
• początek denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	39,6	61,7	33,4	29,1	62,7	76,6	93,2	96,2
• koniec denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	19,2	40,9	0,43	0,48	0,84	0,79	1,24	1,29
• efektywność usuwania	<b>%</b>	51,5	33,7	98,7	98,4	98,7	99	98,7	98,7
<b>Azot ogólny <math>\text{N}_{\text{og}}</math></b>									
<b>cały test</b>									
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	48,58	79,19	46,03	47,2	82,92	89,16	123,5	125,9
• koniec denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	27,17	48,7	4,41	4,99	8,31	7,16	12,06	11,8
• efektywność usuwania	<b>%</b>	44,1	38,5	90,4	89,4	90	92	90,2	90,6

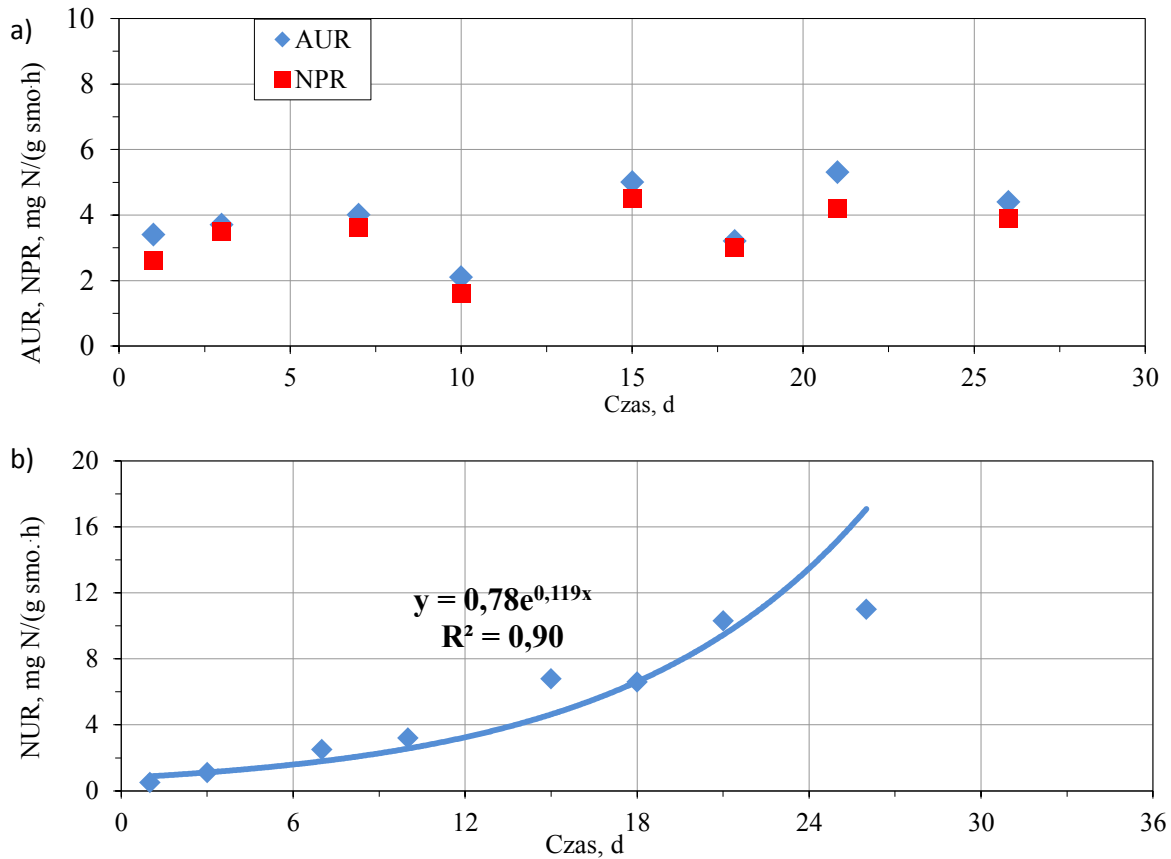
Rysunek 4.37 pokazuje stężenie FA i  $\text{NH}_4\text{-N}$  podczas badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego. Stężenie FA podobnie jak w trakcie badań adaptacji do etanolu było bardzo niskie nie przekraczające  $1 \text{ g N/m}^3$  do 22 doby testu. W 22 dobie stężenie wolnego amoniaku wynosiło (FA)  $4,34 \text{ g N/m}^3$  na początku fazy nityfikacji co stanowiło 4%  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Przez cały okres badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trzeciej serii nie obserwowano akumulacji  $\text{NO}_2\text{-N}$ , co spowodowało niskie stężenia kwasu azotawego (FNA) ( $0 \text{ g N/m}^3$ ).



Rys. 4.37. Zmienność stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$  i FA w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie trzeciej serii pomiarowej, (a) 8 doba testu, (b) 22 doba testu

Zmienność szybkości nityfikacji i denityfikacji w trzeciej serii laboratoryjnej przedstawione są na rysunku 4.38. Podobnie jak w przeprowadzonych testach adaptacji do etanolu szybkość nityfikacji AUR wahała się w przedziale od 2,1 do 5,3  $\text{mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ . Natomiast szybkość NPR wahała się w przedziale od 1,6 do 4,5  $\text{mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ . Szybkość procesu denityfikacji NUR wzrastała według równania 4.3:

$$y=0,78e^{0,119x}, R^2=0,90 \quad (4.3)$$



Rys. 4.38. Zmienność szybkości nityfikacji i denityfikacji w trakcie badań w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup> w trzeciej serii pomiarowej, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR,NPR, (b) zmiany szybkości nityfikacji NUR

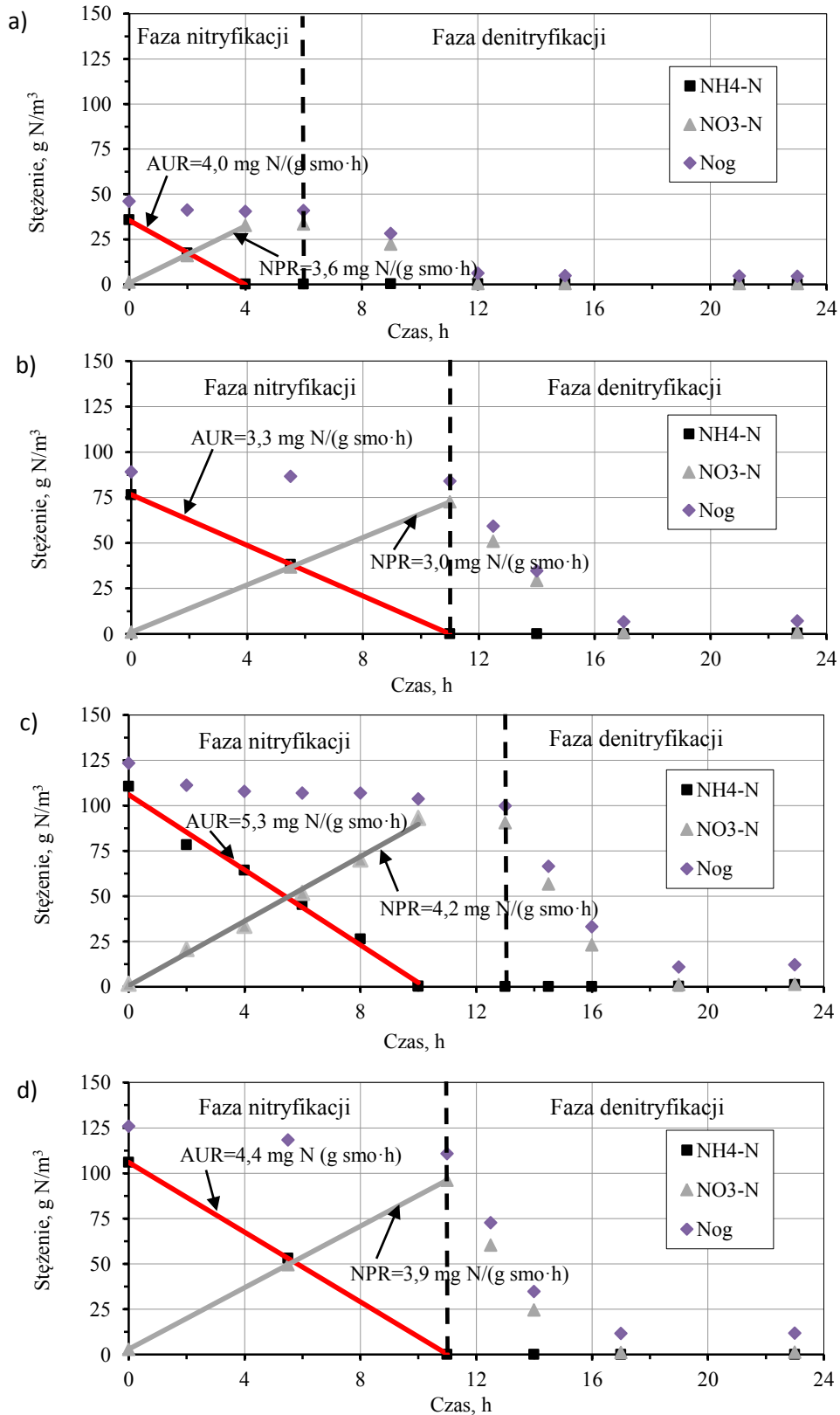
Wybrane wyniki pomiarów szybkości nityfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu (w 7,18,21,26 dobie) przedstawione są na rysunku 4.39. Podobnie jak w pozostałych seriach przedstawione wykresy zostały wybrane w taki sposób aby zobrazować cały przebieg testu (początek, środek, koniec). W trzeciej serii badań laboratoryjnych adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego mierzona szybkość AUR była najwyższa w 21 i wynosiła 5,3 mg N/(g smo·h). W pozostałych dobach testu szybkość ta wahała się w przedziale od 3,2 mg N/(g smo·h) do 4,5 mg N/(g smo·h). Najwyższa szybkość procesu nityfikacji mierzona ze względu na szybkość przyrostu azotu azotanowego NPR, uzyskano również w 21 dobie testu i wynosiła 4,5 mg N/(g smo·h). W pozostałych dobach testu szybkość ta wahała się w przedziale od 2,6 do 4,2 mg N/(g smo·h).

Wybrane wyniki NUR, odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu (w 7,18,21,26 dobie) przedstawione są na rysunku 4.40, 4.41. Konwencjonalny pomiar denityfikacji (NUR) wykonywany był dwa razy w tygodniu

(wtorek, piątek). Szybkość procesu denitryfikacji rosła sukcesywnie z 0,5 mg N/(g smo·h) w pierwszej dobie trwania testu do wartości do wartości 11 mg N/(g smo·h) w 26 dobie testu. Dodatek zewnętrznego źródła węgla na początku badań wynosił 2:1 azotu znajdującego się w reaktorze, w kolejnych dobach był sukcesywnie zwiększany aż do wartości 6:1 azotu znajdującego się w reaktorze.

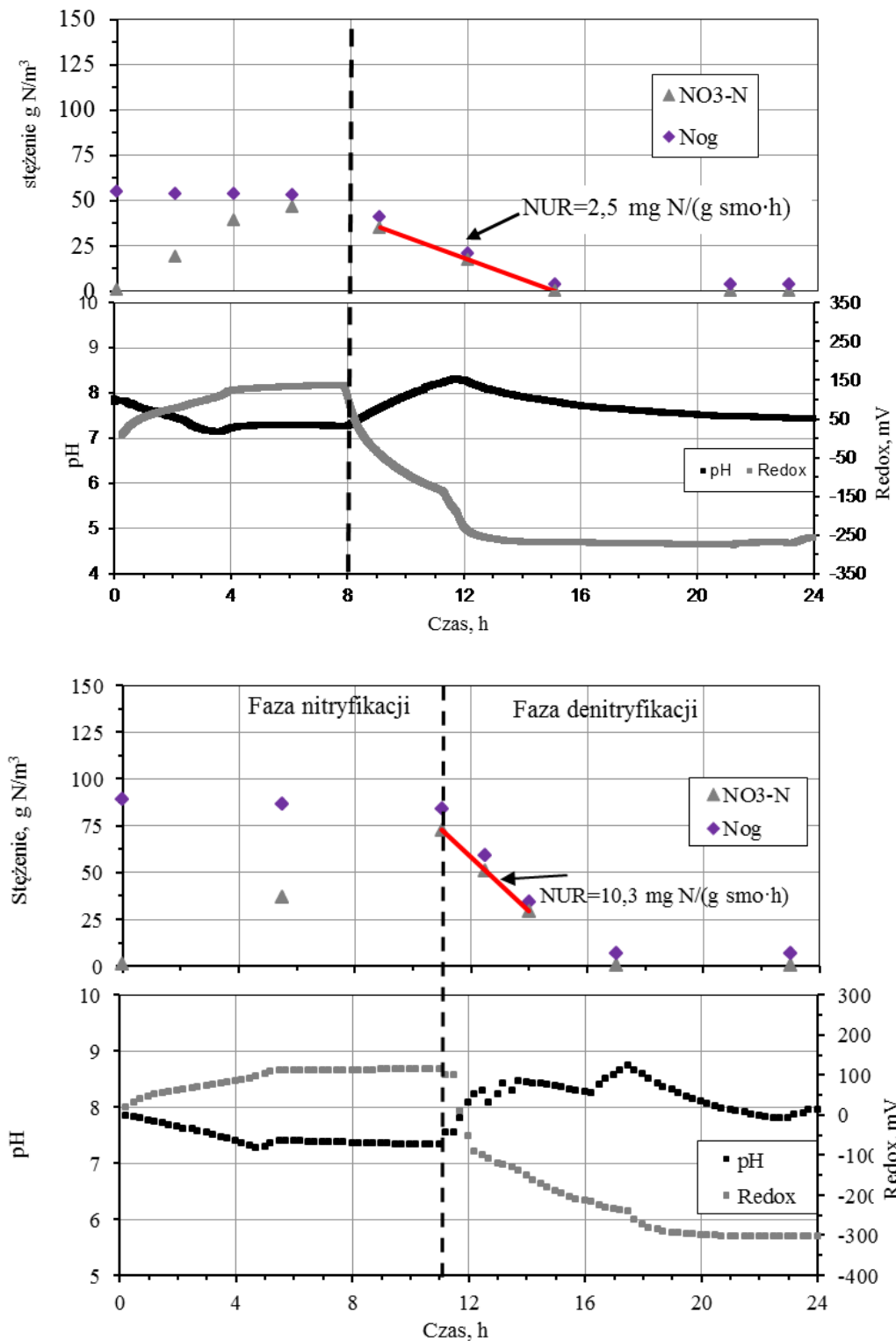
Odczyn pH na początku fazy nitryfikacji wynosił od 7,0 do 8,0, natomiast w trakcie trwania fazy obniżał się do 6,0-7,0. Natomiast na początku fazy denitryfikacji odczyn pH był dość niski i wynosił ok 6,0, a w trakcie trwania fazy wzrastał do 8,5 (w całym badanym okresie). Szybkość wzrostu pH zależna była od szybkości denitryfikacji. Pod koniec fazy denitryfikacji odczyn pH wynosił 7,5-8,0 co miało związek z uwalnianiem fosforanów w skutek wytworzenia się warunków beztlenowych. W trakcie 26 dób pracy układu odczyn pH wahał się w przedziale 5,5-8,5.

Potencjał redox na początku fazy nitryfikacji wynosił około 0-50 mV. W trakcie trwania fazy jego wartość wzrastała do około 150-200 mV. W fazie denitryfikacji jego wartość spadała do wartości -200 mV, jednak gdy w reaktorze nie było NO<sub>3</sub>-N i wytworzyły się warunki beztlenowe, jego wartość spadała do -300 mV, miało to związek prawdopodobnie z uwalnianiem się fosforanów. W trakcie pracy układu potencjał redox wahał się w przedziale +355 do -320 mV.

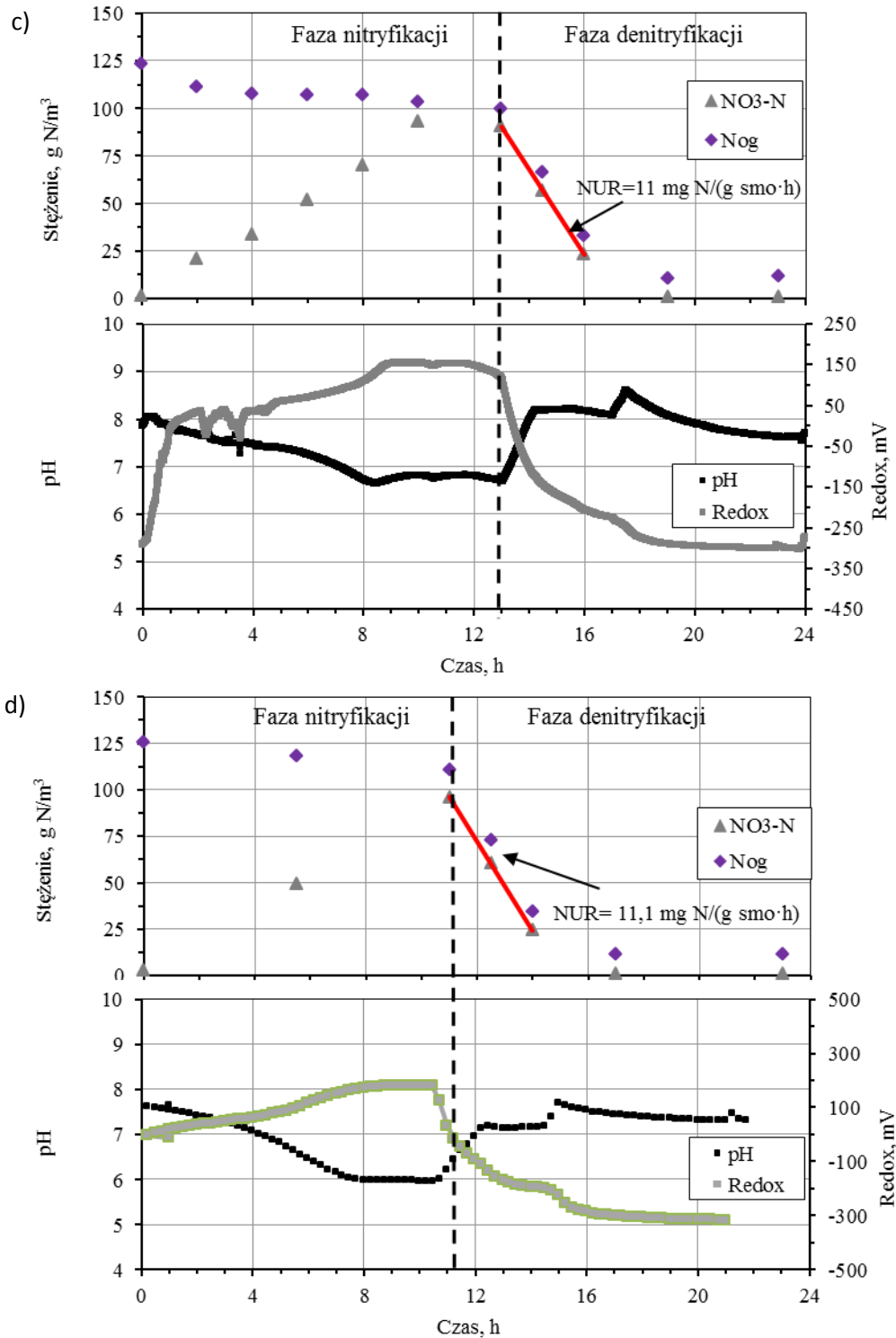


Rys. 4.39. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości nityfikacji AUR, NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności  $4 \text{ dm}^3$ , w trzeciej serii pomiarowej, temperatura  $25^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo}/\text{m}^3$  (a) 7 doba, (b) 18 doba, (c) 21 doba, (d) 26 doba



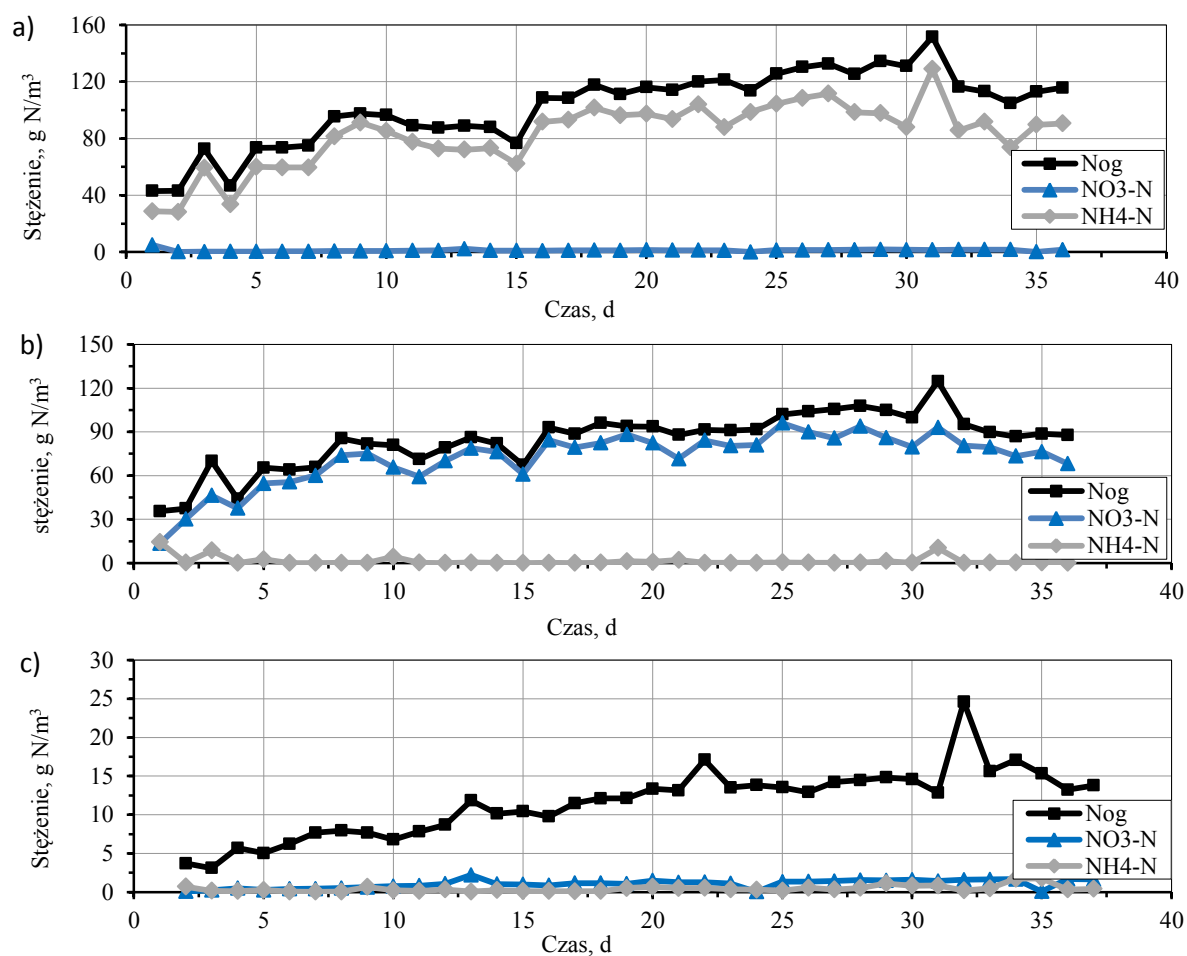


Rys. 4.40. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności  $4 \text{ dm}^3$ , w trzeciej serii pomiarowej, temperatura  $25^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo}/\text{m}^3$  (a) 7 doba, (b) 18 doba



Rys. 4.41. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności  $4 \text{ dm}^3$ , w trzeciej serii pomiarowej, temperatura  $25^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo/m}^3$  (a) 21 doba, (b) 26 doba

W czwartej serii badań laboratoryjnych adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w postaci oleju fuzlowego, adaptacja również została przeprowadzona stopniowo. Dodatek odcieków był również sukcesywnie zwiększany z 5% w pierwszych dobach trwania testu do 15% w ostatnich tygodniach badań. Najwyższe stężenie  $\text{NH}_4\text{-N}$  na początku fazy nityfikacji osiągnięto 31 dnia i wyniosło  $121 \text{ g NH}_4\text{-N/m}^3$ . Rysunek 4.42 przedstawia zmienność stężeń poszczególnych form azotu w trakcie czwartej serii badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego. Po mimo zwiększonej dawki odcieków efektywność usuwania poszczególnych form azotu kształtował się na podobnym wysokim poziomie.



Rys. 4.42. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności  $4 \text{ dm}^3$ , w trakcie czwartej serii pomiarowej (a) początek fazy nityfikacji (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denityfikacji

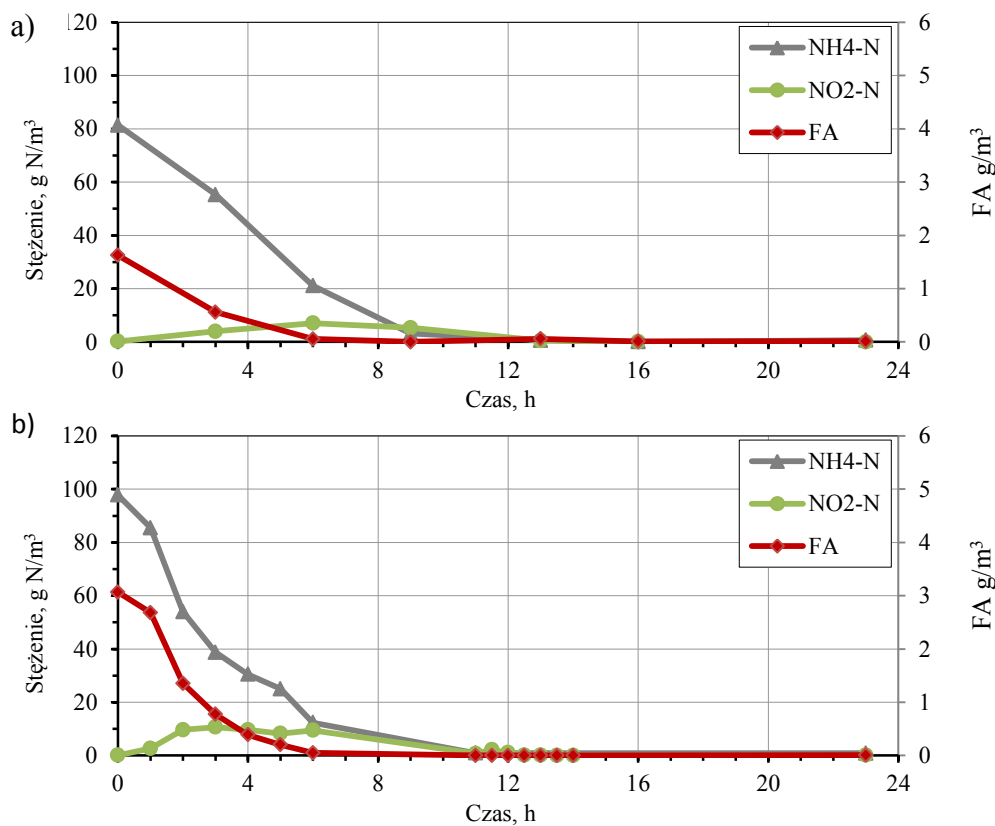
Parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w postaci oleju fuzlowego w serii czwartej skali laboratoryjnej przedstawia Tabela 4.5. Efektywność usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  w fazie nityfikacji wynosiła powyżej 95% przez cały okres trwania testu. Jedynie w pierwszej dobie z powodu źle skalibrowanej sondy tlenowej efektywność ta była niższa i wyniosła 51,7%. Efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  w trakcie fazy denityfikacji wyniosła ponad 98%. Natomiast efektywność usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  podczas badań kształtowała się powyżej 87%. Jedynie w pierwszej dobie z powodu kłopotów z sondą tlenową efektywność usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  była niższa i wyniosła 58,3%. Podobnie jak w badaniach z etanolem zauważalny jest niewielki spadek efektywności usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  w ostatnich dobach badań gdzie dodatek odcieków wyniósł 15%.

Tabela 4.5. Parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie czwartej serii pomiarowej laboratoryjnej

Parametr	Jednostka	Data wykonywanych badań						
		22.02	25.02	1.03	8.03	15.03	22.03	29.03
<b>Doba badań</b>	<b>d</b>	1	4	8	15	22	29	36
<b>Temperatura</b>	<b>°C</b>	25	25	25	25	25	25	25
<b>Dodatek odcieków</b>	<b>%</b>	5	10	10	10	15	15	15
<b>Zawiesina ogólna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	2,9	2,9	2,9	2,7	2,7	3,4	2,8
<b>Zawiesina organiczna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	2,1	2,2	2,1	2,0	2,2	2,7	2,2
<b>Stężenie tlenu rozpuszczonego</b>	<b>g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></b>	2	2	2	2	2	2	2
<b>Azot amonowy NH<sub>4</sub>-N</b>								
<b>cały test</b>								
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	29,8	37,4	81,2	-	-	102	88,3
• koniec denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	14,9	0,23	0,33	-	-	0,38	0,64
• efektywność usuwania	<b>%</b>	50	99,4	99,6	-	-	99,62	99,3
<b>Azot amonowy NH<sub>4</sub>-N</b>								
<b>faza nityfikacji</b>								
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	29,8	37,4	81,2	65,2	101,4	102	88,3
• koniec nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	14,4	0,06	0,15	0,01	0,17	1,39	0,15
• efektywność usuwania	<b>%</b>	51,7	99,8	99,8	100	99,8	98,6	99,8
<b>Azot azotanowy NO<sub>3</sub>-N</b>								
<b>faza denityfikacji</b>								
• początek denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	13,5	37,6	73,9	61,00	84,1	86	68,1
• koniec denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	0,16	0,22	0,54	0,73	0,96	1,4	1,55
• efektywność usuwania	<b>%</b>	98,8	99,4	99,3	98,8	98,9	98,4	97,7
<b>Azot ogólny N<sub>og</sub></b>								
<b>cały test</b>								
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	45,86	50,88	94,08	80,43	116,3	131,50	112
• koniec denityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	19,14	6,07	6,53	7,32	6,31	14,19	15,54
• efektywność usuwania	<b>%</b>	58,3	88,1	93,1	90,9	94,6	89,2	86,1

Rysunek 4.43 pokazuje stężenie FA i  $\text{NH}_4\text{-N}$  w trakcie czwartej serii badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego. Obliczone stężenie FA w fazie nityfikacji było poniżej 1 g N/m<sup>3</sup> do 8 doby badań. Od tej doby obserwowano akumulację azotynów na poziomie 7 g

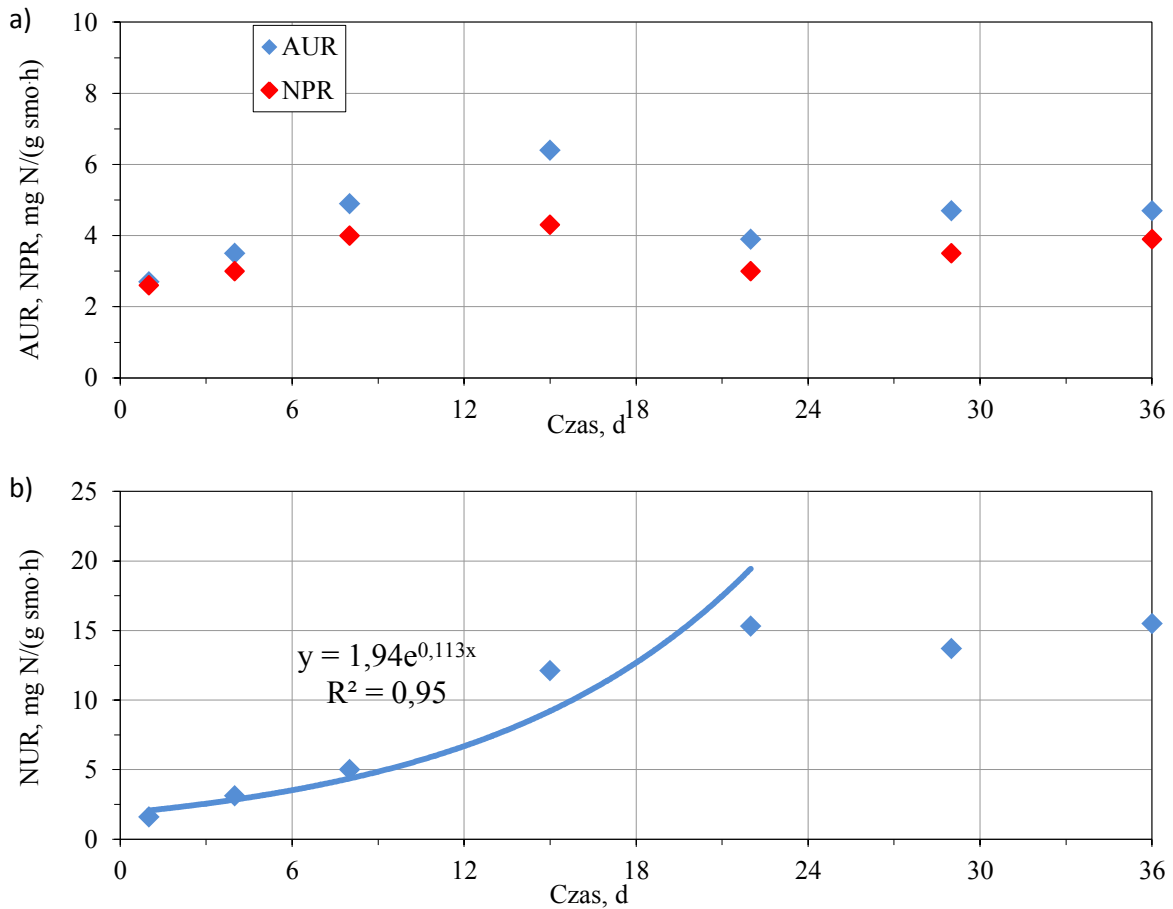
$\text{N/m}^3$  co spowodowało wzrost FA do  $1,63 \text{ g N/m}^3$ . Akumulacja rozpoczęła się przy FA wynoszącym  $0,56 \text{ g N/m}^3$ . Natomiast najwyższą akumulację obserwowano przy FA wynoszącym  $0,1 \text{ g/m}^3$ . W kolejnych dobach stężenie FA wzrosło do wartości około  $3 \text{ g/m}^3$ , natomiast najwyższą akumulację azotynów wynoszącą  $10,65 \text{ g NO}_2\text{-N/m}^3$  obserwowano przy stężeniu FA  $0,77 \text{ g/m}^3$ . Otrzymane wyniki potwierdzają wnioski zamieszczone w pracy [Anthonisen i wsp., \(1976\)](#), że hamowanie drugiej fazy nityfikacji prowadzonej przez bakterie NOB zachodzi przy stężeniu wolnego amoniaku wynoszącym  $0,1\text{-}1,0 \text{ g/m}^3$ . Również w tych badaniach nie obserwowano stężenia wolnego kwasu azotanowego (FNA).



Rys. 4.43. Zmienność stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$  i FA w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności  $4 \text{ dm}^3$ , w czwartej serii pomiarowej, (a) 8 doba testu, (b) w 22 doba testu

Zmienność szybkości nityfikacji i denityfikacji w czwartej serii laboratoryjnej przedstawione są na Rysunku 4.44. Szybkość procesu AUR wahała się w przedziale od 2,7 do  $6,4 \text{ mg N/(g smo} \cdot \text{h)}$ . Natomiast szybkość NPR wahała się w przedziale od 2,6 do  $4,3 \text{ mg N/(g smo} \cdot \text{h)}$ . Natomiast szybkość procesu denityfikacji NUR rosła wg równania 4.4. Po 22 dniach adaptacji kiedy dodatek odcieków wynosił 95% widać wyraźną stabilizację szybkości NUR.

$$y=1,94e^{0,113x}, R^2=0,95 \quad (4.4)$$



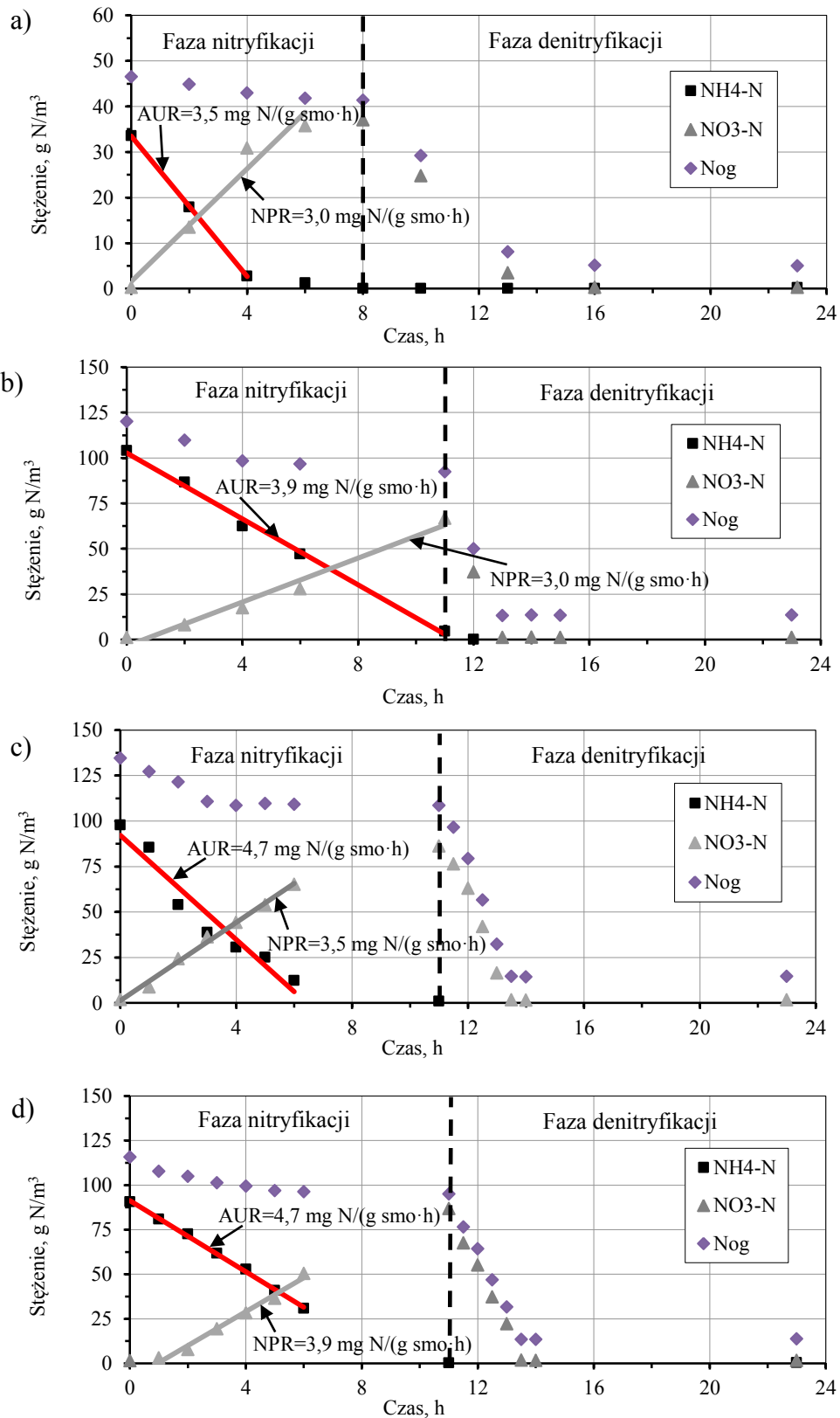
Rys. 4.44. Zmienność szybkości nityfikacji i denityfikacji w trakcie badań laboratoryjnych w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności  $4 \text{ dm}^3$  w czwartej serii pomiarowej, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR,NPR, (b) zmiany szybkości nityfikacji NUR

Wybrane wyniki pomiarów szybkości nityfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego (w 4,22,29,36 dobie) przedstawione są na rysunku 4.45. Wyniki wybrano w taki sposób, aby najlepiej zobrazować przebieg testu. Mierzona szybkość procesu nityfikacji AUR rosła z wartości  $2,7 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  w pierwszej dobie trwania testu do wartości  $6,4 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  w 15 dobie testu. W 22 dobie szybkość nityfikacji AUR spadła do wartości  $3,9 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ , było to związane ze zwiększeniem się dawki odcieków. W kolejnych tygodniach wzrosła i utrzymywała się na stabilnym poziomie  $4,7 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ . Mierzona szybkość procesu nityfikacji NPR wzrastała z wartości  $2,6 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  w pierwszej dobie trwania testu do wartości  $4,3 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  w 15 dobie testu. W 22 dobie szybkość nityfikacji NPR spadła do  $3,0 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ . Również związane było to ze zwiększeniem dawki odcieków. W kolejnych

tygodniach wzrosła i utrzymywała się na stabilnym poziomie wynoszącym 3,5 mg N/(g smo·h).

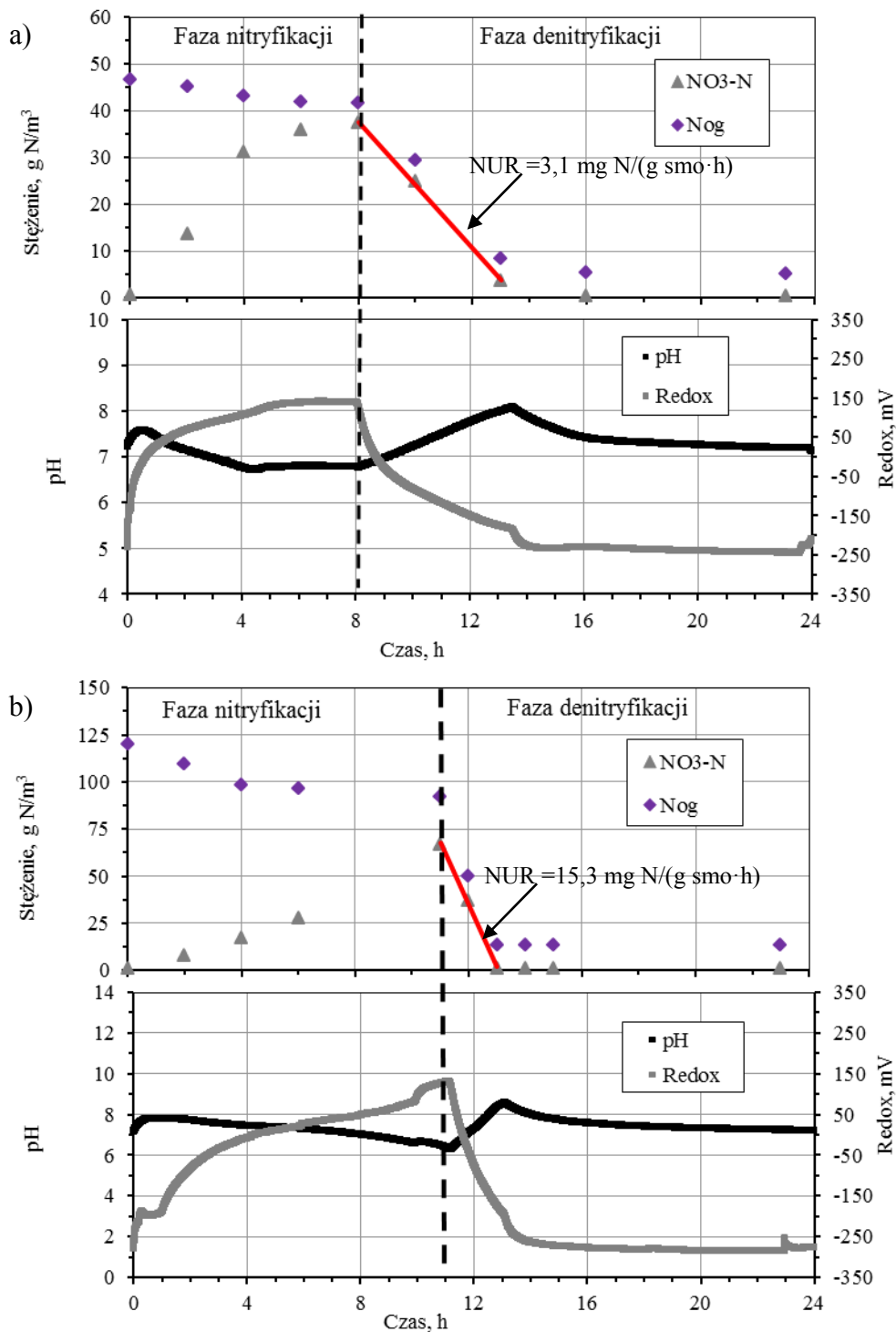
Wybrane wyniki pomiarów szybkości denitryfikacji NUR, odczynu pH i potencjału redox (w 4,22,29,36 dobie) w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w serii czwartej przedstawione są na rysunkach 4.46, 4.47. Mierzona szybkość konwencjonalnego procesu denitryfikacji rosła sukcesywnie z 1,6 mg N/(g smo·h) w pierwszej dobie trwania testu do wartości do wartości 15,3 mg N/(g smo·h) w 22 dobie testu. W 29 dobie szybkość NUR spadła do 13,7 mg N/(g smo·h). Jednak w 36 dobie ponownie wzrosła do 15,5 mg N/(g smo·h).

Na początku fazy nitryfikacji wartość odczynu pH wynosiła 7,5-8,0. W trakcie trwania fazy nitryfikacji odczyn pH spadał poniżej 6. Faza denitryfikacji rozpoczynała się do odczynu pH wynoszącego ok 6, w trakcie jej trwania wzrastało do 8-8,5. Potencjał redox na początku fazy nitryfikacji wynosił około 0-50 mV i w trakcie trwania fazy jego wartość wzrastała do około 200-250 mV. Natomiast w fazie denitryfikacji jego wartość spadała do wartości -250 mV po wytworzeniu się warunków beztlenowych w fazie denitryfikacji potencjał redox spadał do -400 mV.

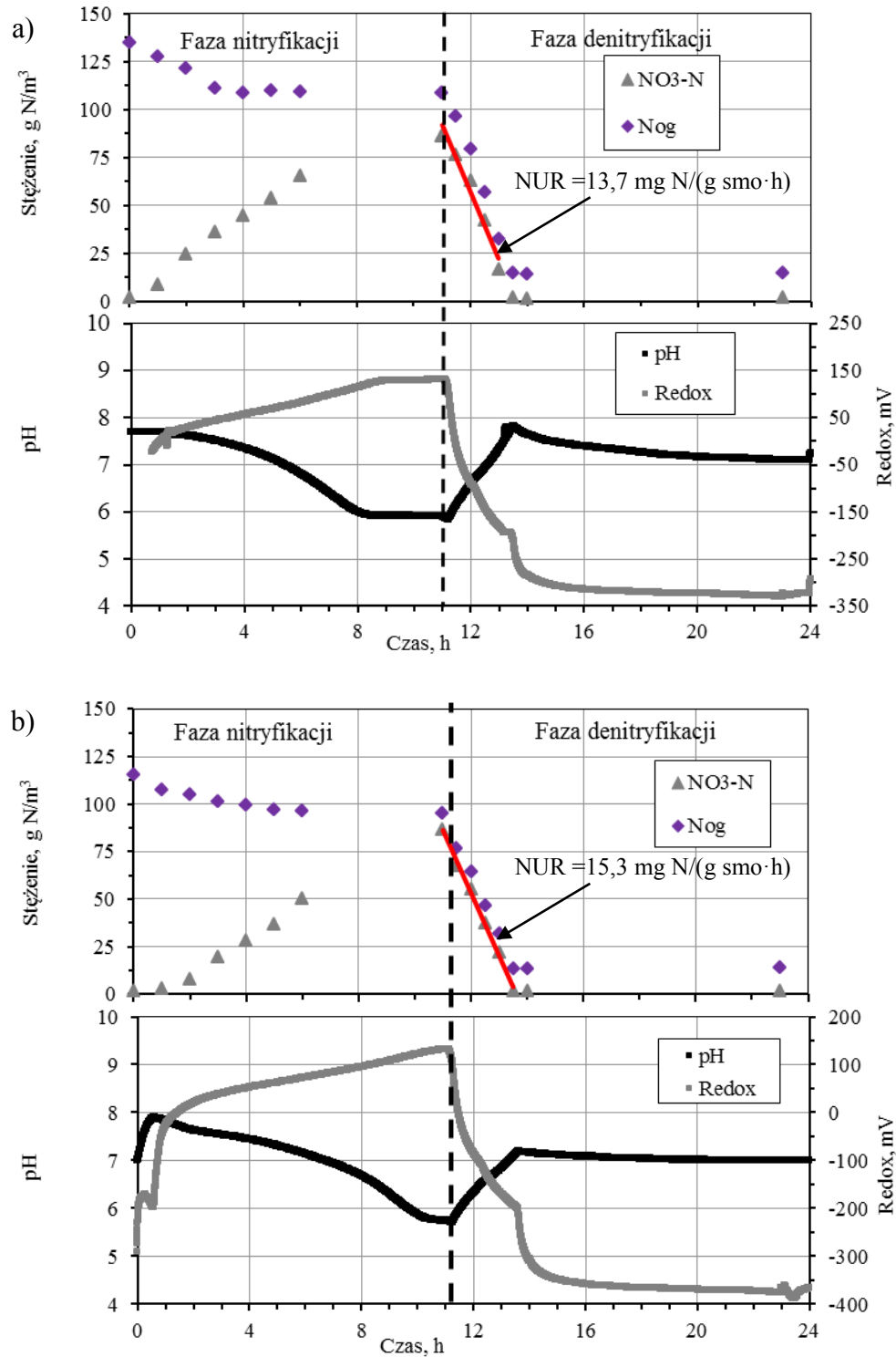


Rys. 4.45. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości nityfikacji AUR, NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w czwartej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> (a) 4 doba, (b) 22 doba, (c) 29 doba, (d) 36 doba



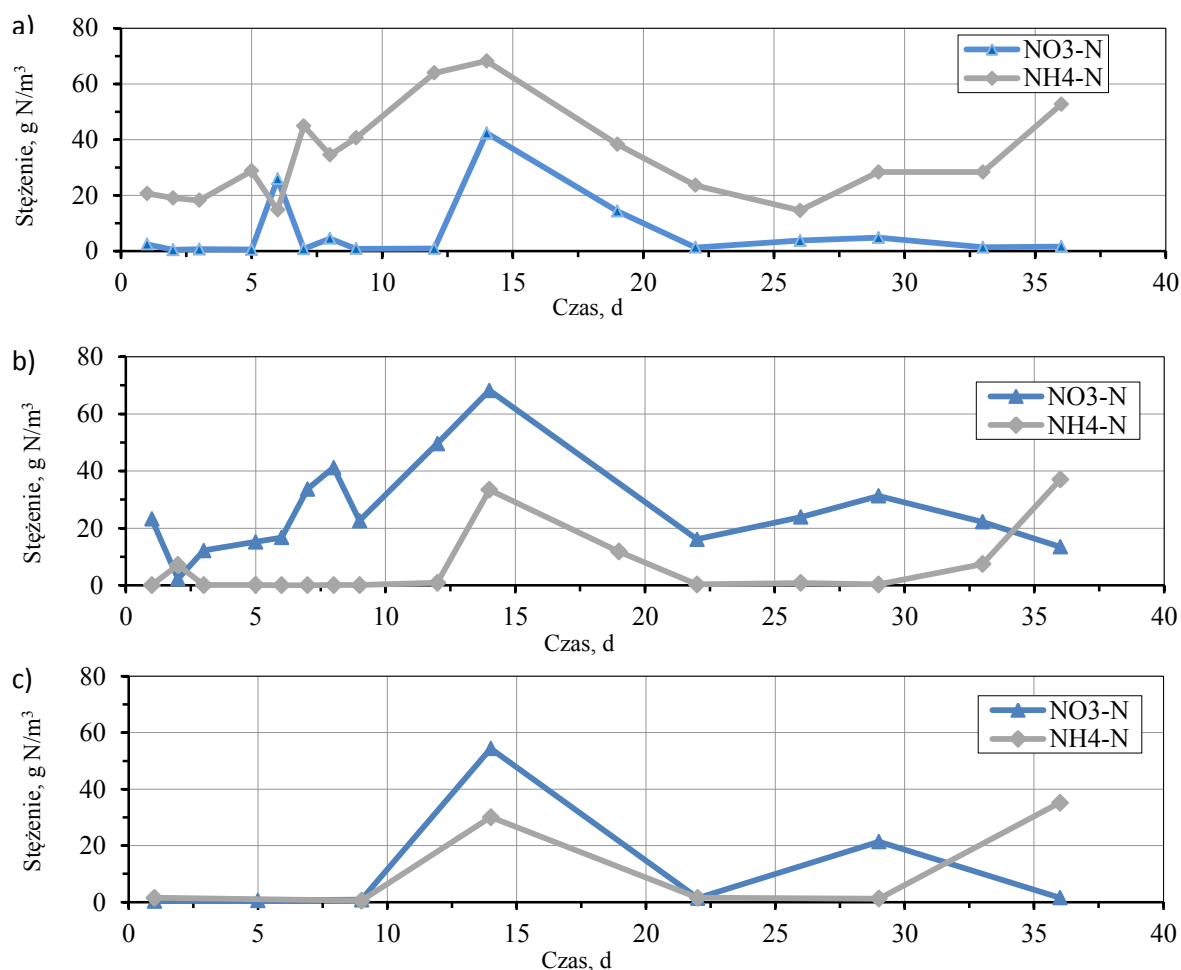


Rys. 4.46. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w czwartej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> (a) 4 doba, (b) 22 doba



Rys. 4.47. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności  $4 \text{ dm}^3$ , w 4 serii pomiarowej, temperatura  $25^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo}/\text{m}^3$  (a) 29 doba, (b) 36 doba

Rysunek 4.48 przedstawia zmienność stężeń poszczególnych form azotu na początku i na końcu fazy nityfikacji oraz na końcu fazy denityfikacji, trakcie badań adaptacji osad do odcieków i oleju fuzlowego prowadzonych w reaktorze SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>. Dodatek odcieków był również zwiększany z 2,5% na jeden cykl reaktora (który wynosił 12 h) w pierwszych dobach trwania testu do 5% w ostatnich dobach badań. Z przedstawionych wykresów widać, że z powodu awaryjności układu nie zawsze całe stężenie NH<sub>4</sub>-N i NO<sub>3</sub>-N było usuwane.



Rys. 4.48. Zmienność różnych form azotu podczas badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie badań w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>, a) początek fazy nityfikacji b) koniec fazy nityfikacji, c) koniec fazy denityfikacji

Parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w postaci oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym o pojemności 10 dm<sup>3</sup> przedstawia Tabela 4.6. Efektywność usuwania azotu amonowego w fazie nityfikacji kształtowała się na poziomie powyżej 98% przez cały okres trwania testu, wyjątek stanowi 14 doba gdzie efektywność ta wynosiła jedynie 52,8% oraz 36 doba gdzie

efektywność wyniosła 33,1% powodem była awaria sondy tlenowej. Natomiast efektywność usuwania azotu azotanowego (NO<sub>3</sub>-N) w trakcie fazy denitryfikacji wyniosła ponad 91%, wyjątek stanowi doba 14, 29 i 36, gdzie efektywność usuwania azotu azotanowego z powodu awarii pomy dozującej, zewnętrzne źródło węgla wynosiła odpowiednio 2,61%, 31,6% oraz 29,7%. Przy zmianie dodatku odcieków nie zauważono jak w poprzednich badaniach laboratoryjnych, spadku efektywności usuwania N<sub>og</sub>.

Tabela 4.6. Parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie badań w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>

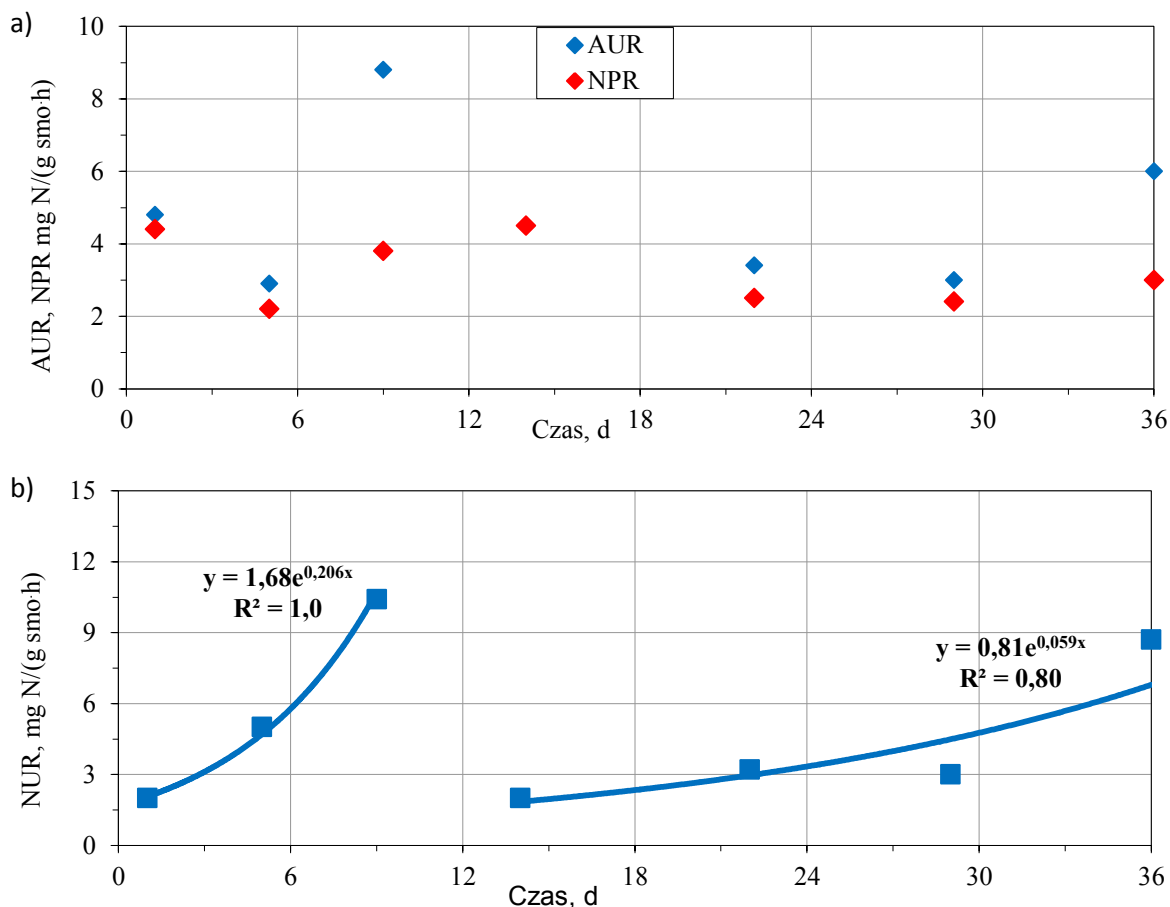
Parametr	Jednostka	Data wykonywanych badań						
		24.05	28.05	1.06	6.06	14.06	21.06	28.06
<b>Doba badań</b>	<b>d</b>	1	5	9	14	22	29	36
<b>Temperatura</b>	<b>°C</b>	25	25	25	25	25	25	25
<b>Dodatek odcieków</b>	<b>%</b>	2,5	3	5	5	2,5	2,5	5
<b>Zawiesina ogólna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	4,0	3,6	2,8	3,6	3,9	3,4	2,0
<b>Zawiesina organiczna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	2,8	2,6	2,2	2,9	3,1	2,7	1,4
<b>Stężenie tlenu rozpuszczonego</b>	<b>g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></b>	2	2	2	2	2	2	2
<b>Azot amonowy NH<sub>4</sub>-N</b>								
<b>cały test</b>								
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	20,7	-	40,6	68,2	23,6	28,4	54,38
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	1,49	-	0,48	30,1	1,5	1,25	36,83
• efektywność usuwania	<b>%</b>	92,8	-	98,8	55,9	93,6	95,6	32,3
<b>Azot amonowy NH<sub>4</sub>-N</b>								
<b>faza nityfikacji</b>								
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	20,7	28,8	40,6	68,2	23,6	28,4	54,38
• koniec nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	0,05	0,08	0,08	32,9	0,19	0,3	35,2
• efektywność usuwania	<b>%</b>	99,8	99,7	99,8	51,8	99,2	98,9	33,1
<b>Azot azotanowy NO<sub>3</sub>-N</b>								
<b>faza denitryfikacji</b>								
• początek denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	23,2	16,1	24,3	73,6	16,6	31,3	52,64
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	0,3	0,62	0,82	54,4	1,37	21,4	37
• efektywność usuwania	<b>%</b>	98,7	96,2	96,6	26,1	91,7	31,6	29,7
<b>Azot ogólny N<sub>og</sub></b>								
<b>cały test</b>								
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	25,73	34,4	48,2	118,6	-	-	-
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	3,3	4,63	6,26	89,07	-	-	-
• efektywność usuwania	<b>%</b>	87,2	86,5	87,01	24,9	-	-	-
<b>Azot ogólny N<sub>norg</sub></b>								
<b>Cały test</b>								
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	23,32	29,47	41,5	110,70	24,97	33,29	17,5
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	1,81	0,62	1,32	84,55	2,9	22,68	1,58
• efektywność usuwania	<b>%</b>	92,2	97,9	96,8	23,6	88,4	31,9	91,0

Stężenie FA i FNA było bardzo niskie około 0 g N/m<sup>3</sup> przez cały okres testu. Zmienność szybkości nityfikacji i denitryfikacji w piątej serii laboratoryjnej przedstawione są na rysunku 4.49. Szybkość AUR wahała się w przedziale od 4,8 do 8,8 mg N/(g smo·h), natomiast szybkość NPR wahała się w przedziale od 2,2 do 4,5 mg N/(g smo·h). Szybkość

NUR w pierwszych dobach testu wzrastała bardzo szybko wg równania 4.5. W 14 dobie szybkość NUR spadła do ok 2 mg N/(g smo·h) co było związane brakiem dozowania oleju fuzlowego do reaktora. Po 14 dobie szybkość NUR wzrastała wg równania 4.6.

$$y = 1,68e^{0,206x}, R^2 = 1,0 \quad (4.5)$$

$$y = 0,81e^{0,059x}, R^2 = 0,80 \quad (4.6)$$

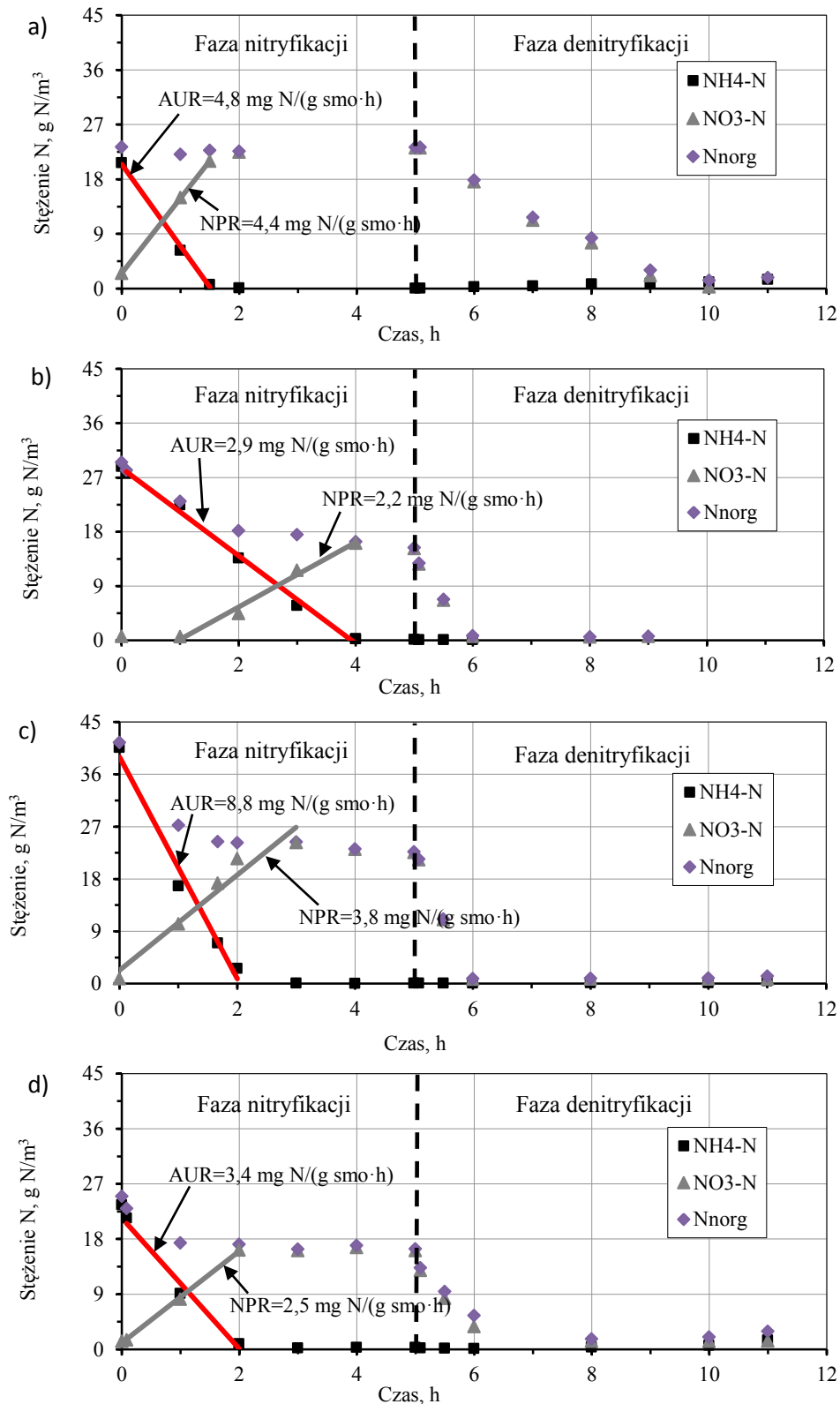


Rys. 4.49. Zmienność szybkości nityfikacji i denityfikacji w trakcie badań laboratoryjnych w reaktorze SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR,NPR, (b) zmiany szybkości denityfikacji NUR

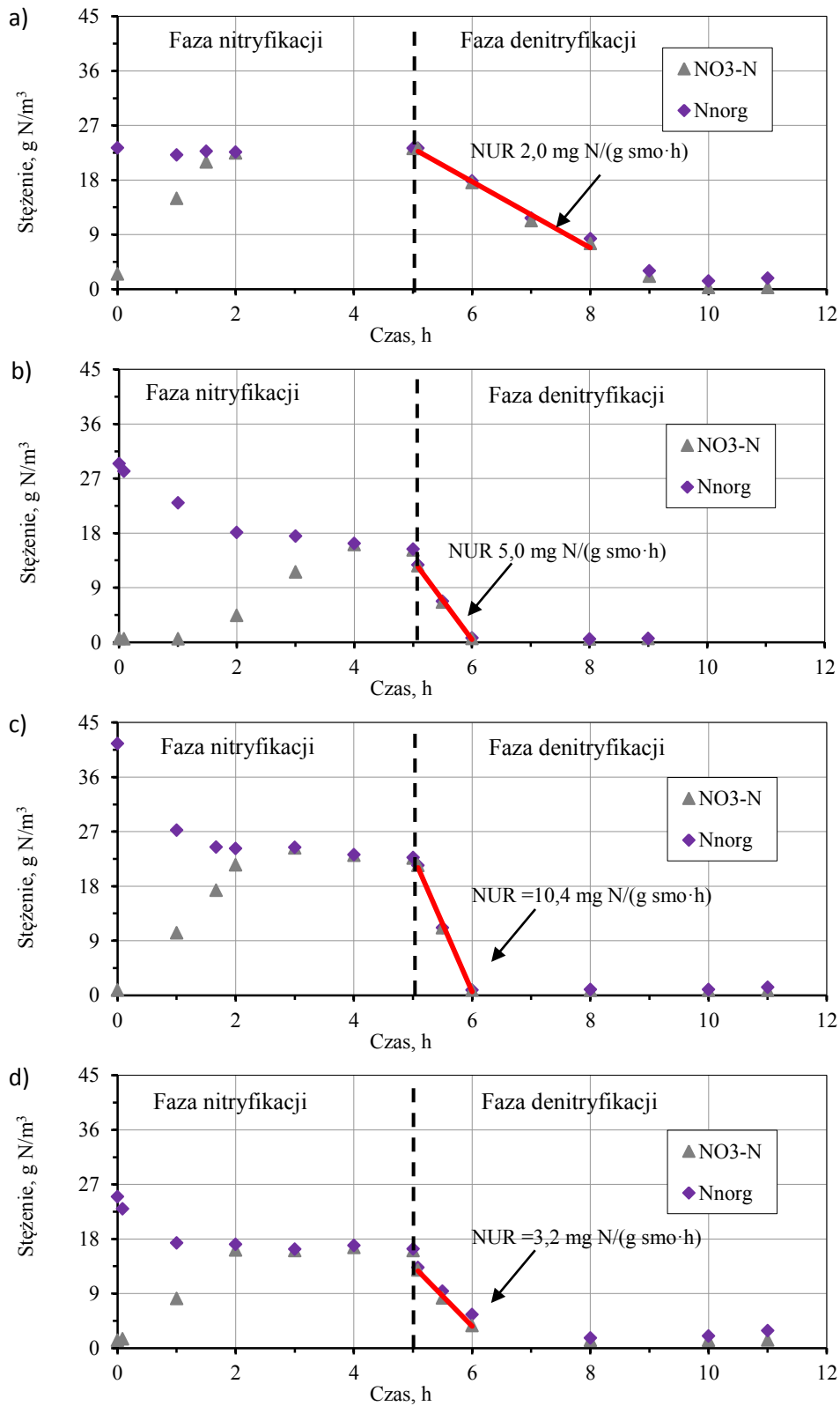
Przykładowe wyniki pomiarów szybkości nityfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego (w 1,5,9 i 22 dobie) przedstawione zostały na rysunku 4.50. Wyniki zostały wybrane w dobach gdzie wykonano największą ilość oznaczeń. Maksymalną mierzoną szybkość procesu nityfikacji, uzyskano w 9 dobie testu i wynosiła 8,8 mg N/(g smo·h), było to spowodowane większym napowietrzaniem w reaktorze, wywołanym awarią sondy tlenowej. W pozostałych dobach testu szybkość ta wahała się w przedziale od

2,9 mg N/(g smo·h) do 6,0 mg N/(g smo·h). Natomiast maksymalna szybkość procesu nitryfikacji NPR uzyskano w 1 i 14 dobie testu i wynosiła 4,5 mg N/(g smo·h). W pozostałych dobach testu szybkość ta wahała się w przedziale 2,2 mg N/(g smo·h) do 3,8 mg N/(g smo·h). Niższe szybkości nitryfikacji po 9 dobie testu wynikają z kłopotów z napowietrzaniem w reaktorze i złymi wskazaniem sondy tlenowej.

Na rysunku 4.51 przedstawione zostały przykładowe wyniki pomiarów szybkości denitryfikacji NUR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego (w 1,5,9 i 22 dobie). Wybrano rysunki, które najlepiej obrazują przebieg testu. Mierzona szybkość procesu denitryfikacji NUR rosła z 2 mg N/(g smo·h) w pierwszej dobie testu do wartości 10,4 mg N/(g smo·h) w 9 dobie testu. Po kolejnych 5 dobach szybkość denitryfikacji spadła ponownie do wartości 2 mg N/(g smo·h), powodem była awaria pompy dozującej olej fuzlowy. Spadek szybkości denitryfikacji wynikał z niskich stężeń  $\text{NO}_3\text{-N}$  na początku fazy denitryfikacji, spowodowanych wcześniej wspomnianymi kłopotami z napowietrzaniem w reaktorze. Drugim powodem obniżenia się szybkości denitryfikacji była awaryjność pompy dozującej olej fuzlowy do reaktora. Po piątej dobie ponownie obserwowano wzrost szybkości denitryfikacji z 2 mg N/(g smo·h) do wartości 8,7 mg N/(g smo·h). W trakcie badań w piątej serii pomiarowej nie wykonywano pomiarów potencjału redox. Natomiast odczyn pH był na bieżąco korygowany i wahała się w przedziale od 7 do 8.



Rys. 4.50. Przykładowe wyniki szybkości nityfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>, temperatura 20°C, (a) 1 doba, (b) 5 doba, (c) 9 doba, (d) 22 doba



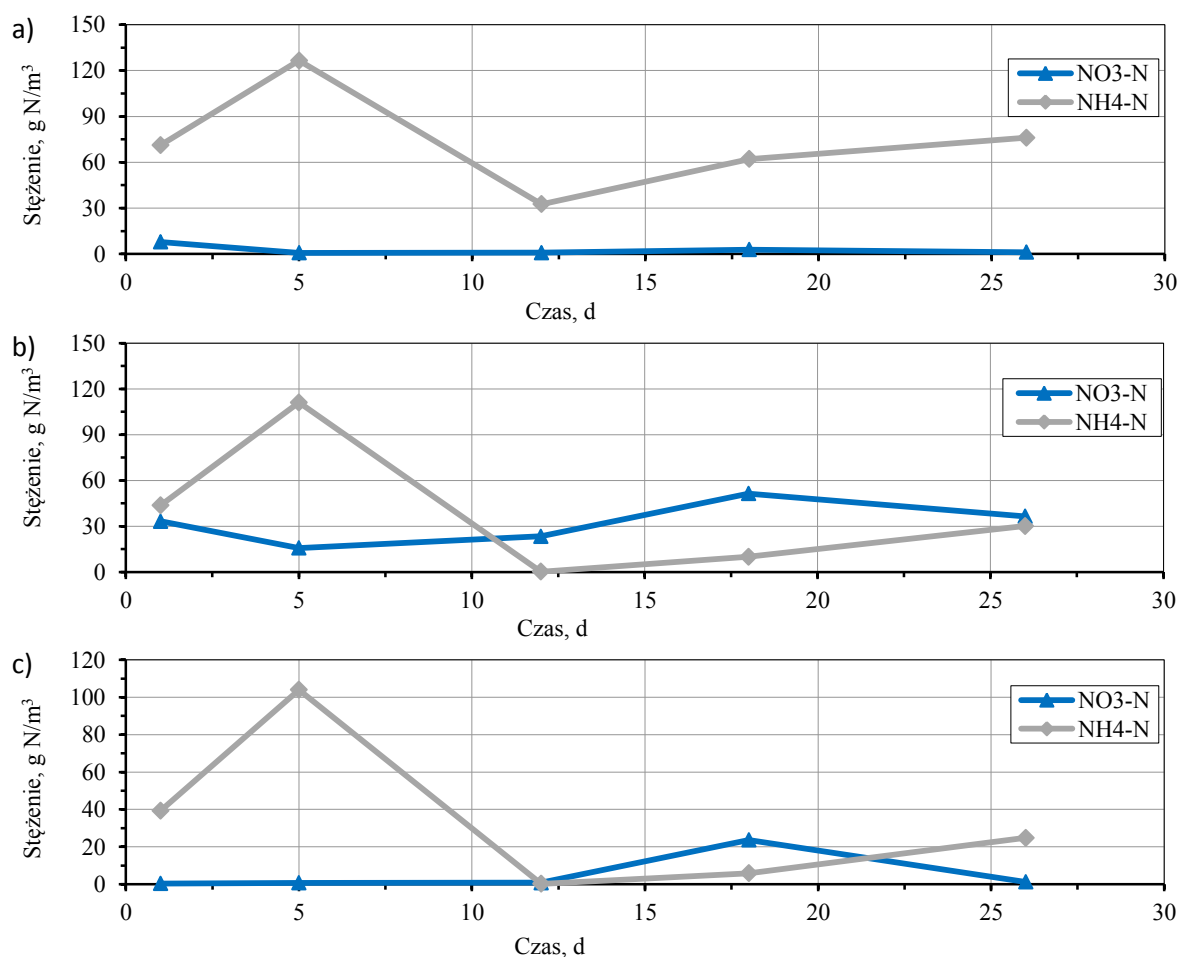
Rys. 4.51. Przykładowe wyniki szybkości denitryfikacji NUR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuźlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 10  $\text{dm}^3$ , temperatura 20°C: (a) 1 doba, (b) 5 doba, (c) 9 doba, (d) 22 doba



## 4.5. Kinetyka procesu nitryfikacji–denitryfikacji w warunkach pilotowych

### 4.5.1. Reaktor SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku

Rysunek 4.52 przedstawia zmienność stężeń poszczególnych form azotu, w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego, w pierwszej serii badań w układzie pilotowym w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. Dodatek odcieków był stały i wynosił 5% na jeden 12 - godzinny cykl reaktora. W piątą dobę badań na początku fazy nitryfikacji stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$  wynosiło ponad  $120 \text{ g N/m}^3$ . Po tej dobie przez 7 dni do reaktora nie dodawano odcieków w celu obniżenia  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Powodem tak wysokiego stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$  w reaktorach były kłopoty z napowietrzaniem. W kolejnych dobach ponownie zaczęto dawkować odcieki w ilości 5% objętości reaktora.



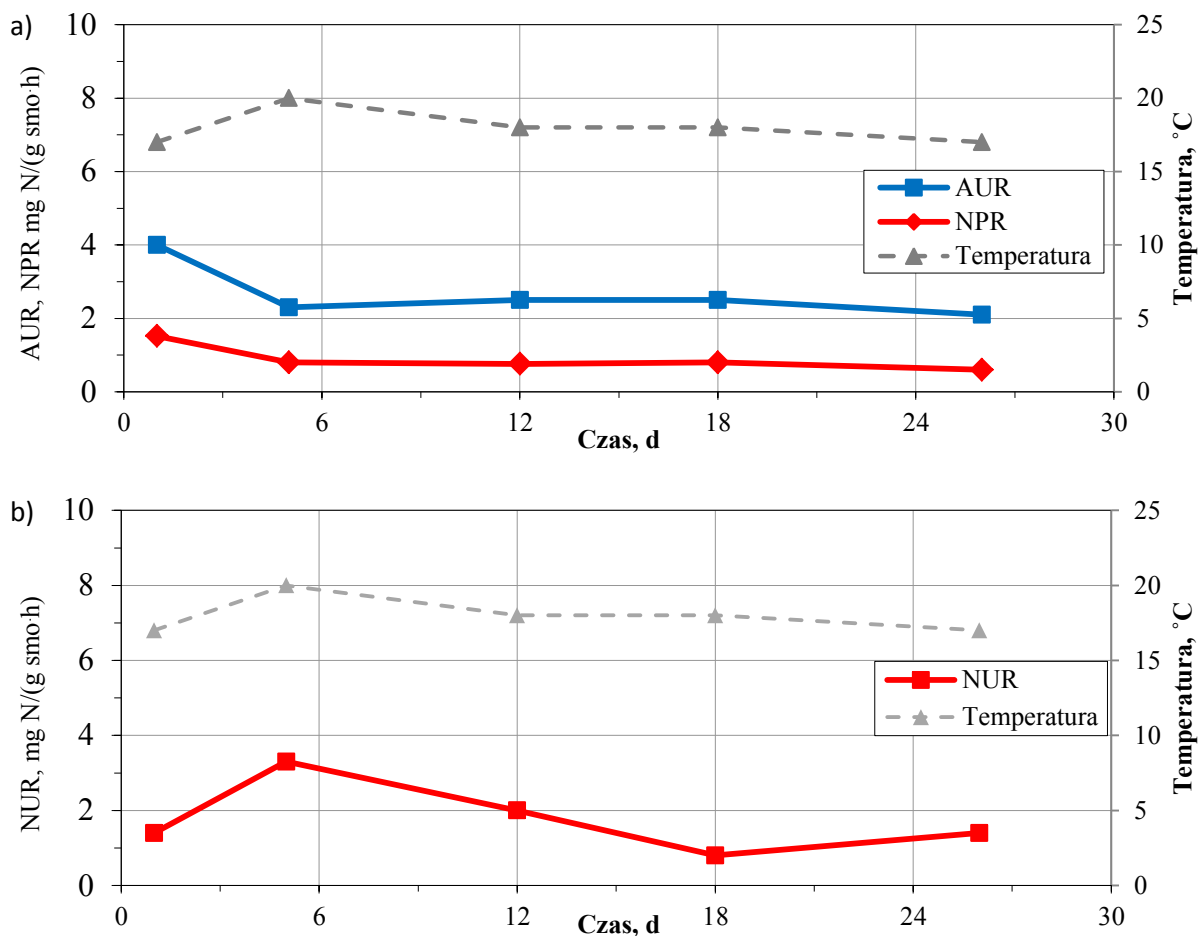
Rys. 4.52. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w pilotowym reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku, w trakcie pierwszej serii pomiarowej (a) początek fazy nitryfikacji, (b) koniec fazy nitryfikacji, (c) koniec fazy denitryfikacji

Parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie pierwszej serii badań przedstawia Tabela 4.7. Efektywność usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  była bardzo niska i kształtowała się na poziomie 38% w pierwszej dobie i zaledwie 14,4% w piątej dobie. Przyczyną tak złej efektywności było niedostateczne napowietrzanie w reaktorze spowodowane zawieszaniem się sondy tlenowej. W 12 dobie efektywność usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  wynosiła ponad 99%. Natomiast w kolejnych dobach spadała ponownie do wartości 60% również z powodu złego napowietrzania w reaktorze. Efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  w trakcie fazy denitryfikacji wyniosła ponad 95%, wyjątek stanowiła 18 doba testu w którym efektywność ta wyniosła 55%. Było to spowodowane awarią pompki dozującej olej fuzlowy.

Tabela 4.7. Parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie pierwszej serii pomiarowej w pilotowym reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku

Parametr	Jednostka	Data wykonywanych badań				
		9.09	13.09	20.09	27.09	4.10
<b>Doba badań</b>	<b>d</b>	1	5	12	18	26
<b>Temperatura</b>	<b>°C</b>	17	20	18	18	17
<b>Dodatek odcieków</b>	<b>%</b>	5	5	5	5	5
<b>Zawiesina ogólna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	4,7	5,8	6,8	9,4	8,3
<b>Zawiesina organiczna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	4,1	4,1	4,9	6,5	6,0
<b>Stężenie tlenu rozpuszczonego</b>	<b>g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></b>	2	2	2	2	2
<b>Azot amonowy NH<sub>4</sub>-N faza nityfikacji</b>						
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	71,2	126,54	32,6	62,1	76,0
• koniec nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	43,6	111,0	0,15	9,91	30,1
• efektywność usuwania	<b>%</b>	38,8	14,4	99,5	84,0	60,4
<b>Azot azotanowy NO<sub>3</sub>-N faza denitryfikacji</b>						
• początek denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	37,9	15,9	23,3	53,14	38,6
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	0,4	0,76	0,85	23,7	1,22
• efektywność usuwania	<b>%</b>	98,9	95,2	96,4	55,4	96,8
<b>Azot ogólny N<sub>norg</sub> cały test</b>						
• początek nityfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	79,74	127,39	33,46	65,07	77,31
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	39,71	104,87	1,54	29,65	26,12
• efektywność usuwania	<b>%</b>	50,2	17,7	95,4	54,4	66,2

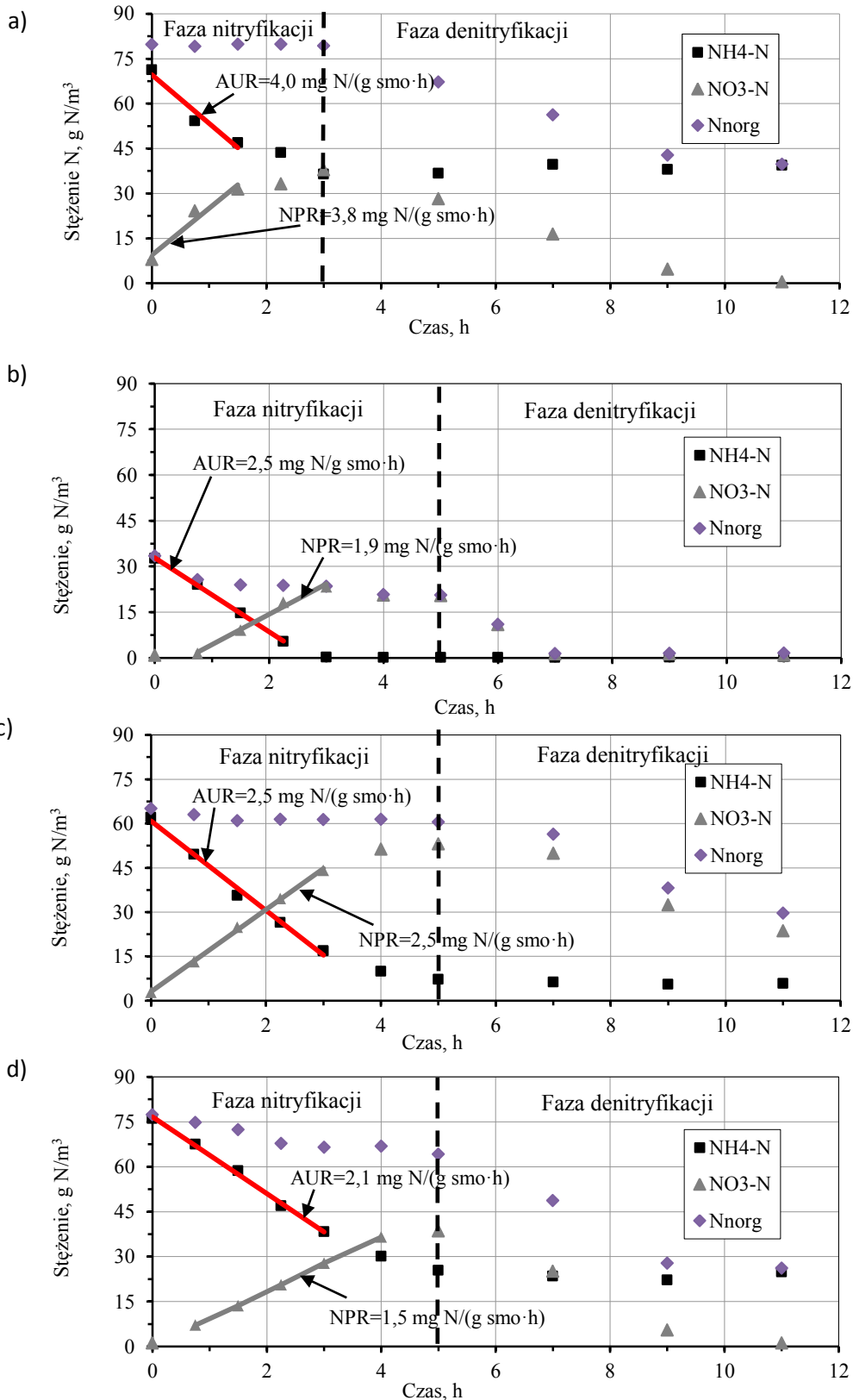
Zmienność szybkości nityfikacji i denitryfikacji w trakcie pierwszej serii pilotowej w reaktorze mieszczącym się w oczyszczalni ścieków w Wschód w Gdańsku przedstawione są na rysunku 4.53. Wyniki pomiarów NUR wahają się w przedziale od 1,4 do 3,3 mg N/(g smo·h). Natomiast wyniki AUR wahają się w przedziale od 2,1 do 4,0 mg N/(g smo·h), a szybkość NPR waha się w przedziale od 1,5 do 3,8 mg N/(g smo·h).



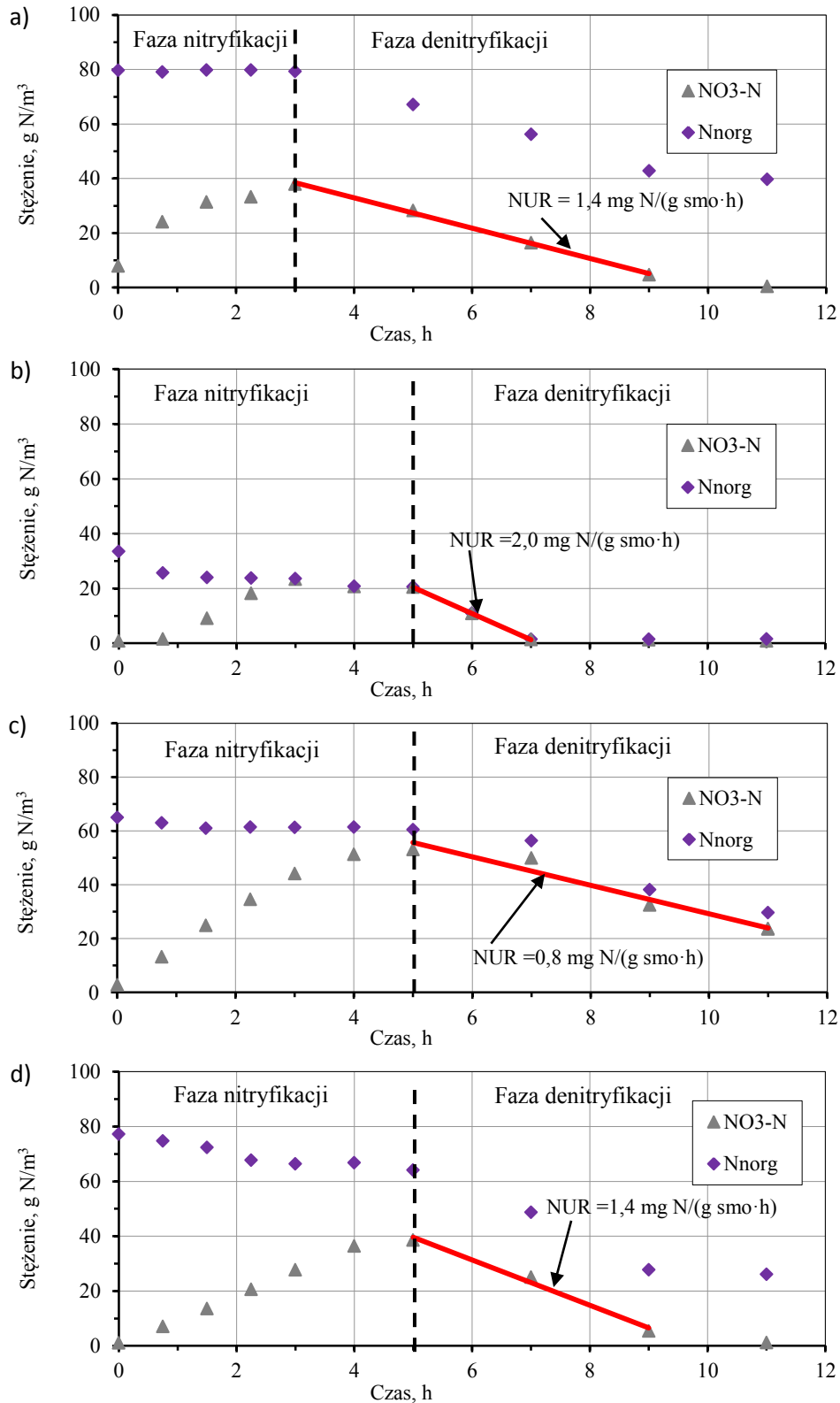
Rys. 4.53. Zmienność szybkości nityfikacji i denityfikacji w trakcie badań pilotowych w reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku, w pierwszej serii pomiarowej, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR i NPR, (b) zmiany szybkości denityfikacji NUR, NPR

Przykładowe wyniki pomiarów szybkości nityfikacji AUR i NPR (w 1,12,18 i 26 dobie) w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego przedstawiono na rysunku 4.54. Wybrano wyniki najlepiej obrazujące przebieg testu. Maksymalną wartość AUR zaobserwowano w pierwszej dobie wynoszącą 4,0 mg N/(g smo·h). W pozostałych dobach wahała się w przedziale od 2,1 do 2,5 mg N/(g smo·h). Natomiast maksymalną wartość NPR wynoszącą 3,8 mg N/(g smo·h) mierzono w pierwszej dobie. W pozostałych dobach utrzymywała się na stabilnym poziomie tj. od 1,5 do 2,0 mg N/(g smo·h).

Rysunek 4.55 przedstawia przykładowe wyniki pomiarów szybkości denityfikacji NUR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego (w 1,12,18 i 26 dobie). Maksymalną NUR otrzymano w 5 dobie i wynosiła 3,3 mg N/(g smo·h). W pozostałych dobach szybkość ta wahała się w przedziale od 0,8 do 2,0 mg N/(g smo·h).

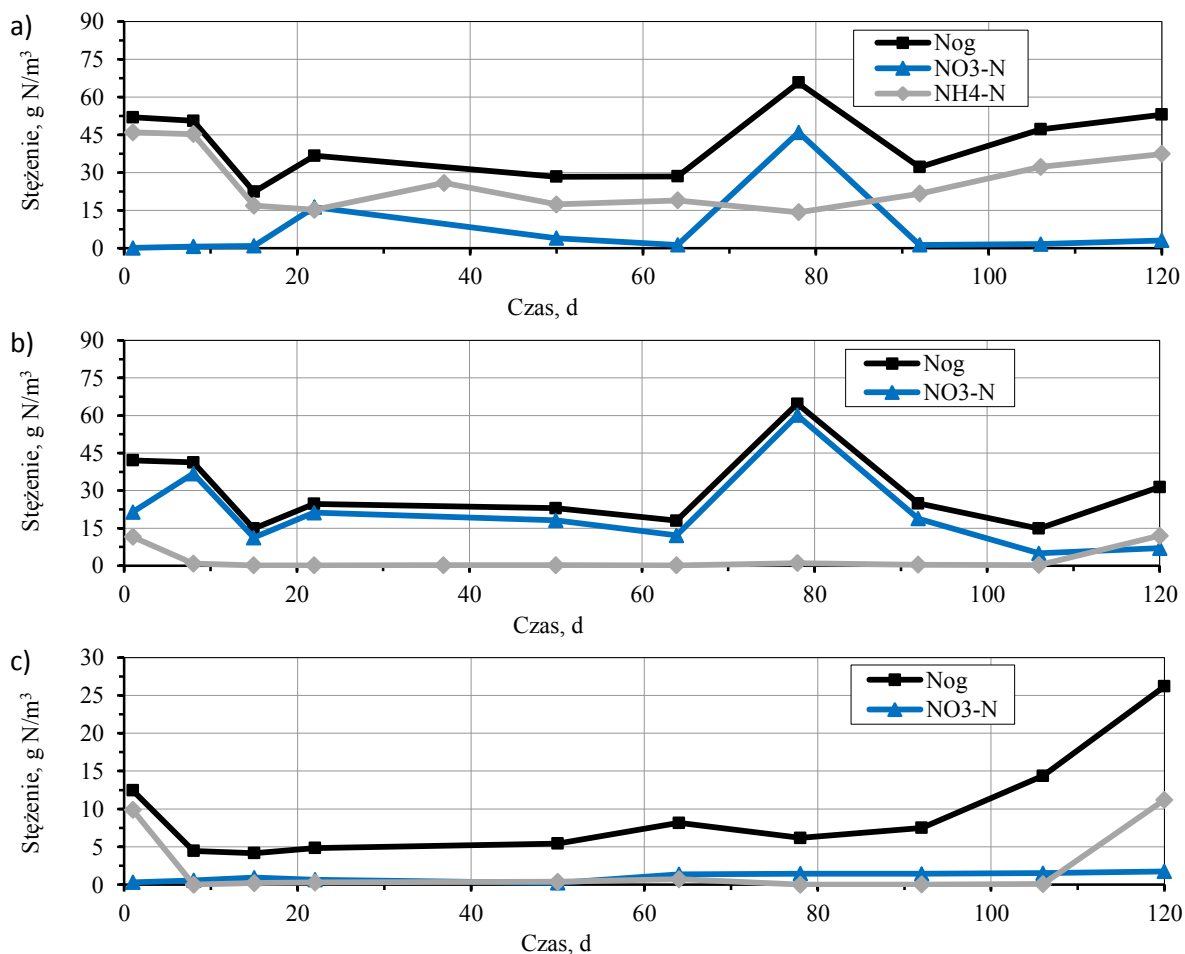


Rys. 4.54. Przykładowe wyniki szybkości denitryfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w pilotowym reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w pierwszej serii pomiarowej (a) 1 doba  $T=17^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $5,7 \text{ kg smo/m}^3$ , (b) adaptacja osadu 12 doba  $T=18^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $6,8 \text{ kg smo/m}^3$ , (c) 18 doba,  $T=18^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $9,3 \text{ kg smo/m}^3$ , (d) 26 doba  $T=17^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $8,3 \text{ kg smo/m}^3$



Rys. 4.55. Przykładowe wyniki szybkości denitryfikacji NUR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzyowego w reaktorze pilotowym w oczyszczalni ścieków w Wschód w Gdańsku w pierwszej serii pomiarowej: (a) 1 doba  $T=17^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $5,7 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (b) adaptacja osadu 12 doba  $T=18^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $6,8 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (c) 18 doba,  $T=18^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $9,3 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (d) 26 doba  $T=17^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $8,3 \text{ kg smo}/\text{m}^3$

Rysunek 4.56 przedstawia zmienność stężeń poszczególnych form azotu w drugiej serii badań pilotowych adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego. Dodatek odcieków w tej serii wynosił 2,5%-5% objętości reaktora w jednym cyklu pracy (12 h). Są to dużo niższe dawki niż w badaniach laboratoryjnych. Powodem niższych wartości była duża awaryjność układu. Dodatkowo w tym okresie trwały prace modernizacyjne w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w związku z tym odcieki do badań były gorszej jakości.

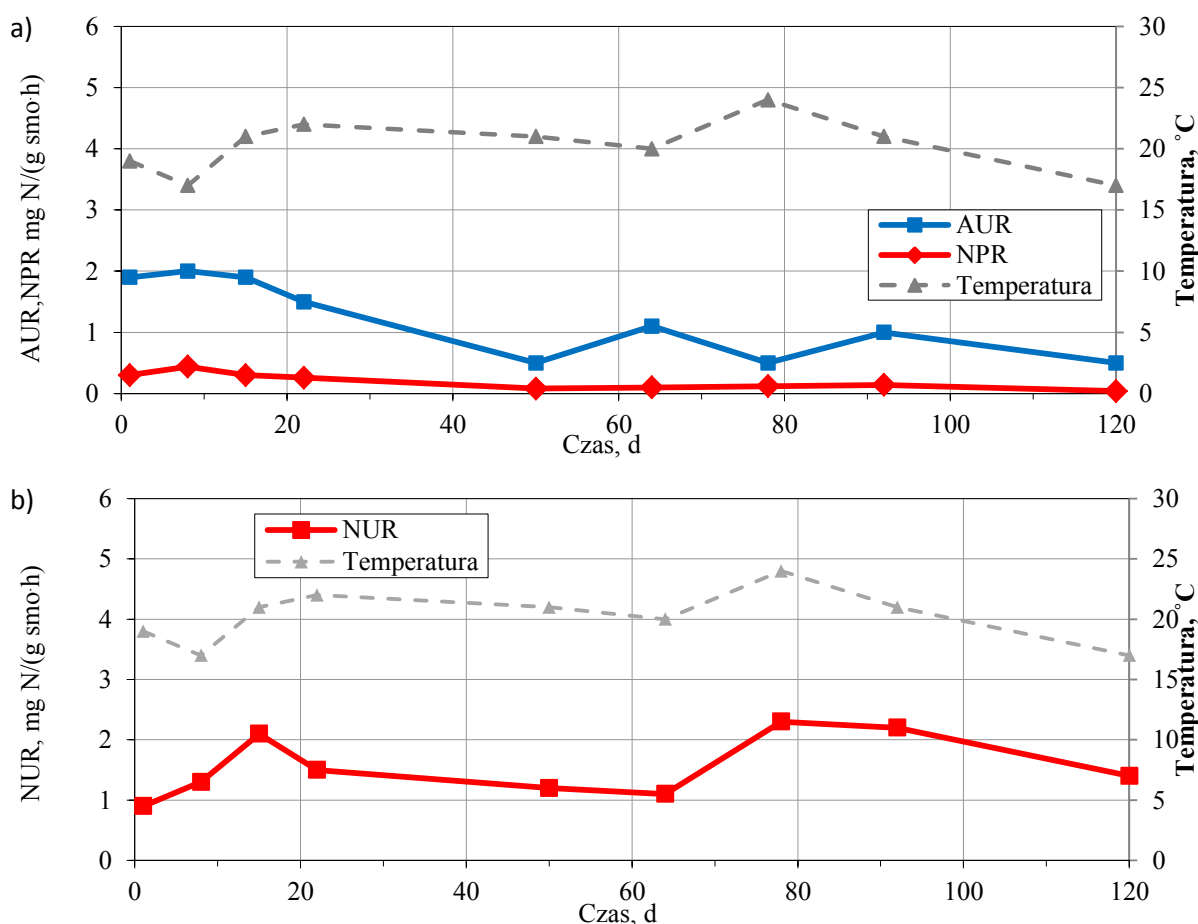


Rys. 4.56. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w pilotowym reaktorze SBR mieszczącym się w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku, w trakcie drugiej serii pomiarowej (a) początek fazy nityfikacji, (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denityfikacji

Tabela 4.8 przedstawia parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w postaci oleju fuzlowego w reaktorze SBR mieszczącym się na oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. Mimo bardzo niestabilnej pracy układu, efektywność usuwania azotu kształtowała się na wysokim poziomie. Do układu dozowano stosunkowo małą ilość odcieków 2-5% w jednym cyklu pracy reaktora, z powodu trwającej przebudowy linii osadowej na oczyszczalni i złej jakości odcieków. Natomiast efektywność usuwania NH<sub>4</sub>-N kształtowała się na poziomie powyżej

92% przez cały okres trwania testu. Wyjątek stanowiła 1 doba badań w której efektywność wyniosła 77,6%, powodem był za krótki czas fazy nityfikacji. Również ostatniego dnia testu (120 doba) efektywność ta wyniosła jedynie 67% powodem była obniżająca się temperatura. Natomiast efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  w trakcie fazy denitryfikacji wyniosła ponad 92%, wyjątek stanowił ostatni dzień testu w którym efektywność ta wyniosła 75%. Efektywność usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  podczas badań kształtowała się na poziomie powyżej 76%, jedynie 120 dnia była niższa i wyniosła 52%. W badaniach prowadzonych na oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku obliczone stężenie FA, FNA były niskie (około  $0 \text{ g N/m}^3$ ) w badaniach nie obserwowano również akumulacji azotynów.

Rysunek 4.57 przedstawia zmienność szybkości nityfikacji i denitryfikacji w drugiej serii pilotowej mieszczącej w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. Szybkość NUR, AUR, NPR były niskie w stosunku do badań laboratoryjnych.



Rys. 4.57. Zmienność szybkości nityfikacji i denitryfikacji w reaktorze pilotowym SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku, w drugiej serii pomiarowej, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR i NPR, (b) zmiany szybkości denitryfikacji NUR, NPR

Rysunek 4.58 przedstawia wybrane wyniki pomiarów AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w oczyszczalni ścieków w Gdańsku w drugiej serii pomiarowej (1,15,50 i 92 doba). Mierzona szybkość procesu nityfikacji AUR utrzymywała się na stabilnym poziomie i wahała się w przedziale od 0,5 do 1,9 mg N/(g smo·h). Maksymalny NPR uzyskano w 7 dobie i wynosił 2,2 mg N/(g smo·h). W pozostałych dniach szybkość NPR wahała się w przedziale od 0,2 do 1,5 mg N/(g smo·h).

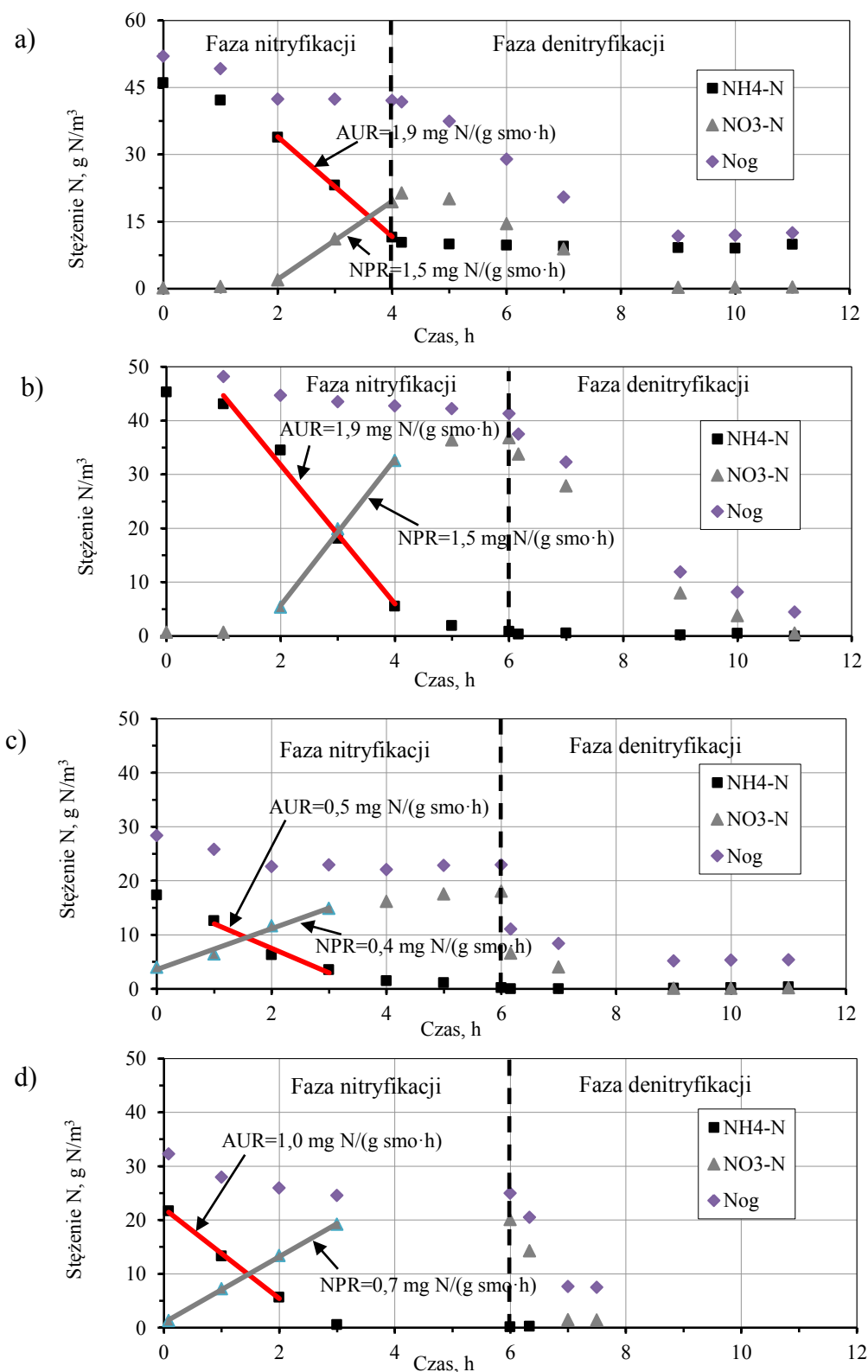
Natomiast wybrane wyniki pomiarów szybkości denityfikacji (NUR) w tych samych badaniach przedstawiono na rysunku 4.5 (w 1,15,50 i 92 dobie). Szybkość denityfikacji NUR wahała się w przedziale od 0,9 do 2,3 mg N/(g smo·h). Uzyskane szybkości są dużo niższe od prezentowanych w serii laboratoryjnej, czy uzyskanych w układzie pilotowym na oczyszczalni ścieków w Słupsku (opisane w punkcie 4.4.2 i 4.5.2). Powodem otrzymania niższych wartości jest wcześniej wspomniana niestabilna praca układu wynikająca ze złej jakości odcieków.



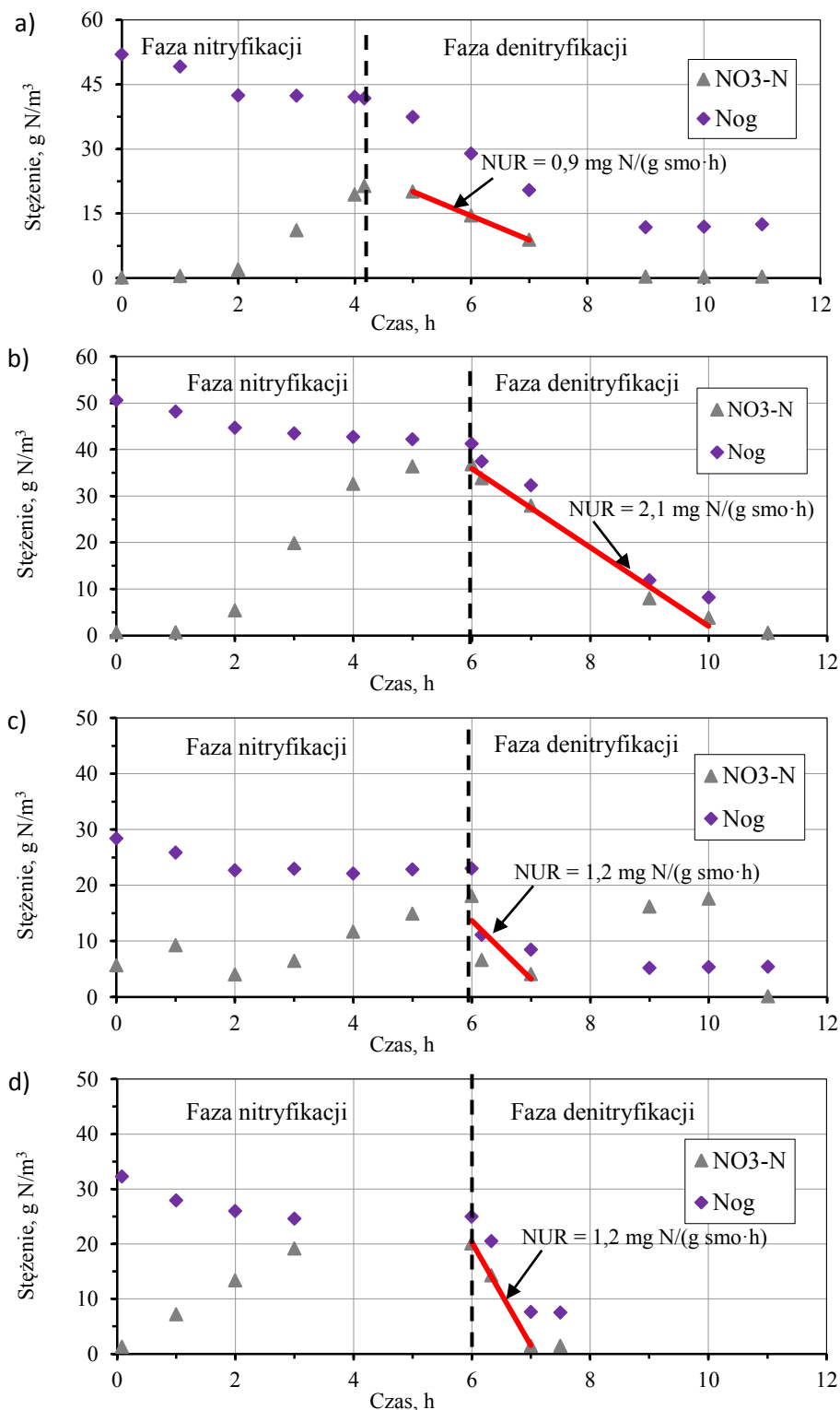
Wyniki badań

Tabela 4.8. Parametry pracy efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzowego w trakcie drugiej serii pomiarowej w pilotowym reaktorze SBR mieszczącym się w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku

Parametr	Jednostka	Data wykonywanych badań									
		25.05	5.06	12.06	19.06	17.07	31.07	14.08	28.08	11.09	25.09
<b>Doba badań</b>	<b>d</b>	1	8	15	22	50	64	78	92	106	120
<b>Temperatura</b>	<b>°C</b>	19	17	21	22	21	20	24	21		17
<b>Dodatek odcieków</b>	<b>%</b>	2,5	2,5	2,5	2,5	5	5	2,5	2,5	2,5	2,5
<b>Zawiesina ogólna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	8,1	9,6	8,1	6,5	10,6	9,5	9,5	11,9	11,0	11,3
<b>Zawiesina organiczna</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	6,0	6,6	6,1	4,9	9,0	8,2	7,3	8,6	8,9	9,2
<b>Stężenie tlenu rozpuszczonego</b>	<b>g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></b>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>Azot amonowy NH<sub>4</sub>-N cały test</b>											
• początek nitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	46	45,3	16,9	15,23	17,4	19	14,3	21,7	32,3	37,4
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	9,87	0,01	0,22	0,29	0,38	0,72	0,01	0,25	0,08	11,2
• efektywność usuwania	<b>%</b>	78,54	100	98,7	98,1	97,8	96,2	99,9	98,8	99,8	70,1
<b>Azot amonowy NH<sub>4</sub>-N faza nitryfikacji</b>											
• początek nitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	46	45,3	16,9	15,23	17,4	19	14,3	21,7	32,3	37,4
• koniec nitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	10,3	0,85	0,12	0,17	0,22	0,12	1,03	0,42	0,06	12,0
• efektywność usuwania	<b>%</b>	77,6	98,6	99,3	98,9	98,7	99,4	92,8	98,1	99,8	67,9
<b>Azot azotanowy NO<sub>3</sub>-N faza denitryfikacji</b>											
• początek denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	21,4	36,8	11,3	21,32	18,1	13,2	60,1	18,8	-	6,95
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	0,31	0,57	0,93	0,65	0,24	1,38	1,45	1,43	-	1,76
• efektywność usuwania	<b>%</b>	98,6	98,5	91,8	96,9	98,7	89,6	97,8	92,4	-	74,7
<b>Azot ogólny N<sub>og</sub> cały test</b>											
• początek nitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	51,97	50,56	22,44	36,74	28,39	28,54	65,75	32,25	47,23	53,05
• koniec denitryfikacji	<b>g N/m<sup>3</sup></b>	12,44	4,46	4,16	4,85	5,42	8,16	6,18	7,51	14,38	25,09
• efektywność usuwania	<b>%</b>	76,1	91,2	81,5	86,8	80,9	71,4	92	76,7	69,6	52,7



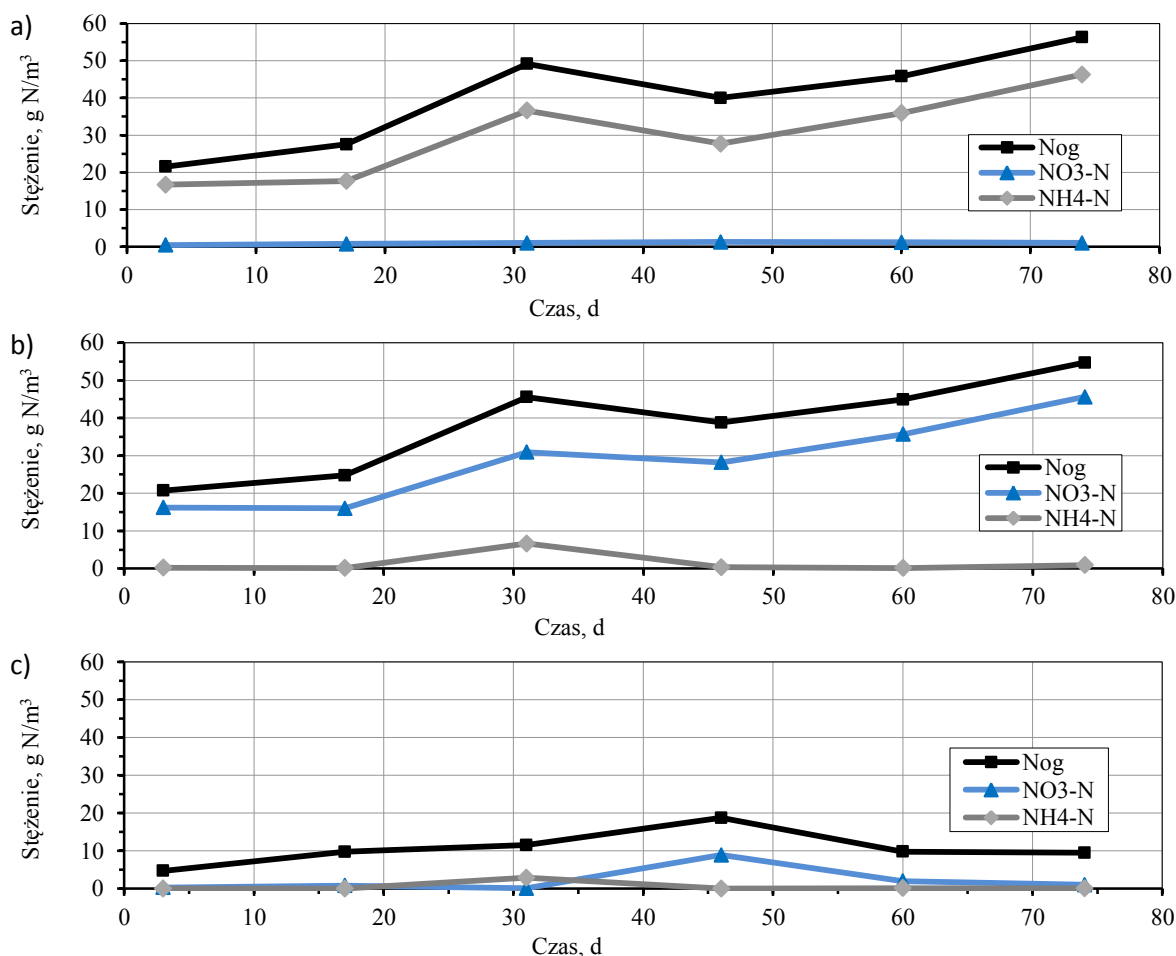
Rys. 4.58. Przykładowe wyniki szybkości nityfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze pilotowym SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w drugiej serii pomiarowej (a) 1 doba T=19°C, stężenie osadu 8,1 kg smo/m<sup>3</sup>, (b) adaptacja osadu 15 doba T=21°C, stężenie osadu 8,1 kg smo/m<sup>3</sup>, (c) adaptacja osadu 50 doba, T=21°C, stężenie osadu 10,6 kg smo/m<sup>3</sup>, (d) adaptacja osadu 92 doba T=19°C, Stężenie osadu 11,9 kg smo/m<sup>3</sup>



Rys. 4.59. Przykładowe wyniki szybkości denityfikacji (NUR) w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w pilotowym reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku, w drugiej serii pomiarowej: (a) 1 doba  $T=19^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $8,1 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (b) adaptacja osadu 15 doba  $T=21^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $8,1 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (c) adaptacja osadu 50 doba,  $T=21^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $10,6 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (d) adaptacja osadu 92 doba  $T=19^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $11,9 \text{ kg smo}/\text{m}^3$

#### 4.5.2. Reaktor SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku

Rysunek 4.60 przedstawia wahania stężeń poszczególnych form azotu na początku i końcu fazy nityfikacji oraz na końcu fazy denityfikacji, w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w układzie pilotowym mieszczącym się w oczyszczalni ścieków w Słupsku. Dodatek odcieków był zwiększany i wynosił 2,5% na jeden cykl reaktora (12 h) w pierwszych dobach badań do 7,5% w ostatnich dobach badań. Pomimo zwiększonej dawki odcieków efektywność usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  i  $\text{NO}_3\text{-N}$  była bardzo wysoka.



Rys. 4.60. Zmienność różnych form azotu podczas adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w trakcie badań w pilotowym reaktorze SBR mieszczącym się w oczyszczalni ścieków w Słupsku (a) początek fazy nityfikacji, (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denityfikacji

W Tabeli 4.9 przedstawiono parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w układzie pilotowym mieszczącym się na oczyszczalni ścieków w Słupsku. Efektywność usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  wynosiła ponad 98% przez cały okres trwania testu, wyjątek stanowi 30 doba, w której efektywność spadała do 81%. Powodem tego była obniżająca się temperatura i zwiększenie

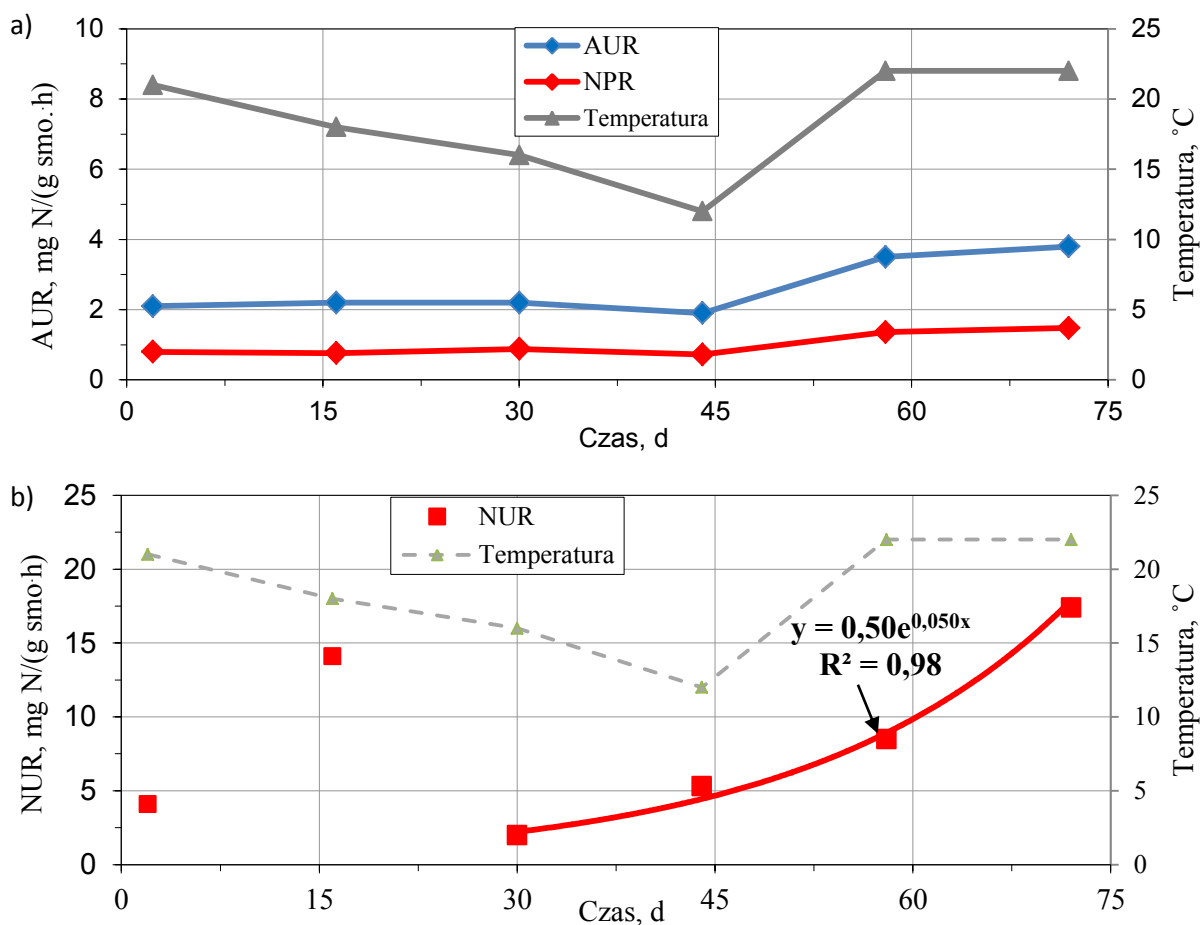
dotatku odcieków. Natomiast efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  w fazie denitryfikacji wynosiła ponad 95%, wyjątek stanowi 44 doba, w której do reaktora dodano za małą dawkę zewnętrznego źródła węgla i efektywność spadła do 68%. Efektywność usuwania azotu  $\text{N}_{\text{og}}$  w trakcie badań wahała się w granicach 64% do 83%. Niższą efektywność usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  osiągnięto również w 44 dobie i wynosiła ona 53%. Najniższą efektywność usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  wynika zarówno o połowę mniejszej dawki oleju fuzlowego, oraz obniżającej się temperatury ( $12^\circ\text{C}$ )

Tabela 4.9. Parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie badań w pilotowym SBR mieszczącym się w oczyszczalni ścieków Słupsku

Parametr	Jednostka	Data wykonywanych badań					
		18.09	2.10	16.10	30.10	13.11	27.11
Dzień badań	d	2	16	30	44	58	72
Temperatura	$^\circ\text{C}$	21	18	16	12	22	22
Dodatek odcieków	%	2,5	2,5	5	5	5	7
Zawiesina ogólna	$\text{kg/m}^3$	5,29	6,16	4,42	4,27	4,2	5,22
Zawiesina organiczna	$\text{kg/m}^3$	3,85	4,37	3,31	3,04	3,03	3,93
Stężenie tlenu rozpuszczonego	$\text{gO}_2/\text{m}^3$	2	2	2	2	2	2
<b>Azot amonowy <math>\text{NH}_4\text{-N}</math> faza nitryfikacji</b>							
• początek nitryfikacji	$\text{g N/m}^3$	16,7	17,7	36,6	27,7	35,9	46,3
• koniec denitryfikacji	$\text{g N/m}^3$	0,21	0,12	6,65	0,33	0,14	0,1
• efektywność usuwania	[%]	98,7	99,3	81,8	98,8	99,6	99,8
<b>Azot azotanowy <math>\text{NO}_3\text{-N}</math> faza denitryfikacji</b>							
• początek denitryfikacji	$\text{g N/m}^3$	16,2	16,0	30,5	28,2	35,7	44,9
• koniec denitryfikacji	$\text{g N/m}^3$	0,31	0,79	1,09	8,9	2,0	1,0
• efektywność usuwania	%	98,1	95,1	96,4	68,4	94,4	97,8
<b>Azot ogólny <math>\text{N}_{\text{og}}</math> cały test</b>							
• początek nitryfikacji	$\text{g N/m}^3$	21,56	27,53	46,2	39,9	45,8	56,3
• koniec denitryfikacji	$\text{g N/m}^3$	4,71	9,74	11,5	18,7	9,8	9,5
• efektywność usuwania	%	78,2	64,6	75,0	53,1	78,7	83,1

Stężenie FA i FNA w trakcie badań w oczyszczalni ścieków w Słupsku było bardzo niskie około  $0 \text{ g N/m}^3$ . Wyniki zmienności szybkości nityfikacji i denityfikacji przedstawia rysunku 4.61. Wyniki pomiarów szybkości AUR wahały się w przedziale od  $2,2 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$  do  $3,8 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ . Natomiast szybkości NPR wahały się w przedziale od  $1,9$  do  $3,7 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ . Szybkość NUR rosła od 30 doby wg równania 4,7.

$$y=0,50e^{0,050x}, R^2=0,98 \quad (4.7)$$

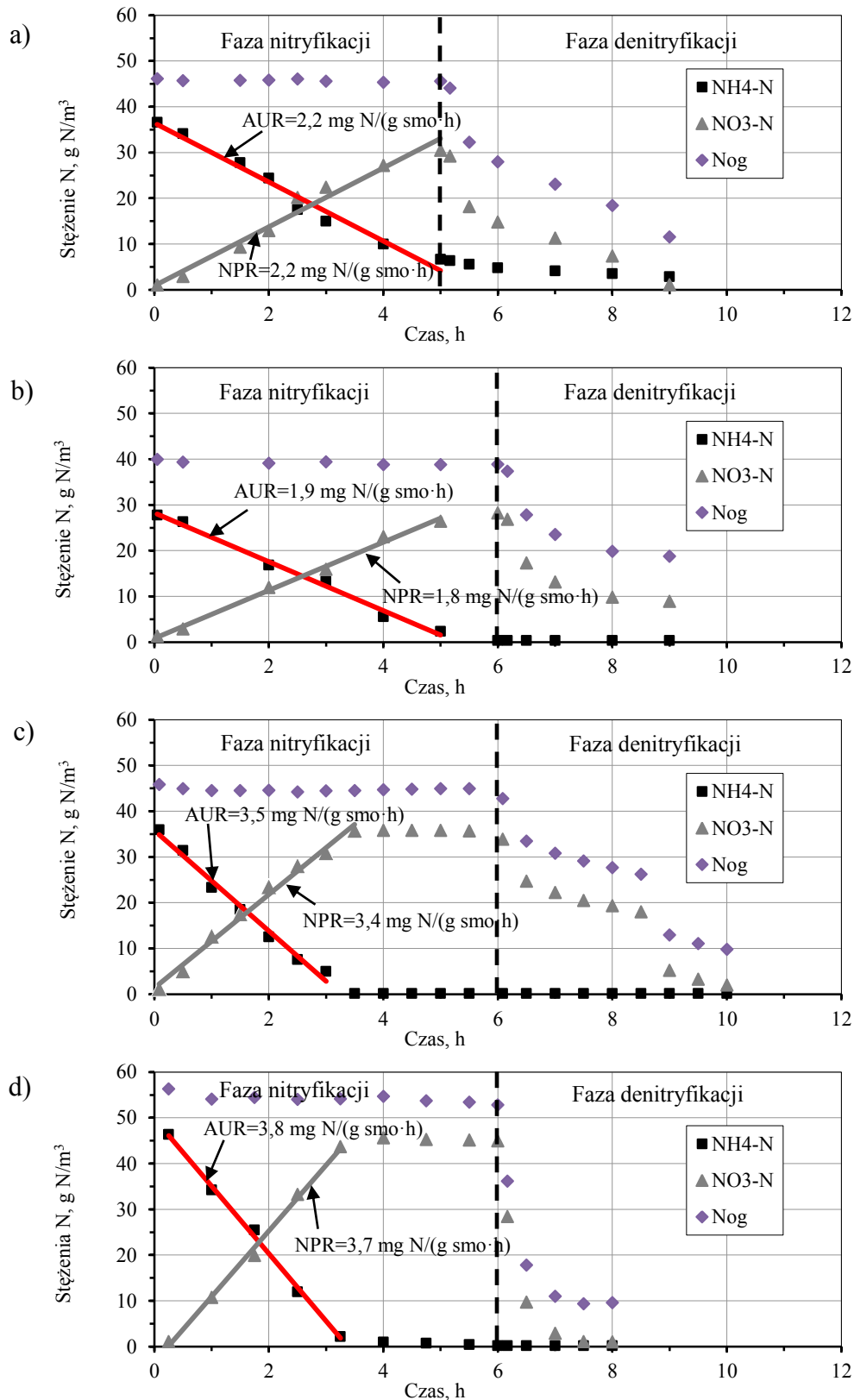


Rys. 4.61. Zmienność szybkości nityfikacji i denityfikacji w trakcie badań reaktora pilotowego SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR i NPR, (b) zmiany szybkość denityfikacji NUR, NPR

Na rysunku 4.62 przedstawiono wybrane wyniki AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w oczyszczalni ścieków w Słupsku (w 30,44,58 i 72 dobie). Przedstawione wyniki najlepiej obrazują przebieg badań. Mierzona szybkość AUR utrzymywała się na stabilnym poziomie do 44 doby trwania badań i wynosiła średnio od  $2,1 (\pm 0,2) \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ , po podniesieniu temperatury w reaktorze do  $22^\circ\text{C}$ , szybkość nityfikacji wzrosła do  $3,5 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ . Po kolejnych 14 dobach obserwowano

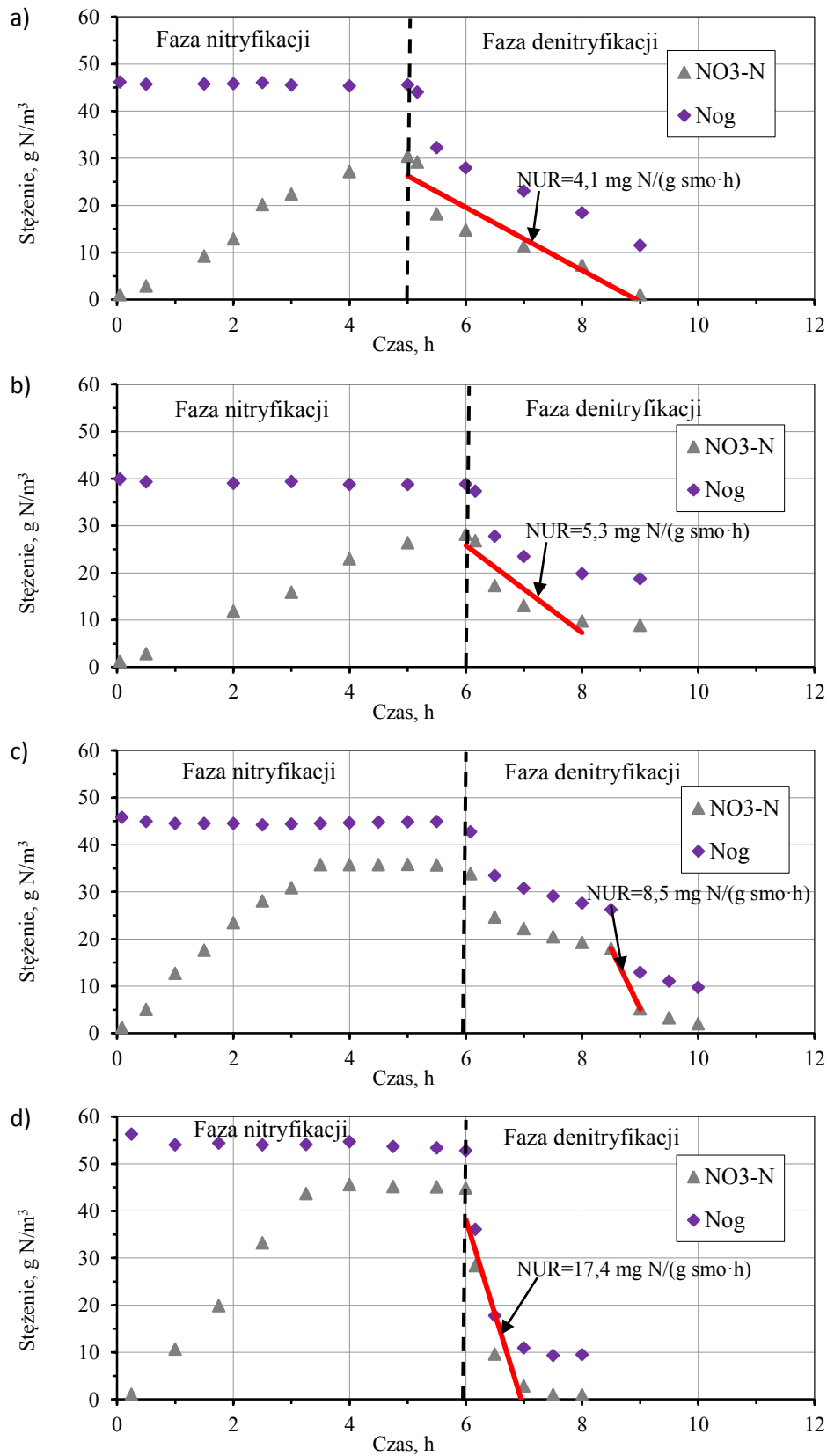
kolejny niewielki jej wzrost do 3,8 mg N/(g smo·h). Najniższą szybkość AUR wynoszącą 1,9 mg N/(g smo·h), zaobserwowano w 44 dobie gdzie temperatura w reaktorze wynosiła 12°C. Mierzona szybkość NPR również utrzymywała się na stabilnym poziomie do 44 doby trwania testu i wynosił 2,0 ( $\pm 0,2$ ) mg N/(g smo·h), po podniesieniu temperatury w reaktorze do 22°C, produkcja azotanów w tej samej fazie w reaktorze wzrosła do 3,4 mg N/(g smo·h), a po kolejnych dniach do 3,7 mg N/(g smo·h). Również najniższą wartość produkcji azotanów w fazie nitryfikacji wynoszącą 1,8 mg N/(g smo·h), zaobserwowano w 44 dobie w której temperatura w reaktorze była najniższa.

Na rysunku 4.63 przedstawiono przykładowe wyniki szybkości denitryfikacji NUR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w oczyszczalni ścieków w Słupsku. W trakcie pierwszych dwóch tygodni adaptacji, mierzona szybkość NUR wzrosła z wartości 4,1 mg N/(g smo·h) do wartości 14,1 mg N/(g smo·h). W kolejnych 14 dobach mierzona szybkość NUR spadła do wartości 2,0 mg N/(g smo·h). Powodem był błąd w ustawieniu pompki dozującej olej fuzlowy, dodatek zewnętrznego źródła węgla stanowił w tym okresie 3:1 g ChZT/g N znajdującego się w reaktorze. Drugim powodem niższej szybkości denitryfikacji była wciąż obniżająca się temperatura, która w czwartym tygodniu pracy układu spadła do 16°C. Po wyeliminowaniu błędu, w pompce dozującej zewnętrzne źródło węgla w 44 dniu zaczęto obserwować wzrost NUR z 2,0 mg N/(g smo·h) do 5,3 mg N/(g smo·h), przy temperaturze 12°C. Na kolejne tygodnie pracy reaktora, w związku z wciąż obniżającą się temperaturą, w reaktorze zamontowano grzałki elektryczne i podniesiono temperaturę w reaktorze do 22°C. W 58 dobie obserwowano wzrost szybkości denitryfikacji do 8,5 mg N/(g smo·h), natomiast w 72 dobie otrzymano szybkość denitryfikacji wynoszącą 17,4 mg N/(g smo·h).



Rys. 4.62. Przykładowe wyniki szybkości denitryfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i olejów fuzlowych w pilotowym reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku (a) 30 dzień  $T=16^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $3,3 \text{ kg smo/m}^3$ , (b) adaptacja osadu 44 dzień  $T=12^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo/m}^3$ , (c) adaptacja osadu dzień 58  $T=22^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo/m}^3$ , (d) adaptacja osadu 72 dzień  $T=22^{\circ}\text{C}$ , Stężenie osadu  $3,9 \text{ kg smo/m}^3$





Rys. 4.63. Przykładowe wyniki szybkości denitryfikacji NUR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i olejów fuzlowych w reaktorze pilotowym w oczyszczalni ścieków w Słupsku, (a) 30 dzień  $T=16^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,3 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (b) adaptacja osadu 44 dzień  $T=12^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (c) adaptacja osadu 58 dzień  $T=22^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (d) adaptacja osadu 72 dzień  $T=22^\circ\text{C}$ , Stężenie osadu  $3,9 \text{ kg smo}/\text{m}^3$

## 5.0 Dyskusja uzyskanych wyników

Mierzona szybkość denitryfikacji NUR otrzymana w badaniach wpływu azotynów na proces nitryfikacji-denitryfikacji, zarówno z dodatkiem jak i bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  wynosiła około  $1,4 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  z zastosowaniem oleju fuzlowego i etanolu (Tabela 5.1).

Wykonując te same badania z osadem zaadaptowanym do etanolu i oleju fuzlowego, szybkości NUR wyniosły odpowiednio  $6,1 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  i  $8,1 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ . Zarówno w testach z osadem niezaadaptowanym jak i zaadaptowanym temperatura procesu wynosiła  $20\text{--}25^\circ\text{C}$ , a stosunek ChZT/N wynosił  $6:1 \text{ g O}_2/\text{g N}$ . Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dodatek  $\text{NaNO}_2$  nie wpływa istotnie na szybkość procesu denitryfikacji. W testach adaptacji osadu do odcieków i etanolu w skali laboratoryjnej otrzymano w 36 dobie badań maksymalną szybkość NUR na poziomie  $20,6 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ . Również podczas adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego otrzymano maksymalną szybkość NUR wynoszącą  $15,3 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  w 36 dobie badań. Zarówno badania z etanolem jak i z olejem fuzlowym prowadzone były w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  i początkowym stosunku ChZT/N wynoszącym  $6:1 \text{ g O}_2/\text{g N}$ . Wyniki w Słupsku były zbliżone do szybkości denitryfikacji mierzonych w warunkach laboratoryjnych. Najwyższą mierzoną szybkość NUR, wynoszącą  $17,4 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  uzyskano w 72 dobie badań.

Uzyskane wyniki NUR dla osadu niezaadaptowanego w trakcie badań wpływu azotynów na proces nitryfikacji–denitryfikacji są w większości niższe od prezentowanych w literaturze (Tabela 2.7). Podobne szybkości denitryfikacji, tj.  $0,6\text{--}1,7 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ , podają [Mąkinia i wsp. \(2012\)](#) w reaktorze laboratoryjnym nieprzepływowym przy stosunku ChZT/N  $5,9 (\pm 0,83) \text{ g O}_2/\text{g N}$ . Wyższe szybkości uzyskali [Swinarski i wsp. \(2009a, 2009b\)](#), a wyniosły one odpowiednio  $2,4\text{--}6,0 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  (w temperaturze  $19,7\text{--}22,7^\circ\text{C}$ ) oraz  $2,0 (\pm 0,9) \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  (w temperaturze  $18,8\text{--}20,6^\circ\text{C}$ ). Również [Peng i wsp. \(2007\)](#), prowadząc proces w reaktorze laboratoryjnym SBR, otrzymali szybkość  $\text{NUR}=3,2 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ , przy zastosowaniu etanolu. Natomiast [Hagman i wsp. \(2008\)](#), stosując kwas octowy i mieszaninę octanu z metanolem otrzymali szybkości denitryfikacji wynoszące odpowiednio  $4,5 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$  oraz  $5,8 \text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ . Z prezentowanych wyników widać, że na szybkość procesu denitryfikacji ma wpływ temperatura procesu, rodzaj źródła węgla, a także odpowiedni stosunek ChZT/N.

Wyniki uzyskane w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w postaci etanolu są porównywalne do uzyskanych przez [Oh i Silverstein \(1999\)](#), którzy przez 3,5 miesiąca prowadzili badania denitryfikacji z etanolem. Badania te były prowadzone przy stężeniu tlenu od  $0,00$  do  $2,04\pm 0,15 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , przy stałym pH  $7,5\pm 0,5$  i

stosunku ChZT/N = 2,4 g O<sub>2</sub>/g N. Najwyższą szybkość denitryfikacji, wynoszącą 21,4 mg N/(g smo·h), otrzymali przy braku tlenu w reaktorze. Natomiast przy zwiększeniu stężenia rozpuszczonego tlenu do 2,04±0,15 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, szybkość procesu spadła do 3,3±0,4 mg N/(g smo·h). Niższe szybkości denitryfikacji podczas adaptacji do etanolu w warunkach laboratoryjnych otrzymali [Gu i Onnis-Hayden \(2010\)](#) oraz [Tora i wsp. \(2011\)](#). Szybkości te wyniosły odpowiednio 12,0 mg N/(g smo·h) oraz 7,1 mg N/(g smo·h). [Tora i wsp. \(2011\)](#) uzyskali maksymalną szybkość denitryfikacji w 18 dobie adaptacji, przy stosunku ChZT/N wynoszącym 3,0±0,2 g O<sub>2</sub>/g N i temperaturze 23°C. [Peng i wsp. \(2006\)](#) porównali w reaktorach laboratoryjnych SBR wpływ trzech różnych źródeł węgla: metanolu, etanolu i kwasu octowego w okresie 40 dób, temperaturze 20°C i przy stosunku ChZT/N = 4,5 g O<sub>2</sub>/g N i stężeniu azotu 40-80 g N/m<sup>3</sup>. Otrzymali następujące szybkości: 3,2 mg N/(g smo·h) dla metanolu, 9,6 mg N/(g smo·h) dla etanolu oraz 12 mg N/(g smo·h) dla kwasu octowego. Wyższą szybkość procesu denitryfikacji (=29,6 mg N/(g smo·h)) otrzymali [Mokhayeri i wsp. \(2009\)](#)). Natomiast najwyższe szybkości NUR zaobserwowali [Christensson i wsp. \(1994\)](#) prowadząc badania na czystej kulturze bakterii heterotroficznych. Szybkości te wyniosły odpowiednio 139 mg N/(g smo·h) z etanolem oraz 91 mg N/(g smo·h) z metanolem w temperaturze 25°C. Prezentowana przez [Gu i Onnis-Hayden \(2010\)](#) i [Tora i wsp. \(2011\)](#) niższa szybkość denitryfikacji związana jest prawdopodobnie z niższym stosunkiem ChZT/N. Prowadząc badania w skali laboratoryjnej w czwartej serii można było zauważyć, że w pierwszych dobach adaptacji potrzebny był stosunek ChZT/N na poziomie 6:1 g O<sub>2</sub>/g N, jednak po 10 dobie testu, ten stosunek został obniżony do 4:1 g O<sub>2</sub>/g N z powodu akumulacji ChZT w reaktorze.

Porównując wyniki badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego z wynikami badań adaptacji z zastosowaniem etanolu oraz szybkością denitryfikacji podawaną przez innych autorów dla różnych źródeł węgla, olej fuzlowy okazał się być bardzo skutecznym źródłem węgla. Podobne wyniki otrzymali [Gong i wsp. \(2003\)](#), w badaniach adaptacji osadu do kwasu octowego. Maksymalna szybkość NUR wynosiła 16,9 mg N/(g smo·h) w temperaturze 22±2°C. Dla porównania wspomniani autorzy prowadzili proces denitryfikacji w tej samej temperaturze, jednak bez dodatku zewnętrznego źródła węgla. W tym przypadku szybkość NUR była znacznie niższa i wynosiła 5,2 mg N/(g smo·h). Wyższą szybkość denitryfikacji, odpowiednio 21 mg N/(g smo·h) i 29,8 mg N/(g smo·h), otrzymali [Foglar i wsp. \(2005\)](#) oraz [Fernandez-Nava i wsp. \(2008\)](#) prowadząc proces adaptacji do metanolu. [Fernandez-Nava i wsp. \(2008\)](#) prowadzili proces w temperaturze 20±1°C i stosunku ChZT/N = 3,4 g O<sub>2</sub>/g N. Skuteczność oleju fuzlowego można porównywać również z innym alternatywnym źródłem węgla, takim jak odpad z produkcji słodczy. Odpad ten zastosowali

Fernandez i wsp. (2010) w swoich 3-tygodniowych badaniach w reaktorze SBR. Autorzy otrzymali znacznie wyższą maksymalną szybkość denitryfikacji wynoszącą 41,6 mg N/(g smo·h) przy stosunku ChZT/N = 5-6 g O<sub>2</sub>/g N. Niższą maksymalną szybkość denitryfikacji, wynoszącą 10,4 mg N/(g smo·h) otrzymali Tora i wsp. (2011) przy zastosowaniu glicerolu. W przeprowadzonych badaniach własnych w skali laboratoryjnej z olejem fuzlowym i etanolem uzyskano podobną szybkość NUR.

Wyniki pomiaru szybkości denitryfikacji NUR uzyskane w reaktorze pilotowym w Słupsku potwierdziły wyniki z serii laboratoryjnej. Najbardziej zbliżoną szybkość NUR do wyników otrzymanych w skali pilotowej otrzymali Hagman i wsp. (2008). Autorzy prowadzili badania w reaktorze w skali technicznej i wynosiła ona 15 mg N/(g smo·h) (w reaktorze z osadem czynnym zaadaptowanym do etanolu) oraz 2,5 mg N/(g smo·h) (w reaktorze z osadem niezaadaptowanym). Niższe wyniki NUR przedstawili Bikers i Oostrom (2000), którzy otrzymali w reaktorze pilotowym SBR maksymalną szybkość denitryfikacji = 10,5 mg N/(g smo·h) stosując ścieki z przetwórstwa mięsnego jako zewnętrzne źródło węgla. Również Mąkinia i wsp. (2012), dodając olej fuzlowy do ciągu głównego oczyszczalni ścieków w Gdyni, Poznaniu i Jastrzębiu Zdroju, otrzymali szybkość odpowiednio 1,5 mg N/(g smo·h), 1,7-2,7 mg N/(g smo·h) i 1,9-3,4 mg N/(g smo·h). Badania adaptacji w Gdyni i Poznaniu prowadzone były przez okres 90 dób, natomiast w Jastrzębiu Zdroju przez okres 48 dób (Mąkinia i wsp., 2014). Autorzy prowadzili również badania adaptacji osadu do oleju fuzlowego w przepływowym laboratoryjnym układzie JHB i otrzymali szybkości NUR wynoszącą 2-6 mg N/(g smo·h) w trakcie ponad 100 dób adaptacji (Mąkinia i wsp., 2014). Z prezentowanych wyników widać, że uzyskana szybkość 17,4 mg N/(g smo·h) jest znacząco wyższa od wartości prezentowanych przez innych autorów. W początkowym okresie badań adaptacji w Słupsku, szybkość denitryfikacji wzrastała wolniej. Było to związane z obniżającą się temperaturą w reaktorze. Dopiero po podniesieniu temperatury w reaktorze do 22°C, szybkość zaczęła rosnać w podobnym tempie jak w badaniach laboratoryjnych. Dodatkowo, od 58 do 62 doby testu, do reaktora dodawano dawkę oleju fuzlowego w zmniejszonej ilości tj. 3:1 g O<sub>2</sub>/g N. Pomimo tego szybkość denitryfikacji wzrastała, co może sugerować, że w pierwszych dobach badań potrzebna jest wyższa dawka zewnętrznego źródła węgla np. 6:1 g O<sub>2</sub>/g N, jednak przy dłuższym okresie badań dawkę tę można obniżyć. Znacząco wyższe szybkości NUR, otrzymane z osadem zaadaptowanym do odcieków i zewnętrznego źródła węgla, świadczą, że dla uzyskania lepszego procesu denitryfikacji, konieczny jest czas adaptacji zarówno do zewnętrznego źródła węgla jak i do odcieków.

Dyskusja uzyskanych wyników

Tabela 5.1 Zestawienie szybkości konwencjonalnego procesu denitryfikacji uzyskanych w badaniach laboratoryjnych i pilotowych

osad	Źródło węgla	Czas adaptacji d	NUR mg N/(g smo·h)	Temp. °C	Badany układ
<b>Testy wsadowe</b>					
osad niezadaptowany	olej fuzlowy	-	1,4(±0,3)	20	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z odciekami z Gdyni bez NaNO <sub>2</sub>
		-	1,4(±0,3)	20	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z odciekami z Gdyni z NaNO <sub>2</sub>
		-	1,4(±0,1)	20	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z odciekami z Gdańska bez NaNO <sub>2</sub>
		-	1,4(±0,1)	20	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z odciekami z Gdańska z NaNO <sub>2</sub>
osad zaadaptowany	etanol	36	6,1	20	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z osad zaadaptowany do etanolu
	olej fuzowy	36	8,1	20	NaNO <sub>2</sub> Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z osad zaadaptowany do oleju fuzlowego NaNO <sub>2</sub>
<b>Adaptacja osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla</b>					
osad zaadaptowany	etanol	26	0,6 -11,1	25	Reaktor laboratoryjny SBR z odciekami z Gdańska o objętości 4 dm <sup>3</sup>
		36	2,0- 20,6	25	Reaktor laboratoryjny SBR z odciekami z Gdańska o objętości 4 dm <sup>3</sup>
osad zaadaptowany	olej fuzlowy	26	0,5-11,0	25	Reaktor laboratoryjny SBR z odciekami z Gdańska o objętości 4 dm <sup>3</sup>
		36	1,6-15,3	25	Reaktor laboratoryjny SBR z odciekami z Gdańska o objętości 4 dm <sup>3</sup>
		36	2-10,4	29	Reaktor laboratoryjny SBR z odciekami z Gdańska o objętości 10 dm <sup>3</sup>
		26	0,8-3,3	17-20	Reaktor pilotowy SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku
		120	0,9-2,3	17-24	Reaktor pilotowy SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku
		72	2,0-17,4	12-22	Reaktor pilotowy SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku

Olej fuzlowy okazał się praktyczną alternatywą dla produktów komercyjnych, a dodatkową zaletą jest jego niska cena. Koszt zakupu oleju fuzlowego waha się w przedziale 0,2-1 zł/dm<sup>3</sup>. Dla porównania koszt metanolu wynosi około 4 zł/dm<sup>3</sup>. Dodatkowo olej fuzlowy charakteryzuje się wyższym od metanolu stężeniem związków organicznych wyrażonych ChZT (zbliżonym do etanolu). Na podstawie wyników otrzymanych w trakcie badań pilotowych na oczyszczalni ścieków w Słupsku można obliczyć koszt zastosowania konwencjonalnych i alternatywnych źródeł węgla w trakcie oczyszczania odcieków. Tabela 5.2 przedstawia porównanie kosztów zastosowania oleju fuzlowego, etanolu i metanolu do oczyszczania odcieków pochodzących z badanych oczyszczalni. Do obliczeń przyjęto najwyższy osiągnięty koszt oleju fuzlowego. Z przedstawionych danych wynika, że aby w całości oczyścić odcieki powstające w ciągu doby na oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku potrzebny byłby reaktor SBR o pojemności 8 600 m<sup>3</sup> (przy założeniu, że reaktor pracowałby w cyklu 12 h i dozowano by do niego 7% objętości reaktora odcieków). Na początku cyklu stężenie NH<sub>4</sub>-N doprowadzonego do reaktora wraz z odciekami wyniosłoby około 50 g N/m<sup>3</sup>. W związku z tym, w procesie denitryfikacji konieczny byłby dodatek metanolu w ilości 2,1 m<sup>3</sup> w ciągu doby. Łączny koszt metanolu wyniosłoby około 8 400 zł/d. Porównując koszty użycia oleju fuzlowego do oczyszczenia takiej samej ilości odcieków byłyby prawie 6-krotnie niższe i wyniosłoby około 1 500 zł/d. Natomiast stosując etanol, koszt wyniosłoby 150 000 zł/d. W oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni powstaje mniej odcieków (700 m<sup>3</sup>/d) jednak o zdecydowanie niższym stężeniu NH<sub>4</sub>-N wynoszącym 400 g N/m<sup>3</sup>. W związku z tym do oczyszczenia całej ilości odcieków potrzebny byłby zbiornik o pojemności 2 800 m<sup>3</sup>, a koszt zastosowania metanolu do oczyszczenia całej ilości odcieków w ciągu doby wyniosłoby ok. 2 760 zł/d, natomiast etanolu 50 000 zł/d, a koszt oleju fuzlowego 500 zł/d. W oczyszczalni ścieków w Słupsku powstaje 240-290 m<sup>3</sup>/d odcieków. Chcąc oczyścić wszystkie odcieki powstające w ciągu doby potrzebny byłby reaktor SBR o objętości 2000 m<sup>3</sup>. Koszt zastosowania oleju fuzlowego wyniosłoby 350 zł/d, metanolu 2000 zł/d, a etanolu 35 000 zł/d.

Tabela 5.2 Porównanie kosztów zastosowania oleju fulowego, etanolu i metanolu do oczyszczania odcieków z badanych oczyszczalni

Oczyszczalnia	Ilość odcieków*	Stężenie NH <sub>4</sub> -N w odciekach*	Objętość zbiornika	Rodzaj źródła węgla	Cena źródła węgla	Objętość źródła Węgla	Koszt oczyszczenia
	m <sup>3</sup> /d	g N/m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup>		zł/dm <sup>3</sup>	dm <sup>3</sup>	zł/d
Wschód w Gdańsku	850	1000	8600	Metanol	4	2100	8 400
				Etanol	100	1500	150 000
				Olej fuzlowy	1	1500	1 500
Dębogórze w Gdyni	700	400	2800	Metanol	4	690	2 760
				Etanol	100	500	50 000
				Olej fuzlowy	1	500	500
Słupsk	290	700	2000	Metanol	4	500	2000
				Etanol	100	350	35 000
				Olej fuzlowy	1	350	350

\*dane na dzień 15.06.2015 r

Otrzymane w części eksperymentalnej wyniki szybkości nitryfikacji AUR i NPR zostały zestawione i porównane w Tabeli 5.3. Szybkość AUR dla osadu niezaadaptowanego do oleju fuzlowego wyniosła 4,0(±0,3) mg N/(g smo·h) z odciekami pochodzącymi z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni i 4,9(±0,1) mg N/(g smo·h) z odciekami pochodzącymi z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku. Gdy do reaktora dodano NaNO<sub>2</sub>, szybkość AUR spadła do wartości 3,2(±0,4) mg N/(g smo·h) dla odcieków pochodzących z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni oraz 4,2(±0,2) mg N/(g smo·h) dla odcieków pochodzących z oczyszczalni Wschód w Gdańsku. Analizując wyniki wpływu azotynów na szybkość nitryfikacji AUR i NPR można stwierdzić, iż szybkość AUR była wyższa w testach bez dodatku NaNO<sub>2</sub>. NO<sub>2</sub>-N jest w tym wypadku czynnikiem inhibitującym pierwszy etap nitryfikacji. Szybkość NPR była wyższa w testach z dodatkiem azotynów z powodu zwiększenia dawki substratu dla bakterii NOB. Uzasadnienie tej sytuacji, znajdujemy w równaniu Monoda (2.11, 2.12).

W drugiej części Tabeli 5.3 została przedstawiona szybkości AUR dla różnych układów, w których przeprowadzana była adaptacja do odcieków. Prowadząc badania adaptacji osadu do odcieków w układzie laboratoryjnym maksymalna szybkość AUR otrzymana dla osadu zaadaptowanego do etanolu, wyniosła 7,1 mg N/(g smo·h). Natomiast dla osadu zaadaptowanego do oleju fuzlowego, szybkość AUR wyniosła 8,8 mg N/(g smo·h). Jednak prowadząc badania w skali pilotowej otrzymano maksymalną szybkość AUR wynoszącą 4 mg N/(g smo·h).

Wyniki szybkości AUR i NPR prezentowane w literaturze zostały zestawione w Tabeli 2.6 w części teoretycznej pracy. Niższe szybkości otrzymał [Mąkinia \(2006\)](#) prowadząc

badania z osadem pochodzącym z oczyszczalni ścieków w Gdyni i Gdańsku. Autor uzyskał szybkość AUR wynoszącą 2,0-3,7 mg N/(g smo·h) w temperaturze 17,1-21,6°C (oczyszczalnia w Gdyni) oraz 3,3-5,4 mg N/(g smo·h) w temperaturze 15,8-22,7°C (oczyszczalnia w Gdańsku). Prowadząc proces częściowej nityfikacji [Gali i wsp. \(2006c\)](#), [Dosta i wsp \(2007\)](#), [Gali i wsp. \(2007a\)](#) otrzymali wyższe szybkości AUR. Szybkości te wynosiły odpowiednio 30-32 mg N/(g smo·h) (w temperaturze 28°C), 19 mg N/(g smo·h), 17-22 mg N/(g smo·h). Szybkość AUR dla częściowej nityfikacji jest wyższa ze względu na krótszy wiek osadu i wynikającą z tego większą zawartość w osadzie aktywnych bakterii nityfikacyjnych.

Porównując otrzymane wyniki w badaniach adaptacji osadu do odcieków w warunkach laboratoryjnych do szybkości AUR prezentowanych w literaturze można stwierdzić, iż są one do siebie podobne. W trzeciej serii laboratoryjnej szybkość z dodatkiem etanolu wzrastała od wartości 3,6 mg N/(g smo·h) do wartości 6,1 mg N/(g smo·h). Natomiast w czwartej serii szybkość wzrastała od wartości 1,7 mg N/(g smo·h) do 7,1 mg N/(g smo·h). [Pollice i wsp. \(2002\)](#) prowadzili badania szybkości nityfikacji w reaktorze SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup> w temperaturze 32°C i pH=7,2, natomiast przy różnym wieku osadu wynoszącym odpowiednio 40 d, 14 d oraz 10 d. Autorzy otrzymali średnie szybkości nityfikacji wynoszące odpowiednio 4,4 mg N/(g smo·h), 6,1 mg N/(g smo·h) oraz 25,8 mg N/(g smo·h). Z otrzymanych wyników wnioskować można, że im krótszy wiek osadu tym szybkość nityfikacji AUR jest wyższa. Również [Zhu i wsp. \(2013\)](#) prowadzili proces nityfikacji w reaktorze SBR i otrzymali podobną maksymalną szybkość AUR wynoszącą 7,4 mg N/(g smo·h). [Bernat i wsp. \(2011\)](#), prowadząc badania szybkości nityfikacji, otrzymali wyniki AUR w zakresie od 1,7 mg N/(g smo·h) do 4,6 mg N/(g smo·h). Znacznie wyższe szybkości (=20-21 mg N/(g smo·h)), uzyskali [Gali i wsp. \(2007a\)](#) w badaniach częściowej nityfikacji w temperaturze 37°C. Uzyskana szybkość była wyższa przede wszystkim ze względu na wyższą temperaturę. Natomiast [Bernat i Wojnowska-Baryła \(2007\)](#) prowadziły badania w laboratoryjnym reaktorze SBR zaadaptowanym do ścieków o wysokim stężeniu azotu i otrzymały niższą szybkość w zakresie od 1,16 do 1,37 mg N/(g smo·h). W trakcie tych badań wartość pH była utrzymywana na poziomie 7,0-7,5 w temperaturze 20°C. [Bernat i wsp. \(2013\)](#), prowadząc proces częściowej nityfikacji w reaktorze laboratoryjnym, otrzymali szybkość AUR w zakresie od 0,9 do 5,6 mg N/(g smo·h) w temperaturze 20±2°C, przy stężeniu rozpuszczonego tlenu 0,7 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Również [Akin i Ugurulu \(2005\)](#) prowadzili proces nityfikacji w reaktorze SBR przy stężeniu tlenu wynoszącym 2,6(±0,3) i temperaturze 18-28°C. Szybkość procesu nityfikacji wynosiła 2,4 mg N/(g smo·h). Podobną szybkość



AUR, wynoszącą 2,6 mg N/(g smo·h), otrzymała Kosińska (2005) w reaktorze SBR do oczyszczania azotu i fosforu. Natomiast Pollice i wsp. (2002) otrzymali AUR dla częściowej nityfikacji równy 3,2 mg N/(g smo·h), zachowując w badaniach wiek osadu równy 24 d.

Maksymalna szybkość procesu nityfikacji AUR podczas badań pilotowych w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku serii wyniosła podczas pierwszej serii 4,0 mg N/(g smo·h), zaś w drugiej serii - 1,9 mg N/(g smo·h). W oczyszczalni ścieków w Słupsku maksymalna wartość AUR wyniosła 3,8 mg N/(g smo·h). Jubany i wsp. (2008), prowadząc proces nityfikacji w reaktorze do biologicznego usuwania azotu w skali półtechnicznej, otrzymali szybkość AUR znacznie wyższą tj. 21-25 mg N/(g smo·h). Badania były prowadzone przy wyższym stężeniu rozpuszczonego tlenu wynoszącym  $3,0 \pm 0,2$  g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> i wyższej temperaturze procesu  $=23 \pm 2^\circ\text{C}$ . Natomiast Carrera i wsp. (2003) podają również wyższą szybkość procesu nityfikacji wynoszącą 15,4 mg N/(g smo·h) w temperaturze 25°C w reaktorze do biologicznego usuwania azotu w skali półtechnicznej. Natomiast Guvstavsson i wsp. (2008) prowadzili proces częściowej nityfikacji w reaktorze SBR pracującym w skali technicznej. Otrzymali oni wartość AUR wynoszącą od 7,5 do 11,5 mg N/(g smo·h). Proces prowadzony był również przy dużo wyższej temperaturze wynoszącej 35°C i przy niższym stężeniu rozpuszczonego tlenu wynoszącym 0,5-1 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

Szybkość procesu nityfikacji NPR otrzymana podczas badań, prowadzonych zarówno z dodatkiem i bez dodatku NaNO<sub>2</sub> są porównywalne. Szybkość procesu NPR w reaktorze bez dodatku NO<sub>2</sub>-N wynosiła odpowiednio 3,3(±0,8) mg N/(g smo·h) dla odcieków pochodzących z Gdyni oraz 3,8(±0,2) mg N/(g smo·h) dla odcieków pochodzących z Gdańska. Natomiast szybkość nityfikacji NPR w reaktorze z dodatkiem azotynów wyniosła 3,6(±0,4) mg N/(g smo·h) dla odcieków pochodzących z Gdyni oraz 3,6(±0,5) mg N/(g smo·h) dla odcieków pochodzących z Gdańska. Mąkinia (2006) prezentuje podobne szybkości nityfikacji NPR, wynoszące odpowiednio 2,9-5,04 mg N/(g smo·h) i 2,0-4,5 mg N/(g smo·h) dla osadu pochodzącego z głównego ciągu z oczyszczalni ścieków w Gdańsku i Gdyni.

Dyskusja uzyskanych wyników

Tabela 5.3. Zestawienie szybkości konwencjonalnego procesu nityfikacji AUR, NPR uzyskanych w badaniach laboratoryjnych i pilotowych

Osad	Źródło węgla	Czas adaptacji D	AUR mg N/(g smo·h)	NPR mg N/(g smo·h)	Temp. °C	Badany układ
<b>Testy wsadowe</b>						
osad niezadaptowany	olej	-	4(±0,3)	3,3(±0,8)	20	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z odciekami z Gdyni bez NaNO <sub>2</sub>
	fuzlowy	-	3,2(±0,4)	3,6(±0,4)	20	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z odciekami z Gdyni z NaNO <sub>2</sub>
		-	4,9(±0,1)	3,8(±0,2)	20	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z odciekami z Gdańska bez NaNO <sub>2</sub>
		-	4,2(±0,2)	4,6(±0,5)	20	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z odciekami z Gdańska z NaNO <sub>2</sub>
osad zaadaptowany	olej	36	4,8	4,2	20	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z osad zaadaptowany do etanolu
	fuzlowy	36	3	3,4	20	Reaktor laboratoryjny nieprzepływowy z osad zaadaptowany do oleju fuzlowego NaNO <sub>2</sub>
<b>Adaptacja osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla</b>						
osad zaadaptowany	etanol	26	3,6-6,1	0,6-5,1	25	Reaktor laboratoryjny SBR z odciekami z Gdańska o objętości 4 dm <sup>3</sup>
		36	1,7-7,1	1,4-5,6	25	Reaktor laboratoryjny SBR z odciekami z Gdańska o objętości 4 dm <sup>3</sup>
osad zaadaptowany	olej	26	3,0-6,1	2,6-4,2	25	Reaktor laboratoryjny SBR z odciekami z Gdańska o objętości 4 dm <sup>3</sup>
	fuzlowy	36	2,7-6,4	2,6-4,3	25	Reaktor laboratoryjny SBR z odciekami z Gdańska o objętości 4 dm <sup>3</sup>
		36	2,9-8,8	2,2-4,5	25	Reaktor laboratoryjny SBR z odciekami z Gdańska o objętości 10 dm <sup>3</sup>
		26	2,5-4,0	1,5-3,8	17-20	Reaktor pilotowy SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku
		120	0,5-1,9	0,2-2,2	17-24	Reaktor pilotowy SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku
		72	1,9-3,8	1,8-3,7	12-22	Reaktor pilotowy SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku

Tabela 5.4 przedstawia porównanie efektywności usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  uzyskanych w badaniach własnych w porównaniu do wartości prezentowanych w literaturze. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że olej fuzlowy może być tańszą alternatywą dla źródeł komercyjnych przy zachowaniu wysokiej efektywności usuwania azotu. Efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  w fazie denitryfikacji w obu seriach laboratoryjnych z dodatkiem etanolu wyniosła ponad 98%, natomiast w reaktorach z olejem fuzlowym ponad 97%. Efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  wynosiła odpowiednio 75-99% i 68-98% w reaktorach pilotowych w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku i oczyszczalni ścieków w Słupsku.

Porównując otrzymane wartości efektywności usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  w fazie denitryfikacji w warunkach laboratoryjnych do efektywności prezentowanych przez różnych autorów otrzymane wartości są w wielu przypadkach zbliżone. Podobną efektywność (97%) uzyskali [Chiu i wsp. \(2007\)](#) prowadząc proces nityfikacji–denitryfikacji w reaktorze SBR. Wyższą efektywność (ponad 99%) podają [Kolisch i Rolfs, \(2000\)](#) oraz [Hill i Khan, \(2008\)](#) oczyszczając odcieki w reaktorze laboratoryjnym SBR. Natomiast [Her i Huang, \(1995\)](#) podają efektywność na poziomie ponad 98% z etanolem, ponad 97% z acetonem i ponad 92% z glukozą. [Kargi i Uygur \(2003\)](#) podają znacznie niższą efektywność w badaniach prowadzonych w reaktorze SBR z glukozą, (68%) oraz kwasem octowym (58%).

Porównując efektywności usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  w fazie denitryfikacji w badaniach własnych do wyników prezentowanych przez innych autorów prowadzących proces w skali pilotowej albo technicznej otrzymane wartości były porównywalne. [Louzeiro i wsp.\(2002\)](#), prowadząc proces denitryfikacji w reaktorze SBR w skali technicznej, otrzymali efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  wynoszącą 73%. Również [Wei i wsp., \(2012\)](#) otrzymali efektywność na poziomie 84,6-99,1% w reaktorze pilotowym SBR.

Tabela 5.4. Porównanie efektywności usuwania NO<sub>3</sub>-N uzyskanych w badaniach własnych do wartości prezentowanych w literaturze w reaktorach SBR

Autor	Efektywność usuwania NO <sub>3</sub> -N %	Proces	Uwagi
<i>Badania własne</i>	>98	<i>Denitryfikacja</i>	<i>Reaktor laboratoryjny z etanolem</i>
<i>Badania własne</i>	>97	<i>Denitryfikacja</i>	<i>Reaktor laboratoryjny, z olejem fuzlowym</i>
<i>Badania własne</i>	68-98	<i>Denitryfikacja</i>	<i>Reaktor pilotowy na OS Wschód</i>
<i>Badania własne</i>	75-99	<i>Denitryfikacja</i>	<i>Reaktor pilotowy na OS w Słupsku</i>
Chiu i wsp. (2007)	97	Denitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR (kwas octowy)
Her i Huang (1995)	98	Denitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR: Etanol jako źródło węgla
	97	Denitryfikacja	Octan jako źródło węgla
	92	Denitryfikacja	Glukoza jako źródło węgla
Hill i Khan (2008)	99,5	Częściowa denitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR (metanol)
Bartoli i wsp. 2013	95	Częściowa denitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Wett i Rauch 2003	75-89	Denitryfikacja	Reaktor SBR pracujący w skali technicznej
Kolisch i Rolfs 2000	91,8	Denitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Akin i Ugurlu 2005	95-100	Denitryfikacja	Reaktor SBR z mieszaniną octanu i glukozy
Louzeiro i wsp. (2002)	73	Denitryfikacja	Reaktor SBR pracujący w skali technicznej
Wei i wsp. (2012)	84,6-99,1	Denitryfikacja	Reaktor SBR w skali pilotowej

Tabela 5.5 przedstawia efektywności usuwania NH<sub>4</sub>-N uzyskane w badaniach własnych w stosunku do wartości prezentowanych w literaturze. Efektywność usuwania NH<sub>4</sub>-N w skali laboratoryjnej w fazie nitryfikacji w obu testach z etanolem wynosiła ponad 96%, natomiast w testach z olejem fuzlowym wynosiła 99-100%. Uzyskane efektywności w układach pilotowych były również wysokie. W Słupsku osiągnięto 78-100% efektywności usuwania NH<sub>4</sub>-N, natomiast w Gdańsku 81-100%. Również [Obaja i wsp. \(2005\)](#) otrzymali efektywności usuwania NH<sub>4</sub>-N, wynoszącą ponad 99% w reaktorach SBR w skali laboratoryjnej. Autorzy oczyszczali ścieki pochodzące z hodowli trzody chlewnej. Również wartości podane przez [Guo i wsp. \(2009\)](#), [Jia i wsp. \(2013\)](#), [Hill i Khan \(2008\)](#), prowadzących proces częściowej nitryfikacji, są wysokie i wynoszą odpowiednio 95%, 98,9%, 99%. [Kolisch i Rolfs, \(2000\)](#) prowadząc proces pełnej nitryfikacji, otrzymali efektywność usuwania NH<sub>4</sub>-N wynoszącą odpowiednio 91,8%. Natomiast [Bartoli i wsp. \(2013\)](#), prowadząc ten sam proces otrzymali efektywność wynoszącą 95-98%.

Porównując wyniki własne otrzymane w serii pilotowej można stwierdzić, że są one zbliżone do wyników prezentowanych przez innych autorów. [Fux i wsp. \(2004\)](#) otrzymali

efektywność wynoszącą 85-90%. Również [Gustavsson i wsp. \(2008\)](#) podaje efektywność wynoszącą 90%. Natomiast [Sperandio i wsp. \(2008\)](#) prowadząc badania w reaktorze SBR w skali pilotowej osiągnęli efektywności usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  50-99%. [Rodriguez i wsp. \(2011\)](#) otrzymali efektywność usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  na poziomie 71%. Najwyższą efektywność usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  (94-98,3%) osiągnęli [Wei i wsp. \(2012\)](#).

Tabela 5.5. Porównanie efektywności usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$  uzyskanych w badaniach własnych do wartości prezentowanych w literaturze w reaktorach SBR

Autor	Efektywność usuwania $\text{NH}_4\text{-N}$ [%]	Proces	Uwagi
<i>Badania własne</i>	<b>&gt;96</b>	<i>Nitryfikacja</i>	<i>Laboratoryjny reaktor SBR</i>
<i>Badania własne</i>	<b>99-100</b>	<i>Nitryfikacja</i>	<i>Laboratoryjny reaktor SBR</i>
<i>Badania własne</i>	<b>81-100</b>	<i>Nitryfikacja</i>	<i>Pilotowy reaktor SBR w OS Wschód</i>
<i>Badania własne</i>	<b>78-100</b>	<i>Nitryfikacja</i>	<i>Pilotowy reaktor SBR w OS w Słupsku</i>
Guo i wsp. (2009)	95	Częściowa nitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Hill i Khan (2008)	99	Częściowa nitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Jia i wsp. (2013)	98,9	Częściowa nitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Obaja i wsp. (2005)	99	Nitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Kolisch i Rolfs (2000)	99	Nitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Kargi i Uygur (2003)	68 58	Nitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Fux i wsp. (2004)	85-90	Nitryfikacja	Reaktor SBR w skali technicznej
Gustavsson i wsp. (2008)	90	Częściowa nitryfikacja	Reaktor SBR w skali technicznej
Sperandio i wsp. (2008)	50-99	Nitryfikacja	Reaktor SBR w skali pilotowej
Wei i wsp. (2012)	94-98,3	Nitryfikacja	Reaktor SBR w skali pilotowej
Rodriguez i wsp. (2011)	71	Nitryfikacja	Reaktor SBR w skali pilotowej

Tabela 5.6 przedstawia efektywność usuwania azotu ogólnego ( $\text{N}_{\text{og}}$ ) uzyskaną w badaniach własnych w porównaniu do innych badań, których wyniki zaprezentowano w literaturze. Efektywność usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  była wysoka i wyniosła odpowiednio ponad 86% w badaniach laboratoryjnych, 53-92% (w Słupsku) i 86% (w Gdańsku). W literaturze można znaleźć wyższe wartości efektywności usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  na poziomie 90-95% ([Fux i wsp., 2006](#); [Arnold i wsp., 2000](#); [Gali i wsp., 2006a](#); [Jun i wsp., 2004](#); [Peng i Zhu 2006](#)). Podobną efektywność usuwania  $\text{N}_{\text{og}}$  do wyników otrzymanych w Słupsku (53-97%) podają [Chae i wsp. \(2004\)](#). Otrzymane wyniki wskazują, iż prowadząc proces nitryfikacji–denitryfikacji w reaktorze SBR, stosując odpowiednie dawki odcieków i odpowiedni czas adaptacji, można uzyskać bardzo wysoką efektywność usuwania  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  i  $\text{N}_{\text{og}}$ .

Tabela 5.6. Porównanie efektywności usuwania  $N_{og}$  uzyskane w badaniach własnych do wartości prezentowanych w literaturze w reaktorach SBR

<b>Autor</b>	<b>Efektywność usuwania <math>N_{og}</math> [%]</b>	<b>Proces</b>	<b>Uwagi</b>
<i>Badania własne</i>	>86	<i>Nitryfikacja/denitryfikacja</i>	<i>Reaktor laboratoryjny SBR z etanolem</i>
<i>Badania własne</i>	>86	<i>Nitryfikacja/denitryfikacja</i>	<i>Reaktor laboratoryjny SBR, z olejem fuzlowym</i>
<i>Badania własne</i>	86	<i>Nitryfikacja/denitryfikacja</i>	<i>Reaktor pilotowy na OS Wschód</i>
<i>Badania własne</i>	53-92	<i>Nitryfikacja/denitryfikacja</i>	<i>Reaktor pilotowy na OS w Słupsku</i>
Fux i wsp. (2006)	93	Nitrytacja /denitrytacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Gali i wsp. (2008)	>95	Nitrytacja/denitrytacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Jia i wsp. (2013)	92,5	Symultaniczna nitryfikacja denitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Fux i wsp. 2006	93	Nitrytacja/denitrytacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Gali i wsp. 2006 a	95	SHARON/Denitryfikacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Arnold i wsp. 2000	90	Nitrytacja/denitrytacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Obaja i wsp. 2002	99,9	Nitrytacja/denitrytacja	Reaktor laboratoryjny SBR
Chae i wsp. 2004	53-97	Nitrytacja/denitrytacja	Reaktor laboratoryjny BNR
Jun i wsp. 2004	93	Nitrytacja/denitrytacja	Reaktor pilotowy SBR
Peng i Zhu 2006	>95	Nitrytacja/denitrytacja	Reaktor SBR w pełnej skali
Puig i wsp. 2007	96	Nitrytacja/denitrytacja	Reaktor pilotowy SBR
Wei i wsp. 2012	18,6-53,5	Nitrytacja/denitrytacja	Reaktor pilotowy SBR

## 6.0. Wnioski

1. Olej fuzlowy może być praktyczną alternatywą dla produktów komercyjnych (etanol, metanol, kwas octowy) wykorzystywanych jako zewnętrzne źródło węgla organicznego dla wspomagania procesu denitryfikacji.
2. Olej fuzlowy charakteryzuje się wysokim stężeniem związków organicznych wyrażonych w ChZT ( $1\ 700\ 000\ \text{g/m}^3$ ), wysoką zawartością frakcji łatwo rozkładalnej oraz wysokim stosunkiem ChZT/N. Badania chromatograficzne (z 10 próbek) wykazały, że głównym składnikiem oleju fuzlowego jest 2-metylo-1-butanol (40% składu), a innymi istotnymi składnikami są między innymi 2-metylo-1-propanol, 3-metylo-1-butanol i etanol.
3. Badania wpływu azotynów na proces nityfikacji, denitryfikacji, wykazały że dodatek azotynów (w postaci azotynu sodu  $\text{NaNO}_2$ ) w ilości 10 mg  $\text{NaNO}_2$ , nie wpłynął na szybkość procesu denitryfikacji (NUR) mierzoną spadkiem azotanów w fazie denitryfikacji. Natomiast szybkość konwencjonalnego procesu nityfikacji mierzonego jako szybkość NPR była wyższa bez dodatku  $\text{NaNO}_2$ . Dodatek  $\text{NO}_2\text{-N}$  zwiększa szybkość procesu NPR zgodnie z równaniem Monoda
4. Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR w warunkach laboratoryjnych podczas badań adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla z zastosowaniem oleju fuzlowego są zbliżone do wyników z etanolem. Maksymalna szybkość NUR uzyskana dla etanolu i oleju fuzlowego została osiągnięta w 36 dobie badań w 4 serii pomiarowej i wyniosła odpowiednio 20,6 mg N/(g smo·h) dla etanolu oraz 15,3 mg N/(g smo·h) dla oleju fuzlowego.
5. Dla poprawy szybkości konwencjonalnego procesu szybkości denitryfikacji (NUR) konieczny jest okres adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla wynoszący 15-20 dób w celu uzyskania co najmniej 90% maksymalnej szybkości NUR.
6. Efektywność usuwania  $\text{NO}_3\text{-N}$  w warunkach laboratoryjnych w fazie denitryfikacji jest podobna i wynosi ponad 97% zarówno w przypadku zastosowania etanolu jak i oleju fuzlowego.
7. Badania wykazały iż najkorzystniejszy stosunek zewnętrznego źródła węgla w postaci etanolu oraz oleju fuzlowego (ChZT/N) przy rozruchu reaktora wynosił będzie 6:1 g  $\text{O}_2$ /g N.
8. Olej fuzlowy jest znacznie tańszym źródłem węgla niż produkty komercyjne. Stosując go można zmniejszyć koszty usuwania azotu ponad 5-krotnie w stosunku do metanolu.

## **Spis rysunków**

- Rysunek 1.1. Ogólny podział procesów bioaugmentacji i usuwania azotu w ciągu bocznym oczyszczania ścieków
- Rysunek 2.1. Frakcjonowanie azotu organicznego w zależności od wielkości cząstek, w których występuje
- Rysunek 2.2. Przemiany związków azotu w ściekach w klasycznych układach oczyszczania
- Rysunek 2.3. Schemat technologiczny gospodarki osadowej dla dużej oczyszczalni komunalnej na przykładzie oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku
- Rysunek 2.4. Schemat utleniania amoniaku przez bakterię AOB i produkcji  $N_2O$
- Rysunek 2.5. Porównanie krzywej Arrheniusa z krzywą Ratkowsky'ego
- Rysunek 2.6. Wpływ pH na szybkość nitrytacji i nitratacji
- Rysunek 2.7. Zależność stężenia wolnego amoniaku (a) i wolnego kwasu azotowego (b) od temperatury i odczynu pH
- Rysunek 2.8. Wpływ kwasu azotowego i wolnego amoniaku na proces nitryfikacji
- Rysunek 2.9. Podział zewnętrznych źródeł węgla
- Rysunek 2.10. Schemat technologiczny procesu PANDA
- Rysunek 2.11. Schematy technologiczne wybranych układów wykorzystujących proces bioaugmentacji i oczyszczania odcieków
- Rysunek 2.12. Schemat bioaugmentacji zewnętrznej InNitri i procesu kasakowego
- Rysunek 2.13. Schemat technologiczny biologicznego reaktora sekwencyjnego – SBR
- Rysunek 2.14. Schemat reaktora MBR służący do oczyszczania odcieków
- Rysunek 3.1. Zestaw laboratoryjny o pojemności  $4 \text{ dm}^3$  służący do pomiaru szybkości biochemicznych procesów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego: (a) schemat, (b) widok rzeczywisty
- Rysunek 3.2. Zestaw laboratoryjny z dwoma reaktorami SBR o pojemności  $10 \text{ dm}^3$ : (a) schemat, (b) widok rzeczywisty
- Rysunek 3.3. Pilotowy reaktor SBR zlokalizowany w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku: (a) schemat układu, (b) widok rzeczywisty
- Rysunek 3.4. Reaktor pilotowy SBR zlokalizowany w oczyszczalni ścieków Słupsk o pojemności  $6 \text{ m}^3$ : (a) schemat technologiczny, (b) widok rzeczywisty
- Rysunek 4.1. Zmienność stężenia zawiesiny ogólnej i organicznej w badanych próbkach odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku
- Rysunek 4.2. Zmienność stężenia azotu ogólnego z podziałem na poszczególne frakcje (rozpuszczoną i koloidalną oraz zawiesinową) w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku
- Rysunek 4.3. Zmienność stężenia azotu organicznego i azotu nieorganicznego podczas badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku
- Rysunek 4.4. Zmienność stężenia różnych form azotu nieorganicznego w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w latach 2010-2012: (a) azot amonowy, (b) azot azotanowy, c) azot azotynowy



- Rysunek 4.5. Zmienność stężenia związków organicznych wyrażonych w ChZT z podziałem na frakcję rozpuszczoną i koloidalną oraz frakcję zawiesinową w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w latach 2010-2012
- Rysunek 4.6. Zmienność stężenia poszczególnych form fosforu w trakcie badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w latach 2010-2012: (a) fosfor ogólny, (b) fosfor fosforanowy
- Rysunek 4.7. Zmienność zasadowości odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w latach 2010-2011
- Rysunek 4.8. Zmienność stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku.
- Rysunek 4.9. Zmienność stężenia azotu ogólnego z podziałem na frakcję rozpuszczoną i koloidalną oraz frakcję zawiesinową w badanych próbkach odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku.
- Rysunek 4.10. Zmienność stężenia  $N_{org}$  i  $N_{norg}$  podczas badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku
- Rysunek 4.11. Zmienność stężenia różnych form azotu nieorganicznego w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku: (a) azot amonowy, (b) azot azotanowy, (c) azot azotynowy
- Rysunek 4.12. Zmienność stężenia poszczególnych frakcji związków organicznych wyrażonych w ChZT w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku
- Rysunek 4.13. Zmienność stężenia poszczególnych form fosforu w trakcie badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków w Słupsku: (a) fosfor ogólny frakcja rozpuszczona i koloidalna oraz frakcja zawiesinowa, (b) fosfor fosforanowy
- Rysunek 4.14. Zmienność stężenia zawiesiny ogólnej i organicznej w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni
- Rysunek 4.15. Zmienność stężenia azotu ogólnego frakcji rozpuszczonej i koloidalnej oraz frakcji koloidalnej w badanych próbkach odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni
- Rysunek 4.16. Zmienność stężenia azotu organicznego i nieorganicznego podczas badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni
- Rysunek 4.17. Zmienność stężenia różnych form azotu nieorganicznego w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni: (a) azot amonowy, (b) azot azotanowy, (c) azot azotynowy
- Rysunek 4.18. Zmienność stężenia poszczególnych frakcji związków organicznych wyrażonych w ChZT w odciekach pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni
- Rysunek 4.19. Zmienność stężenia poszczególnych form fosforu w trakcie badań odcieków pochodzących z oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni: (a) fosfor ogólny, (b) fosfor fosforanowy
- Rysunek 4.20. Szybkości denitryfikacji (NUR) i nityfikacji (AUR i NPR) w trakcie badań laboratoryjnych z odciekami pochodzącymi z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni oraz oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku (a) pomiar szybkości denitryfikacji NUR, (b) pomiar szybkości nityfikacji AUR, NPR
- Rysunek 4.21. Przykładowe wyniki pomiarów denitryfikacji NUR w trakcie badań wpływu azotynów na proces nityfikacji, denitryfikacji: a) odcieki pochodzące z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni bez dodatku  $NaNO_2$  b) odcieki pochodzące z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni z dodatkiem  $NaNO_2$  c) odcieki pochodzące z oczyszczalni Wschód w Gdańsku bez dodatku  $NaNO_2$  d) odcieki pochodzące z oczyszczalni Wschód w Gdańsku z dodatkiem  $NaNO_2$

- Rysunek 4.22. Przykładowe wyniki pomiarów szybkości nityfikacji AUR i NPR w trakcie badań wpływu azotynów na proces nityfikacji, denityfikacji a) odcieki pochodzące z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  b) odcieki pochodzące z oczyszczalni Dębogórze w Gdyni z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$  c) odcieki pochodzące z oczyszczalni Wschód w Gdańsku bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  d) odcieki pochodzące z oczyszczalni Wschód w Gdańsku z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$
- Rysunek 4.23. Przykładowe wyniki stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  oraz FA w trakcie badań wpływu azotynów na proces nityfikacji – denityfikacji a) reaktor bez dodatku  $\text{NaNO}_2$  b) reaktor z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$
- Rysunek 4.24. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas adaptacji osadu do odcieków i etanolu w laboratoryjnym reaktorze SBR ( $V=4\text{ dm}^3$ ), w trakcie trzeciej serii pomiarowej (a) początek fazy nityfikacji, (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denityfikacji
- Rysunek 4.25. Zmienność stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$  i FA w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w trakcie trzeciej serii pomiarowej, (a) 3 doba testu, (b) 16 doba testu
- Rysunek 4.26. Zmienność szybkości nityfikacji i denityfikacji w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności  $4\text{ dm}^3$  w trakcie trzeciej serii pomiarowej, (a) szybkości nityfikacji (AUR i NPR), (b) szybkość denityfikacji (NUR)
- Rysunek 4.27. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości nityfikacji AUR, NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności  $4\text{ dm}^3$ , w trzeciej serii pomiarowej, temperatura  $25^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0\text{ kg smo/m}^3$  (a) 7 doba, (b) 18 doba, (c) 21 doba, (d) 26 doba
- Rysunek 4.28. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denityfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu trakcie badań w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności  $4\text{ dm}^3$ , w trzeciej serii pomiarowej, temperatura  $25^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0\text{ kg smo/m}^3$  (a) 7 doba, (b) 18 doba
- Rysunek 4.29. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denityfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu trakcie badań w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności  $4\text{ dm}^3$ , w trzeciej serii pomiarowej, temperatura  $25^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0\text{ kg smo/m}^3$  (c) 21 doba, (d) 26 doba
- Rysunek 4.30. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas adaptacji osadu do odcieków i etanolu w reaktorze laboratoryjnym o pojemności  $4\text{ dm}^3$ , w trakcie czwartej serii pomiarowej: (a) początek fazy nityfikacji (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denityfikacji
- Rysunek 4.31. Zmienność stężenia  $\text{NH}_4\text{-N}$  i FA w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w trakcie czwartej serii pomiarowej, (a) 8 doba badań, (b) 29 doba badań
- Rysunek 4.32. Zmienność szybkości nityfikacji – denityfikacji w trakcie badań w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności  $4\text{ dm}^3$  w czwartej serii pomiarowej, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR i NPR, (b) zmiany szybkości nityfikacji NUR
- Rysunek 4.33. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości nityfikacji AUR, NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności  $4\text{ dm}^3$ , w czwartej serii pomiarowej, temperatura  $25^\circ\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0\text{ kg smo/m}^3$  (a) 4 doba, (b) 22 doba, (c) 29 doba, (d) 36 doba
- Rysunek 4.34. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denityfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i

etanolu w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w czwartej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> a) 4 doba, b) 22 doba

Rysunek 4.35. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i etanolu w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w czwartej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> a) 29 doba, b) 36 doba

Rysunek 4.36. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w trakcie trzeciej serii pomiarowej (a) początek fazy nityfikacji (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denitryfikacji

Rysunek 4.37. Zmienność stężenia NH<sub>4</sub>-N i FA w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie trzeciej serii pomiarowej, (a) 8 doba testu, (b) 22 doba testu

Rysunek 4.38. Zmienność szybkości nityfikacji i denitryfikacji w trakcie badań w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup> w trzeciej serii pomiarowej, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR, NPR, (b) zmiany szybkości nityfikacji NUR

Rysunek 4.39. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości nityfikacji AUR, NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w trzeciej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> (a) 7 doba, (b) 18 doba, (c) 21 doba, (d) 26 doba

Rysunek 4.40. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w trzeciej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> (a) 7 doba, (b) 18 doba

Rysunek 4.41. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w trzeciej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> (a) 21 doba, (b) 26 doba

Rysunek 4.42. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w trakcie czwartej serii pomiarowej (a) początek fazy nityfikacji (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denitryfikacji

Rysunek 4.43. Zmienność stężenia NH<sub>4</sub>-N i FA w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w czwartej serii pomiarowej, (a) 8 doba testu, (b) w 22 doba testu

Rysunek 4.44. Zmienność szybkości nityfikacji i denitryfikacji w trakcie badań laboratoryjnych w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup> w czwartej serii pomiarowej, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR, NPR, (b) zmiany szybkości nityfikacji NUR

Rysunek 4.45. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości nityfikacji AUR, NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w czwartej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> (a) 4 doba, (b) 22 doba, (c) 29 doba, (d) 36 doba

Rysunek 4.46. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w czwartej serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> (a) 4 doba, (b) 22 doba

- Rysunek 4.47. Przykładowe wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji NUR oraz zmienność odczynu pH i potencjału redox w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 4 dm<sup>3</sup>, w 4 serii pomiarowej, temperatura 25°C, stężenie osadu 3,0 kg smo/m<sup>3</sup> (a) 29 doba, (b) 36 doba
- Rysunek 4.48. Zmienność różnych form azotu podczas badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie badań w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>, a) początek fazy nityfikacji b) koniec fazy nityfikacji, c) koniec fazy denitryfikacji
- Rysunek 4.49. Zmienność szybkości nityfikacji i denitryfikacji w trakcie badań laboratoryjnych w reaktorze SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR,NPR, (b) zmiany szybkości denitryfikacji NUR
- Rysunek 4.50. Przykładowe wyniki szybkości nityfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>, temperatura 20°C, (a) 1 doba, (b) 5 doba, (c) 9 doba, (d) 22 doba
- Rysunek 4.51. Przykładowe wyniki szybkości denitryfikacji NUR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze laboratoryjnym SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>, temperatura 20°C: (a) 1 doba, (b) 5 doba, (c) 9 doba, (d) 22 doba
- Rysunek 4.52. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w pilotowym reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku, w trakcie pierwszej serii pomiarowej (a) początek fazy nityfikacji, (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denitryfikacji
- Rysunek 4.53. Zmienność szybkości nityfikacji i denitryfikacji w trakcie badań pilotowych w reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku, w pierwszej serii pomiarowej, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR i NPR, (b) zmiany szybkości denitryfikacji NUR, NPR
- Rysunek 4.54. Przykładowe wyniki szybkości denitryfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w pilotowym reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w pierwszej serii pomiarowej (a) 1 doba T=17°C, stężenie osadu 5,7 kg smo/m<sup>3</sup>, (b) adaptacja osadu 12 doba T=18°C, stężenie osadu 6,8 kg smo/m<sup>3</sup>, (c) 18 doba , T=18°C, stężenie osadu 9,3 kg smo/m<sup>3</sup>, (d) 26 doba T=17°C, stężenie osadu 8,3 kg smo/m<sup>3</sup>
- Rysunek 4.55. Przykładowe wyniki szybkości denitryfikacji NUR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze pilotowym w oczyszczalni ścieków w Wschód w Gdańsku w pierwszej serii pomiarowej: (a) 1 doba T=17°C, stężenie osadu 5,7 kg smo/m<sup>3</sup>, (b) adaptacja osadu 12 doba T=18°C, stężenie osadu 6,8 kg smo/m<sup>3</sup>, (c) 18 doba , T=18°C, stężenie osadu 9,3 kg smo/m<sup>3</sup>, (d) 26 doba T=17°C, stężenie osadu 8,3 kg smo/m<sup>3</sup>
- Rysunek 4.56. Zmienność stężeń różnych form azotu podczas badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w pilotowym reaktorze SBR mieszczącym się w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku, w trakcie drugiej serii pomiarowej (a) początek fazy nityfikacji, (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denitryfikacji
- Rysunek 4.57. Zmienność szybkości nityfikacji i denitryfikacji w reaktorze pilotowym SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku, w drugiej serii pomiarowej, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR i NPR, (b) zmiany szybkości denitryfikacji NUR, NPR
- Rysunek 4.58. Przykładowe wyniki szybkości nityfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w reaktorze pilotowym SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku w drugiej serii pomiarowej (a) 1 doba T=19°C, stężenie osadu 8,1 kg smo/m<sup>3</sup>, (b) adaptacja osadu 15 doba T=21°C, stężenie osadu 8,1 kg smo/m<sup>3</sup>, (c) adaptacja osadu 50 doba, T=21°C, stężenie osadu 10,6 kg smo/m<sup>3</sup>, (d) adaptacja osadu 92 doba T=19°C, Stężenie osadu 11,9 kg smo/m<sup>3</sup>
- Rysunek 4.59. Przykładowe wyniki szybkości denitryfikacji (NUR) w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w pilotowym reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód

w Gdańsku, w drugiej serii pomiarowej: (a) 1 doba  $T=19^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $8,1 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (b) adaptacja osadu 15 doba  $T=21^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $8,1 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (c) adaptacja osadu 50 doba,  $T=21^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $10,6 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (d) adaptacja osadu 92 doba  $T=19^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $11,9 \text{ kg smo}/\text{m}^3$

Rysunek 4.60. Zmienność różnych form azotu podczas adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla w trakcie badań w pilotowym reaktorze SBR mieszczącym się w oczyszczalni ścieków w Słupsku (a) początek fazy nityfikacji, (b) koniec fazy nityfikacji, (c) koniec fazy denityfikacji

Rysunek 4.61. Zmienność szybkości nityfikacji i denityfikacji w trakcie badań reaktora pilotowego SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku, (a) zmiany szybkości nityfikacji AUR i NPR, (b) zmiany szybkości denityfikacji NUR, NPR

Rysunek 4.62. Przykładowe wyniki szybkości denityfikacji AUR i NPR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i olejów fuzlowych w pilotowym reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku (a) 30 dzień  $T=16^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $3,3 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (b) adaptacja osadu 44 dzień  $T=12^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (c) adaptacja osadu dzień 58  $T=22^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (d) adaptacja osadu 72 dzień  $T=22^{\circ}\text{C}$ , Stężenie osadu  $3,9 \text{ kg smo}/\text{m}^3$

Rysunek 4.63. Przykładowe wyniki szybkości denityfikacji NUR w trakcie badań adaptacji osadu do odcieków i olejów fuzlowych w reaktorze pilotowym w oczyszczalni ścieków w Słupsku, (a) 30 dzień  $T=16^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $3,3 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (b) adaptacja osadu 44 dzień  $T=12^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (c) adaptacja osadu dzień 58  $T=22^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $3,0 \text{ kg smo}/\text{m}^3$ , (d) adaptacja osadu 72 dzień  $T=22^{\circ}\text{C}$ , Stężenie osadu  $3,9 \text{ kg smo}/\text{m}^3$

## **Spis tabel**

- Tabela 2.1. Formy azotu w ściekach surowych dopływających do komunalnych oczyszczalni ścieków w różnych krajach
- Tabela 2.2. Charakterystyka odcieków z odwadniania osadów poddanych procesowi fermentacji metanowej
- Tabela 2.3. Typowe wartości współczynników kinetycznych i stechiometrycznych dla bakterii nityfikacyjnych
- Tabela 2.4. Szybkość wzrostu bakterii nityfikacyjnych
- Tabela 2.5. Wartości współczynnika korekcji temperatury Arrheniusa ( $\theta$ ) w procesie nityfikacji przedstawione przez różnych autorów
- Tabela 2.6. Wyniki pomiarów konwencjonalnego pomiaru szybkości nityfikacji uzyskane przez różnych autorów
- Tabela 2.7. Równania stechiometryczne opisujące proces denityfikacji dla różnych związków organicznych
- Tabela 2.8. Wartości współczynnika korekcji temperatury Arrheniusa  $\theta$  dla procesu denityfikacji
- Tabela 2.9. Wyniki pomiarów konwencjonalnego pomiaru szybkości denityfikacji z różnymi źródłami węgla uzyskane przez różnych autorów
- Tabela 2.10. Charakterystyka nowych technologii stosowanych do oczyszczania odcieków w porównaniu do konwencjonalnego procesu nityfikacji, denityfikacji
- Tabela 2.11. Rodzaje złóż i typy reaktorów, które je wykorzystują do oczyszczania ścieków o wysokich ładunkach azotu
- Tabela 2.12. Efektywność usuwania azotu dla różnych procesów zachodzących w reaktorze SBR
- Tabela 3.1. Podstawowe parametry pracy oczyszczalni Wschód w Gdańsku (dane opublikowane przez SAUR Neptun Gdańsk S.A. <http://www.sng.com.pl/> )
- Tabela 3.2. Podstawowe parametry pracy oczyszczalni Dębogórze w Gdyni
- Tabela 3.3. Parametry pracy reaktora laboratoryjnego SBR ( $V=4\text{dm}^3$ ) w trakcie badań laboratoryjnych adaptacji osadu do odcieków i zewnętrznego źródła węgla pracującym w trybie ręcznym
- Tabela 3.4. Parametry pracy reaktora laboratoryjnego SBR ( $V=10\text{dm}^3$ ) w trakcie badań laboratoryjnych adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego
- Tabela 3.5. Parametry pracy reaktora pilotowego SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku podczas badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego
- Tabela 3.6. Parametry pracy reaktora pilotowego SBR w oczyszczalni ścieków w Słupsku podczas badań adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego
- Tabela 4.1. Charakterystyka odcieków z procesów przeróbki osadu pochodzących z badanych oczyszczalni w badanym okresie (2010-2012)
- Tabela 4.2. Parametry pracy reaktora laboratoryjnego SBR i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i etanolu w trakcie trzeciej serii pomiarowej laboratoryjnej
- Tabela 4.3. Parametry pracy reaktora i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i etanolu w trakcie czwartej serii pomiarowej
- Tabela 4.4. Parametry pracy reaktora i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie trzeciej serii pomiarowej laboratoryjnej

- Tabela 4.5. Parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie czwartej serii pomiarowej laboratoryjnej
- Tabela 4.6. Parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie badań w laboratoryjnym reaktorze SBR o pojemności 10 dm<sup>3</sup>
- Tabela 4.7. Parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie pierwszej serii pomiarowej w pilotowym reaktorze SBR w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku
- Tabela 4.8. Parametry pracy efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie drugiej serii pomiarowej w pilotowym reaktorze SBR mieszczącym się w oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku
- Tabela 4.9. Parametry pracy i efektywność usuwania azotu w trakcie adaptacji osadu do odcieków i oleju fuzlowego w trakcie badań w pilotowym SBR mieszczącym się w oczyszczalni ścieków Słupsku
- Tabela 5.1 Zestawienie szybkości konwencjonalnego procesu denitryfikacji uzyskanych w badaniach laboratoryjnych i pilotowych
- Tabela 5.2 Porównanie kosztów zastosowania oleju fulowego, etanolu i metanolu do oczyszczania odcieków z badanych oczyszczalni
- Tabela 5.3. Zestawienie szybkości konwencjonalnego procesu nitryfikacji AUR, NPR uzyskanych w badaniach laboratoryjnych i pilotowych
- Tabela 5.4. Porównanie efektywności usuwania NO<sub>3</sub>-N uzyskanych w badaniach własnych do wartości prezentowanych w literaturze w reaktorach SBR
- Tabela 5.5. porównanie efektywności usuwania NH<sub>4</sub>-N uzyskane w badaniach własnych do wartości prezentowanych w literaturze w reaktorach SBR
- Tabela 5.6. porównanie efektywności usuwania N<sub>og</sub> uzyskane w badaniach własnych do wartości prezentowanych w literaturze w reaktorach SBR

**Spis symboli**

AUR	-konwencjonalny pomiar szybkości nityfikacji mierzony ze względu na szybkość zużycia azotu amonowego [mg N/g smo·h]
AMO	-monoksygeneza amoniaku
BZT <sub>5</sub>	-stężenie związków organicznych wyrażonych w BZT <sub>5</sub> [g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]
C	-stężenie węgla organicznego [g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]
ChZT	-stężenie związków organicznych wyrażonych w ChZT [g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]
FA	-stężenie wolnego amoniaku [g N/m <sup>3</sup> ]
FNA	-stężenie wolnego kwasu azotawego [g N/m <sup>3</sup> ]
HAO	-oksydoreduktaze hydroksyloaminy
K <sub>NH4</sub>	-stała nasycenia dla NH <sub>4</sub> -N [g N/ m <sup>3</sup> ]
K <sub>NO3</sub>	-stała nasycenia dla azotu azotanowego [g N/m <sup>3</sup> ]
K <sub>NO2</sub>	-stała nasycenia dla azotu azotynowego [g N/m <sup>3</sup> ]
K <sub>O,AOB</sub>	-stała nasycenia dla tlenu rozpuszczonego [g O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]
K <sub>O,H</sub>	-stała nasycenia dla tlenu rozpuszczonego [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]
K <sub>O,NOB</sub>	-stała nasycenia dla tlenu rozpuszczonego [g O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]
K <sub>S</sub>	-stała nasycenia dla zewnętrznego źródła węgla (substancji organicznych) w procesie denityfikacji [g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]
N	-stężenie związków azotu [g N/m <sup>3</sup> ]
N <sub>2</sub> O	-stężenie podtlenku azotu
N <sub>2</sub>	-stężenie azotu gazowego
N <sub>2</sub> OR	-reduktaza podtlenku azotu
NH <sub>2</sub> OH	-hydroksylamina
NH <sub>3</sub>	-stężenie wolnego amoniaku [g N/m <sup>3</sup> ]
NH <sub>4</sub> -N	-stężenie azotu amonowego [g N/m <sup>3</sup> ]
NO <sub>3</sub> -N	-stężenie azotu azotanowego [g N/m <sup>3</sup> ]
NO <sub>2</sub> -N	-stężenie azotu azotynowego [g N/m <sup>3</sup> ]
N <sub>org</sub>	-stężenie azotu organicznego [g N/m <sup>3</sup> ]
N <sub>norg</sub>	-stężenie azotu nieorganicznego [g N/m <sup>3</sup> ]
N <sub>og</sub>	-stężenie azotu ogólnego [g N/m <sup>3</sup> ]
NO	-stężenie tlenku azotu
NOR	-reduktaza azotynowa
NUR	-konwencjonalny pomiar szybkości denityfikacji [mg N/g smo·h]
NPR	-konwencjonalny pomiar szybkości nityfikacji mierzony ze względu na szybkość przyrostu azotu azotanowego [mg N/g smo·h]
η <sub>DN,NO3</sub>	- współczynnik korekcyjny dla warunków anoksydacyjnych (w obecności NO <sub>3</sub> ) [-]
η <sub>DN,NO2</sub>	- współczynnik korekcyjny dla warunków anoksydacyjnych (w obecności NO <sub>2</sub> ) [-]



$\mu_{\max, AOB}$	-stała szybkości wzrostu bakterii AOB [ $d^{-1}$ ]
$\mu_{\max, NOB}$	-stała szybkości wzrostu bakterii NOB [ $d^{-1}$ ]
$\mu_{N,AOB/NOB}$	-stała szybkości przyrostu dla bakterii AOB i NOB [ $d^{-1}$ ]
$\mu_{DN,NO_3-N}$	-stała szybkości przyrostu bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących $NO_3-N$ [ $g/m^3 \cdot d$ ]
$\mu_{DN,NO_2-N}$	-stała szybkości przyrostu bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących $NO_2-N$ [ $g/m^3 \cdot d$ ]
$\mu_{\max,H}$	-maksymalna szybkości wzrostu bakterii denitryfikacyjnych [ $d^{-1}$ ]
$O_2$	-stężenie rozpuszczonego tlenu [ $g O_2/m^3$ ]
$\theta$	-współczynnik korekcji temperatury Arrheniusa
$P_{og}$	-stężenie fosforu ogólnego [ $g P/m^3$ ]
$PO_4-P$	-stężenie fosforu fosforanowego [ $g N/m^3$ ]
$r_{DN,NO_2}$	-szybkość wzrostu bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących $NO_2-N$ [ $g/m^3 \cdot d$ ]
$r_{DN,NO_3}$	-szybkość wzrostu bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących $NO_3-N$ [ $g/m^3 \cdot d$ ]
$r_{DN,T}$	-szybkość denitryfikacji w zależności od temperatury, $g N/(kg smo \cdot h)$
$r_{DN,20}$	-szybkość denitryfikacji w temperaturze $20^\circ C$ , $g N/(kg smo \cdot h)$
$r_{N,AOB}$	-szybkości wzrostu bakterii AOB [ $g/m^3 \cdot d$ ]
$r_{N,NOB}$	-szybkości wzrostu bakterii NOB [ $g/m^3 \cdot d$ ]
$r_{N,NH_4-N}$	-szybkości utleniania $NH_4-N$ [ $g N/g smo \cdot d$ ]
$r_{N,NO_2-N}$	-szybkości utleniania $NO_2-N$ [ $g N/g smo \cdot d$ ]
$r_{N,T}$	-szybkość nityfikacji w zależności od temperatury $mg N/(g smo \cdot h)$
$r_{N,20}$	-szybkość nityfikacji w temperaturze $20^\circ C$ , $mg N/(g smo \cdot h)$
$S_{NH_4}$	-stężenie $NH_4-N$ [ $g N /m^3$ ]
$S_{NO_3}$	-stężenie azotu azotanowego [ $g N/m^3$ ]
$S_{NO_2}$	-stężenie azotu azotynowego [ $g N/m^3$ ]
$S_O$	-stężenie tlenu rozpuszczonego [ $g O_2/m^3$ ]
$S_s$	-stężenie substancji organicznych [ $g O_2/m^3$ ]
$X_{AOB}$	-stężenie biomasy bakterii AOB [ $g/m^3$ ]
$X_{NOB}$	-stężenie biomasy bakterii NOB [ $g/m^3$ ]
$X_{H,NO_3-N}$	-stężenie bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących $NO_3-N$ [ $g smo/m^3$ ]
$X_{H,NO_2-N}$	-stężenie bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących $NO_2-N$ [ $g smo/m^3$ ]
$Y_{AOB}$	-współczynnik wydajności wzrostu bakterii AOB [ $g O_2/g N$ ]
$Y_{NOB}$	-współczynnik wydajności wzrostu bakterii NOB [ $g O_2/g N$ ]
Zaw og	-stężenie zawiesiny ogólnej [ $g /m^3$ ]
Zaw org	-stężenie zawiesiny organicznej [ $g /m^3$ ]

**Spis skrótów**

SHARON	-Single Reactor System for High Ammonia Removal Over Nitrite Process
PANDA	-Partial Augmented Nitrification Denitrification Alkalinity Recovery,
anammox	-Anaerobic Ammonium Oxidation
CANON	-Completely Autotrophic Nitrogen removal process Over Nitrite,
OLAND	-Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification
DEMON	-DE-amMONnification
AUR	- ammonia utilization rate
NUR	- nitrate uptake rate
NPR	- nitrate production rate
BAR	- <i>Bio</i> -Augmentation Regeneration/Reaeration
BABE	- BioAugmentation Batch Enhanced
InNitri	- Inexpensive Nitrification
SBR	- Sequencing Batch Reactors
MBR	- Membrane Bioreactor
RMBR	- Rotating Membrane Bioreactor
AnMBR	- Anaerobic Membrane Bioreactor
BF-MBR	- Biofilm-Membrane Bioreactor
MBBR	- Moving Bed Biofilm Reaktor

**Spis literatury**

- Aesoy, A., Odegaard, H., Bach, K., Pujol, R. i Hamon, M. (1998). Denitrification in a packed bed biofilm reactor (Biofor) - experiments with different carbon sources. *Water Res.*, 32(5), 1463-1470.
- Akin, B.S. i Ugurlu, A. (2005). Monitoring and control of biological nutrient removal in a Sequencing Batch Reactor. *Process Biochem.*, 40, 2873-2878.
- Anthonisen, A., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S. i Srinath E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Water Pollut. Control*, 48, 835-852.
- Antoniou, P., Hanilton, J., Koopman, B., Jain, R., Holloway, B., Lyberatos, G. i Sboronos, S.A. (1990). Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. *Water Res.*, 24, 97-101.
- APHA (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed. *American Public Health Association*, Washington, DC.
- Arden, E. i Lockett, W. T. (1914). Experiments on the Oxidation of Sewage without the Aid of Filters. *J. Soc. Chem. Ind.*, 33, 523-539.
- Arnold, E., Böhm, B. i Wilderer, P.A. (2000). Application of activated sludge and biofilm sequencing batch reactor technology to treat reject water from sludge dewatering systems: a comparison. *Water Sci. Technol.*, 41(1), 115-122.
- Bagchi, S., Biswas, R. i Nandy, T. (2010). Alkalinity and dissolved oxygen as controlling parameters for ammonia removal through partial nitrification and ANAMMOX in a single – stage bioreactor. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 37, 871-876.
- Barbusiński, K. (2010). Zastosowanie bioreaktorów beztlenowych do podczyszczania ścieków mleczarskich. III Konferencja Naukowo-Techniczna . *Ochrona środowiska - Woda i ścieki w przemyśle spożywczym*. Białystok, 24-25 marca 2010, 37-44.
- Barnes, D. i Bliss, P. (1983). Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment. E.&F.N. Spon, London. *Published in the U.S. in association with Methuen, Inc.*, New York.
- Bartoli, A., Garcia-Belinchon, C., Hidalgo, J.M., Rouge, P., Fabregas, C., Fortuny, M., Lafuente, J. i Prado, O.J. (2013). Technical and economic analysis of real anaerobic digester centrate by means of partial nitrification and sustainable heterotrophic denitrification. *Water Sci. Technol.*, 67(12), 2807-2813.
- Bartoszewski K. (2011) Technologie oczyszczania ścieków i przeróbki osadów stosowane w warunkach krajowych. *Ochrona środowiska*, 3-5, 54-55

- Bastin, B. (2013). Emerging Technologies for Wastewater Treatment and In-Plant Wet Weather Management. *USEPA*.
- Beńko, P. (2011). Zwiększenie efektywności procesu denitryfikacji w wielofazowych reaktorach biologicznych z osadem czynnym. Rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków.
- Bernat, K. i Wojnarowska-Baryła, I. (2007). Carbon source in aerobic denitrification. *Biochem. Eng. J.*, 36, 116-122.
- Bernat, K., Kulikowska, D., Zielińska, M., Cydzik-Kwiatkowska, A. i Wojnowska-Baryła, I. (2011). Nitrogen removal from wastewater with a low COD/N ratio at a low oxygen concentration. *Bioresource technol.*, 102, 4913-4916.
- Bernat, K., Kulikowska, D., Zielińska, M., Cydzik-Kwiatkowska, A. i Wojnowska - Baryła, I. (2013). Simultaneous nitrification and denitrification in an SBR with a modified cycle during reject water treatment. *Arch. Environ. Prot.*, 39, 83-91.
- Berquist, S. i Oleszkiewicz, J.A. (1988). Low temperature nitrogen removal in sequencing batch reactors. *Water Res.*, 22, 1163-1171.
- Bever, J., Stein, A. i Teichmann, H. (1997). Zaawansowane metody oczyszczania ścieków. Eliminacja azotu i fosforu, sedymentacja i filtracja. Wydanie I. *Oficyna wydawnicza Projprzem-Eko*, Bydgoszcz.
- Bickers, P.O. i Oostrom, A.J. (2000). Availability for denitrification of organic carbon in meat-processing Wastestreams. *Bioresource technol.*, 73, 53-58.
- Bieniowski, M. (2010). Zewnętrzne źródło węgla oraz project INCAS. *Forum Eksploatatora*, 3(48), 40-42.
- Blackburne, R., Yuan, Z. i Keller, J. (2008). Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor. *Biodegradation*, 19, 303-312.
- Błaszczuk, M. (2008). Mikroorganizmy w ochronie środowiska. *Wydawnictwo Naukowe PWN*.
- Bothe, H., Ferguson, S.J. i Newton, W.E. (2007). Biology of the nitrogen cycle. *Elsevier, Amsterdam*.
- Calderón, K., Martín-Pascual, J., Poyatos, J.M., Rodelas, B., González-Martinez, A. i González-López, J. (2012). Comparative analysis of the bacterial diversity in a lab-scale moving bed biofilm reactor (MBBR) applied to treat urban wastewater under different operational conditions. *Bioresource technol.*, 121, 119-126.

- Campos, J.L., Carvalho, S., Portela, R., Mosquera, A. i Mendez, R. (2008). Kinetics of denitrification using sulphur compounds: effects of S/N ratio, endogenous and exogenous compounds. *Bioresource Technol.*, 99, 1293-1299.
- Cappai, G., Carucci, A. i Onnis A. (2004). Use of industrial wastewaters for the optimization and control of nitrogen removal processes. *Water Sci. Technol.*, 50(6), 17-24.
- Carrera, J., Baeza, J.A., Vicent, T. i Lafuente J. (2003a). Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system. *Water Res.*, 37, 4211-4221.
- Carrera, J., Vicent, T. i Lafuente, F.J. (2003b). Influence of temperature on denitrification of an industrial high-strength nitrogen wastewater in a two-sludge system. *Water SA*, 29(1), 11-16.
- Carrera, J., Vicent, T. i Lafuente, J. (2004). Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater. *Process Biochem.*, 39(12), 2035-2041.
- Cema, G. (2009). Comparative study on different anammox systems. Praca doktorska. Sztokholm.
- Chae, S.R., Lee, S.H., Kim, J.O., Paig, B.C., Song, Y.C., Park, S.H. and Shin, H.S. (2004) Simultaneous removal of organic and strong nitrogen from sewage in a pilot – scale BNR process supplemented with food waste. *Water Sci. Technol.*, 49 (5-6) 257-264
- Chiu, Y.C., Lee, L.L., Chang, C.N., Chao, A.C. (2007) Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 1-7.
- Cho, E.S., Ahn, K.H. i Mol, A.H. (2004). Comparison of sequentially combined carbon with sole carbon in denitrification and biological phosphorus removal. *Water Sci. Technol.*, 49(5-6), 251-256.
- Christensen, M.H. i Harremoes, P. (1977). Biological denitrification of sewage: A literature review. *Progress in Water Technol.*, 8, 509-555.
- Christensson, M., Lie, E. i Welander, T. (1994). A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification. *Water Sci. Technol.*, 30(6), 83-90.
- Ciudad, G., Gonzalez, R., Bornhardt, C., i Antielo, C. (2007). Modes of operation and pH control as enhancement factors for partial nitrification with oxygen transport limitation. *Water Res.*, 41, 4621-4629.

- Clifford, D. i Liu, X. (1993) Biological denitrification of spent regenerant brine using a sequencing batch reactor. *Water Res.* 27, 1477–1484.
- Constantine, T., Shea, T. i Johnson, B. (2005). Newer approaches for treating return liquors from anaerobic digestion; IWA Specialized Conference Nutrient Management in Wastewater treatment Processes and Recycle Streams, Kraków, Poland, 19–21 Wrzesień, 455-464.
- Crites, R. i Tchobanoglous, G. (1998). Small and Decentralized Wastewater Management Systems. MCB / McGraw-Hill, New York.
- Ćwikła, J. i Konieczny, K. (2009). Ograniczenie ładunku biogenów na oczyszczalni poprzez oczyszczanie wód osadowych w procesie odwróconej osmozy. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, 58, 55-62.
- Czerwionka, K. i Mąkinia, J. (2009). Charakterystyka i pochodzenie rozpuszczonego i koloidalnego azotu organicznego w odpływach z komunalnych oczyszczalni ścieków. *Monografie 3 Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska*. 29.
- Czerwionka, K., Mąkinia, J., Majtacz J. (2014) Wytyczne stosowania alternatywnych źródeł węgla dla wspomagania denitryfikacji w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Forum Eksploatatora 1, str. 40-46, ISSN 1640-8624
- Damschen, W.C., Hansel, J.A. i Nustad, R.A. (2008). Water-Quality Data for Water- and Wastewater-Treatment Plants Along the Red River of the North, North Dakota and Minnesota; *U.S. Geological Survey*, Virginia, 2006.
- De Lucas, A., Rodríguez, L., Villaseñor, J. i Fernández, F.J. (2005). Denitrification potential of industrial wastewaters, *Water Res.*, 39, 3715-3726.
- Dincer, A.R. i Kargi, F. (2000). Kinetics of sequential nitrification and denitrification processes. *Enzyme Microb. Tech.*, 27, 37-42.
- Dombrowski, T. (1991). Kinetik der Nitrifikation und Reaktionstechnik der Stickstoffeliminierung aus hochbelasteten Abwässern, VDI-Forschungsberichte, Reihe 15, Nr. 87.
- Dosta, J., Gali, A., Benabdallah El-Hadj, T. i Mata-Alvarez, J. (2008). Operation of the SHARON Denitrification Process to Treat Sludge Reject Water Using Hydrolyzed Primary Sludge to Denitrify. *Water Environ. Res.*, 80(3), 197-204.
- Dosta, J., Gali, A., Benabdallah El-Hadj, T., Mace, S. i Mata-Alvarez, J. (2007). Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite, *Bioresource Technol.*, 98, 2065-2075.

- Dosta, J., Gali, A., Benabdallah El-Hadj, T., Mace, S. i Mata-Alvarez, J. (2006). Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite. *Bioresource Technol.*, 98, 2065-2075.
- Dosta, J., Gali, A., Benabdallah El-Hadj, T., Macé, S. i Mata-Alvarez, J. (2005). Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite. *Bioresource Technology*, 98, 2065-2075.
- Downing A. L., Knowles G., Barrett M. J.; Determination of kinetic constants for nitrifying bacteria in mixed culture bacteria in mixed culture, with the aid of electronic computer, *J. gen. Microbiol.* (1965), 38, 263
- Drews, A. i Kraume, M. (2005). Process Improvement by Application of Membrane Bioreactors. *Chem. Eng. Res. Des.*, 83(3), 276-284.
- Dymaczewski, Z., Oleszkiewicz, J.A. i Sozański, M.M. - redaktorzy, (2012). Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków – wydanie III. *Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział w Poznaniu*.
- Dymaczewski, Z., Oleszkiewicz, J.A. i Sozański, M.M. - redaktorzy, (1997). Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. *Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział w Poznaniu*.
- Elefsiniotis, P. i Li, D. (2006). The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids. *Biochem. Eng. J.*, 28, 148-155.
- Fentona, O., Healyb, M.G., Henryc, T., Khalild, M.I., Grante, J., Bailya, A. i Richardsa, K.G. (2011). Exploring the relationship between groundwater geochemical factors and denitrification potentials on a dairy farm in southeast Ireland. *Ecol. Eng.*, 37, 1304-1313.
- Fernandes, H., Jungles, M.K., Hoffmann, H., Antonio, R.V. i Costa, R.H.R. (2013). Full-scale sequencing batch reactor (SBR) for domestic wastewater. Performance and diversity of microbial communities. *Bioresource Technol.*, 132, 262-268.
- Fernández-Nava, Y., Marañón, E., Soons, J. i Castrillón, L. (2008). Denitrification of wastewater containing high nitrate and calcium concentrations. *Bioresource Technol.*, 99, 7976-7981.
- Fernández-Nava, Y., Maranon, E., Soons, J. i Castrillón, L. (2010). Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources. *J. Hazard. Mater.*, 173, 682-688.

- Figuerola Leiro, M. (2011). Aerobic granular systems for biological treatment of industrial wastewater: Operation and characterization of microbial populations. Rozprawa doktorska - Universidade De Santiago De Compostela, Hiszpania.
- Foglar, L., Briski, F., Sipos, L. i Vukovic, M. (2005). High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture. *Bioresource Technol.*, 96, 879-888.
- Forman, D., Al-Dabbagh, S. i Doll, R. (1985). Nitrates, nitrites and gastric cancer in Great Britain, *Nature*, 313, 620-625.
- Fux, C. i Siegrist, H. (2004) Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitritation/anammox: environmental and economical considerations. *Water Sci. Technol.* 50(10), 19-26.
- Fux, C., Velten, S., Carozzi, V., Solley, D. i Keller, J. (2006). Efficient and stable nitritation and denitritation of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading. *Water Res.*, 40, 2765-2775.
- Gajewska, M. i Obarska-Pempkowiak, H. (2008). Wpływ zawracania odcieków z odwadniania osadów ściekowych na prace oczyszczalni ścieków. *Przem. Chem.*, 87/5, 448-451.
- Gali, A., Dosta, J. i Mata-Alvarez, J. (2006b). Use of Hydrolyzed Primary Sludge as Internal Carbon Source for Denitrification in a SBR Treating Reject Water via Nitrite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7661-7666.
- Gali, A., Dosta, J. i Mata-Alvarez, J. (2007a). Optimization of Nitrification-Denitrification Process in a SBR for the Treatment of Reject Water Via Nitrite. *Environ. Technol.*, 28, 565-571.
- Gali, A., Dosta, J., Lopez-Palau, S. i Mata-Alvarez, J. (2008). SBR technology for high ammonium loading rates. *Water Sci. Technol.* 58(2), 467-472.
- Gali, A., Dosta, J., Macé, S. i Mata-Alvarez, J. (2006c). Start-up of a Biological Sequencing Batch Reactor to Treat Supernatant from Anaerobic Sludge Digester. *Environ. Technol.*, 27, 891-899.
- Gali, A., Dosta, J., van Loosdrecht, M.C. i Mata-Alvarez, J. (2006a). Biological Nitrogen Removal via Nitrite of Reject Water with a SBR and Chemostat SHARON/Denitrification Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7656-7660.
- Gali, A., Dosta, J., van Loosdrecht, V. i Mata-Alvarez, J. (2007b). Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process. *Process Biochem.*, 42, 715-720.



- Ge, S., Peng, Y., Wang, S., Lu, C., Cao, X. i Zhu, Y. (2012). Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/NO<sub>3</sub>-N. *Bioresour Technol.*, (43), 114-137.
- Ghyoot, W., Vandaele, S. i Verstraete, W. (1999). Nitrogen removal from sludge reject wather with a membrane-assisted bioreactor. *Water Res.*, 33(1), 23-32.
- Gong, L., Huo, M., Yang, Q., Li, J., Ma, B., Zhu, R., Wang, S. i Peng, Y. (2013). Performance of heterotrophic partial denitrification under feast-famine condition of electron donor: A case study using acetate as external carbon source. *Bioresource Technol.*, 133, 263-269.
- Grabinska-Loniewska, A., Slomezynska, T. i Kanska, Z. (1985). Denitrification studies with glycerol as a carbon source. *Water Res.*, 19, 1471-1477.
- Grady, C.P.L. Jr., i Lim, H.C. (1980). Theory and Applications. *Biological Wastewater Treatment*. Marcel Dekker, NY.
- Gu, A. and Onnis-Hayden, A., 2010, Protocol to evaluate alternative external carbon sources for denitrification at full-scale wastewater treatment plants. *Water Environment Federation*, Alexandria, Virginia.
- Gujer W. (1977). Design of a nitrifying activated sludge proces with the aid of dynamic simulation. *Prog. Water Technol.*, 9(2), 323-336.
- Gumaelius, L., Smith, E.D. i Dalhammer, G. (1996). Potential biomarker for denitrification of wastewaters: effect of process variables and cadmium toxicity. *Water Res.*, 30, 3025-3031.
- Guo, J., Yang, Q., Peng, Y., Yang, A. i Wang, S. (2007). Biological nitrogen removal with real-time control using step-feed SBR technology. *Enzyme microb. tech.*, 40(6), 1564-1569.
- Guo, J., Yang, Q., Peng, Y., Yang, A. i Wang, S. (2007). Biological nitrogen removal with real-time control using step-feed SBR technology. *Enzyme Microb. Tech.*, 40, 1564-1569.
- Guo, J.H., Peng, Y.Z., Wang, S.Y., Zheng, Y.N., Huang, H.J. i Ge, S.J. (2009). Effective and robust partial nitrification to nitrite by real-time aeration duration control in an SBR treating domestic wastewater. *Process Biochem.*, 44, 979-985.
- Gustavsson, D. J. I., Nyberg, U. i la Cour Jansen, J. (2008). Operation for nitritation of sludge liquor in a full-scale SBR. *Water Sci. Technol.* 58(2), 439-444.
- Gustavsson, D.J.I. (2010). Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants a review. *Vatten*, 66, 179-192.

- Güven, D. (2009). Effects of Different Carbon Sources on denitrification efficiency Associated with Culture Adaptation and C/N Ratio. *Clean*, 37(7) 565-573.
- Hagman, M., Nielsen J.L., Nielsen P.H. i Jansen, J. la C. (2008). Mixed carbon sources for nitrate reduction in activated sludge- identification of bacteria and process activity studies. *Water Res.* 42, 1539-1546.
- Heindrich, Z., Ryzinska, J. (2005). *Metody oczyszczania wód osadowych*, materiały konferencji naukowo-technicznej Problemy zaopatrzenia w wodę i oczyszczania ścieków w warunkach gospodarki rynkowej i wymogów Unii Europejskiej, Szczyrk.
- Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J.L.C. i Arvin, E. (1995). *Wastewater Treatment: biological and chemical processes*. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J.C. i Arvin, E. (2002). *Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej.
- Henze, M., Kristensen, G.H. i Strube, R. (1994). Rate-capacity characterization of wastewater for nutrient removal processes. *Water Sci. Technol.* 29(7), 101-107.
- Her, J.J. i Huang, J.S. (1995). Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. *Bioresuerce Technol.*, 54, 45-51.
- Herrero M., Stuckey D.C (2015) Bioaugmentation and its application in wastewater treatment: A review. *Chemosphere* 140, 119-128
- Hill, C.B. i Khan, E. (2008). A Comparative Study of Immobilized Nitrifying and Co Immobilized Nitrifying and Denitrifying Bacteria for Ammonia Removal from Sludge Digester Supernatant. *Water Air Soil Poll.* 195, 23-33.
- Horn, N.J., Lowe, P. i Stentiford, E.D. (1994). *Nitrogen Removal by Treatment of Reject Water. Nutrient removal from wastewaters*. 151-156, ISBN 1-56676-099-2
- Hu, H.Y., Goto, N. i Fujie, K. (1999). Concepts and methodologies to minimize pollutant discharge for zero-emission production. *Water Sci. Technol.* 39, 9-16.
- Hubaux, N., Wells, G. i Morgenroth, E. (2015). Impact of coexistence of flocs and biofilm on performance of combined nitrification-anammox granular sludge reactors. *Water res.* 68, s. 127-139.
- Ivanov, V., Guo, C.H, Kuang, S.L. i Stabnikov, V. (2009). Phosphorous recovery and nitrogen removal from wastewater using BiolronTech process. *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. Published by IWA Publishing*.
- Ivanovic, I. i Leiknes, T.O. (2008). Impact of aeration rates on particle colloidal fraction in the biofilm membrane bioreactor (BF-MBR). *Desalination*, 231, 182-190.

- Ivanovic, I. i Leiknes, T.O. (2011). Impact of denitrification on the performance of a biofilm-MBR (BF-MBR). *Desalination*, 283, 100-105.
- Janosz-Rajczyk, M. (2004). *Biologiczne metody usuwania azotu z wybranych wód odpadowych*. Monografie 102, Wydawnictwo Politechniki Czestochowskiej.
- Jenicek, P. (2005). Upgrading sewage treatment plants for higher performance by optimising reject water treatment. *Enhancing Urban Environment by Environmental Upgrading and Restoration*. 187-149.
- Jetten, M.S.M., Horn, S.J. i van Loosdrecht M.C.M. (1997). Towards a more sustainable wastewater treatment system. *Water Sci. Technol.* 35, 171-180.
- Jia, W., Liang, S., Zhang, J., Ngo, H.H., Guo, W., Yan, Y., Zou, Y. (2013) Nitrous oxide emission in low-oxygen simultaneous nitrification and denitrification process: Sources and mechanisms. *Bioresource Technology*, 136, 444-451.
- Jiang, T., Zhang, H., Gao, D., Dong, F., Gao, J. i Yang, F. (2012). Fouling characteristics of a novel rotating tubular membrane bioreactor. *Chem. Eng. Process., Process Intensification*, 62, 39-46.
- Jiao, Y., Zhao, Q., Jin, W. i Hao, X. (2011). Bioaugmentation of a biological contact oxidation ditch with indigenous nitrifying bacteria for in situ remediation of nitrogen-rich stream water. *Bioresource Technol.*, 102, 990-995.
- Jin, R.C., Zheng, P., Hu, A.H., Mahmood, Q., Hu, B.L. i Jilani, G. (2008). Performance comparison of two anammox reactors: SBR and UBF. *Chem. Eng. J.*, 138, 224-230.
- Jørgensen, S.E. (1979). *Handbook of Environmental Data and Ecological Parameters*. National society for Ecological Modelling. ISBN 87 87257 16 5
- Joss, A., Salzgeber, D., Eugster, J., Koning, R., Rottermann, K., Burger, S., Fabijan, P., Mohn, J. i Reuedisiegrist, H. (2009). Full-Scale Nitrogen Removal from Digester Liquid with Partial Nitritation and Anammox in One SBR. *Environ Sci. Technol.*, 43, 5301-5306.
- Jubany, I., Carrera, J., Lafuente, J. i Baeza, J.A. (2008). Start-up of a nitrification system with automatic control to treat highly concentrated ammonium wastewater: Experimental results and modeling. *Chem. Eng. J.*, 144, 407-419.
- Jun, B.H., Poo, K.M., Im, J.H., Kim, J.R., Woo, H.J. i Kim, C.W. (2004) External carbon feeding strategy for enhancing nitrogen removal in SBR. *Wat. Sci. Technol.*, 49(5-6), 325-331

- Kamizela, T. (2011). Współoczyszczanie ścieków z produkcji płyt piłśniowych w reaktorach SBR. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 14(2), 157-166.
- Kargi, F. i Uygur A. (2003). Effect of carbon source on biological nutrient removal in a sequencing batch reactor. *Bioresource Technol.* 89, 89-93
- Klimiuk, E. i Łebkowska, M. (2008). Biotechnologia w ochronie środowiska. *Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa.
- Knowles, G., Downing, A. L., Barrett, M. J. (1965). Determination of kinetic constants for nitrifying bacteria in mixed culture bacteria in mixed culture, with the aid of electronic computer. *J. Gen. Microbiol.*, 38, 263-278.
- Knowles, R. (2005). Denitrifiers associated with methanotrophs and their potential impact on the nitrogen cycle. *Ecol. Eng.* 24(5), 441-446.
- Kolisch, G. i Rolfs, T. (2000) Integrated sidestream treatment for enhanced enlargement of sewage plants. *Water Sci. Technol.* 41(9), 155–162.
- Kosińska, K. (2005). Testy biochemiczne, jako narzędzie oceny procesów biologicznego oczyszczania ścieków. *Ochr. Śr. Zasobów Nat.* 28, 25-40.
- Krhutkova, O., Novak, L., Pachmanova, L., Benakova, A., Wanner, J. Kos, M. (2006). In situ bioaugmentation of nitrification in the regeneration zone: practical application and experiences at full-scale plants. *Water Sci. Technol.*, 53(12), 39-46.
- Krzanowski, S. i Wałęga, A. (2007). Wpływ właściwości fizykochemicznych ścieków z przemysłu cukierniczego na aktywność osadu czynnego i efektywność usuwania związków azotu. *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich.* 1/2007, 163-178.
- Kuai, L. i Verstraete, W. (1998). Ammonium Removal by the Oxygen – Limited Autotrophic Nitrification – Denitrification System. *Appl. Environ. Microb.*, 64(11), 4500-4506.
- Kunst, S., Helmer-Madhok, Ch., Gaul, T. i Pakert, M. (2002). Nitrogen elimination Deammonification Balancing of nitrogen conversions in deammonifying biofilms.
- Lan, Ch.J., Kumar, M., Wang, Ch.Ch. i Lin J.G. (2011) .Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor. *Bioresource Technol.* 102, 5514-5519.
- Law, Y., Ni, B.J., Lant, P. i Yuan, Z. (2012b). N<sub>2</sub>O production rate of an enriched ammonia-oxidising bacteria culture exponentially correlates to its ammonia oxidation rate. *Water Res.*, 46(10), 3409-3419.
- Law, Y., Ye, L., Pan, Y. i Yuan, Z. (2012a). Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes. *Phil. Trans. R. Soc. B.*, 1265-1277.

- Le-Clech, P., Chen, V. i Fane, T.A.G. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *J. Membrane Sci.*, 284, 17-53.
- Lijklema, L. (1973). Model for nitrification in activated sludge process. *Environ. Sci. Technol.*, 7(5), 428-433.
- Lindemann, J. (2002). Stickstoffeliminierung in Rotationsscheiben-Biofilmreaktoren, *VDI-Forschungsberichte, Reihe 3*, 758.
- Łomotowski J. Szpindor A. (1999) Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Arkady. Warszawa
- Lopez-Vazquez, C.M., Kubare, M., Saroj, D.P., Chikamba, C., Schwarz, J., Daims, H. i Brdjanovic, D. (2014). Thermophilic biological nitrogen removal in industrial wastewater treatment. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 98(2), 945-56.
- Louzeiro, N.R., Mavinic D.S., Oldham, W.K., Meisen, A. i Gardner, I.S. (2002). Methanol-induced biological nutrient removal kinetics in a full-scale sequencing batch reactor. *Water Res.* 36, 2721-2732.
- Luostarinen Sari, Luste Sami, Valentin Lara, Rintala Jukka (2006) Nitrogen removal from on – site treated anaerobic effluents using intermittently aerated moving bed biofilm reactors at low temperatures. *Water Res.*, 40, 1607-1615
- Ma, B., Zhang, S., Zhang, L., Yi, P., Wang, J., Wang, S., Peng, Y. (2011) The feasibility of using a two-stage autotrophic nitrogen removal process to treat sewage. *Bioresource Technol.*, 102, 8331-8334
- Mace, S. i Mata-Alvarez, J. (2002). Utilization of SBR Technology for Wastewater Treatment: An Overview. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41. 5539-5553.
- Mąkinia, J. (2006). Performance prediction of full-scale biological nutrient removal systems using complex activated sludge model. *Universitad Hannowe, Ph.D*, 344
- Mąkinia, J. (2010) Mathematical Modelling and Computer Simulation of Activated Sludge Systems. London: *IWA Publishing*, 2010. 389 s.
- Mąkinia, J., Czerwionka, K. i Majtacz, J. (2012). Zastosowanie produktów odpadowych z przemysłu spirytusowego do oczyszczania odcieków z gospodarki osadowej w komunalnych oczyszczalniach ścieków. *Forum Eksploatatora*, 6, 72-75.
- Mąkinia, J., Czerwionka, K., Drewnowski, J., Swinarski, M., Chrzanowska, M. i Fordoński, W. (2008). Porównanie tradycyjnych i alternatywnych źródeł węgla zewnętrznego dla poprawy efektywności procesu denitryfikacji. *Forum Eksploatatora*, 2, 15-19.

- Mąkinia, J., Czerwionka, K., Kaszubowska, M. i Majtacz, J. (2014). Distillery fusel oil as an alternative carbon source for denitrification - from laboratory experiments to full-scale applications. *Water Sci. Technol.*, 69(8), 1626-1633.
- Mąkinia, J., Czerwionka, K., Swinarski, M., Dobiegała, E. i Remiszewska – Skwarek A. (2012). Odpady z produkcji alkoholu, jako alternatywne źródła węgla dla wspomaganie denitryfikacji w komunalnych oczyszczalniach ścieków. *Forum Eksploatatora*, 2, 38-41.
- Mąkinia, J., Czerwionka, K., Swinarski, M., Drewnowski, J., Majtacz, J., Kaszubowska, M. i Angowski M. (2011). Kierunki rozwoju technologii oczyszczania ścieków pod kątem spełnienia zaostrożonych wymagań w zakresie usuwania azotu. *Inżynieria Morska i Geotechnika*, 5, 362-371.
- Mąkinia, J., Drewnowski, J., Swinarski, M., Czerwionka, K., Kraszewska, M. i Majtacz, J. (2010). Wewnętrzne i zewnętrzne źródła węgla dla wspomaganie efektywności procesu denitryfikacji. *Inżynieria Morska i Geotechnika*, 2, 125-135.
- Makuch, A. (2009). Biologiczne usuwanie związków azotu ze ścieków zawierających sulfonamidy. Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska.
- Mala, J. i Mali J. (2010) Wastewater form Biodiesel Production as Carbon Source for Denitrification of Sludge Liquor in SBR. *Chem. Biochem. Eng.* 24 (2) 211-217
- Malej, J. (1999). Oczyszczanie ścieków z zastosowaniem cyrkulacyjnych komór osadu czynnego, wybrane zagadnienia technologiczne i zasady wymiarowania. PZI I TS, Poznań.
- Mańczak M. (2004) Podział reaktorów okresowego działania – SBR. Przegląd komunalny 7/2004,35-38.
- Mańczak, M. i Balbierz, P. (2010). Dekantery reaktorów okresowego działania, *ODRA, PZiTS*, 253-260.
- Margesin, R. i Schinner, F. (1999). Biotechnological applications of cold-adapted organisms. Springer, Berlin.
- Marttinen, S.K., Kettunen, R.H. i Rintala, J.A. (2003). Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Sci. Total Environ.*, 301, 1-12.
- Masłoń, A. i Tomaszek J.A. (2013). Sekwencyjne reaktory porcjowe w oczyszczaniu ścieków, s. 43-61. [w:] Krupa J., (red) Ochrona środowiska, krajobraz przyrodniczy i kulturowy Pogórza Dynowskiego a rozwój turystyki. Związek Gmin Turystycznych Pogórza Dynowskiego, Dynów.

- Metcalf i Eddy, (2003). *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, 4th Edition*. McGraw Hill, New York.
- Miksch, K. i Sikora, J. (2010). *Biotechnologia ścieków. PWN. Warszawa*.
- Mohammed, A.T., Birima, A.H., Noor, M.J.M.M., Mayibi, S.A. i Idris A. (2008). Evaluation of using membrane bioreactor for treating municipal wastewater at different operating conditions. *Desalination*, 221, 502-510.
- Mokhayeri, Y., Riffat, R., Takacs, I., Dold, P., Bott, C., Hinojosa, J., Bailey, W. and Murphy, S. (2008). Characterizing Denitrification Kinetics at Cold Temperature Using Various Carbon Sources at Lab-Scale Sequencing Batch Reactors. *Water Sci. Technol.*, 58 (1), 233-238.
- Morgan-Sagastume, F., Nielsen J.L. i Nielsen, P.H. (2008). Substrate-dependent denitrification of abundant probe-defined denitrifying bacteria inactivated sludge. *FEMS Microbiol. Ecol*, 66, 447-461.
- Munz, G., Szoke, N. i Oleszkiewicz, J.A. (2012). Effect of ammonia oxidizing bacteria (AOB) kinetics on bioaugmentation. *Bioresource Technol.*, 125, 88-96.
- Naidoo, V. (1999). Municipal wastewater characterization. Application of denitrification batch tests. *Department of Chemical Engineering University of Natal*, Durban.
- Nyberg, U., Andersson, B. i Aspegren, H. (1996). Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal. *Water Sci. Technol.*, 33(12), 109-116.
- Nyberg, U., Aspegren, H., Andersson, B., Janssen, J.C. i Villadsen, I.S. (1992). Full-scale application of nitrogen removal with methanol as carbon source. *Water Sci. Technol.*, 26(5-6), 1077-1086.
- Nyhuis, G. (1985). Beitrag zu den Möglichkeiten der Abwasserbehandlung bei Abwässern mit erhöhten Stickstoffkonzentrationen. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik, Heft 61, Universität Hannover.
- Obaja, D., Macé, S. i Mata-Alvarez, J. (2005). Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggy wastewater. *Bioresource Technol.*, 96, 7-14.
- Obaja, D., Mace, S., Costa, J., Sans, C. i Mata-Alvarez, J. (2003). Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggy wastewater using a sequencing batch reactor. *Bioresource Technol.*, 87(1), 103-111.
- Obarska-Pemkowiak, H., Gajewska, M. i Wojciechowska, E. (2009). Koncepcja oczyszczania odcieków o wysokich stężeniach zanieczyszczeń metodą hydrofitową. *Inżynieria Morska i Geotechnika*, 2, 120-124.

- Oh, J. i Silverstein, J. (1999). Oxygen inhibition of activated sludge denitrification. *Water Res.*, 33, 1925-1937.
- Oleszkiewicz, J.A. (2005). *Zasady i praktyka w optymalizacji pracy oczyszczalni ścieków. Lemtech Konsulting Sp. z o.o.*
- Oleszkiewicz, J.A. i Berquist, S.A. (1988). Low temperature nitrogen removal in sequencing discontinuous reactors. *Water Res.*, 22(9), 1163-1171.
- Ono, Y., Somiya, I. i Oda, Y. (2000). Identification of a carcinogenic heterocyclic amine in river water. *Water Res.* 34, 890-894.
- Pagilla, K.R., Urgun-Demirtas, M. i Ramanir, R. (2006). Low effluent nutrient treatment technologies for wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, 53(3), 165-172.
- Pagilla, P.K., Czerwionka, K., Urgun-Demirtas, M. i Mąkinia, J. (2008). Nitrogen speciation in wastewater treatment plant influents and effluents-the US and Polish case studies. *Water Sci. Technol.*, 57(10), 1511-1517.
- Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R. i Mattiasson, B. (2006). Comparative performance of a UASB reactor and an anaerobic packed-bed reactor when treating potato waste leachate. *Renew. Energ.*, 31(6), 893-903.
- Park, J.B.K., Craggs, R.J. i Sukias, J.P.S. (2008). Treatment of hydroponic wastewater by denitrification filters using plant prunings as the organic carbon source. *Bioresource Technol.*, 99, 2711-2716.
- Park, S., Bae, W., Chung, J. i Baek S.Ch. (2007). Empirical model of the pH dependence of the maximum specific nitrification rate. *Process Biochem.*, 42, 1671-1676.
- Peng, Y. i Zhu, G. (2006). Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Appl. Microbiol. Biot.*, 73(1), 15-26.
- Peng, Y., Zhang, L., Zhang, S., Gan, Y. i Wu, C. (2012). Enhanced nitrogen removal from sludge dewatering liquor by simultaneous primary sludge fermentation and nitrate reduction in batch and continuous reactors. *Bioresource Technol.*, 104, 144-149.
- Peng, Y.Z., MA, Y. i Wang, S. (2007). Denitrification potential enhancement by addition of external carbon sources in a pre-denitrification proces. *J. Environ. Sci.*, 19, 284-289.
- Pérez, R., Gali, A., Dosta, J. i Mata-Álvarez, J. (2007). Biological Nitrogen Removal (BNR) Using Sulfides for Autotrophic Denitrification in a Sequencing Batch Reactor (SBR) To Treat Reject Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 6646-6649.
- Pollice, A., Tandoi, V. i Lestingi, C. (2002). Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Res.*, 33, 2541-2546.



- Pretel, R., Robles, A., Ruano, M.V., Seco, A. i Ferrer, J. (2013). Environmental impact of submerged anaerobic MBR (SAnMBR) technology used to treat urban wastewater at different temperatures. *Bioresource technol.*, 149, 532-540.
- Purtschert, I., Siegrist, H. i Gujer, W. (1996). Enhanced denitrification with methanol at WWTP Zurich-Wordholzli. *Water Sci. Technol.*, 33(12), 117-126.
- Qiao, S., Kawakubo, Y., Koyama, T. i Furukawa, K. (2008). Partial Nitritation of Raw Anaerobic Sludge Digester Liquor by Swim-Bed and Swim-Bed Activated Sludge Processes and Comparison of Their Sludge Characteristics. *J. Biosci. Bioeng.*, 106(5), 433-441.
- Quan, Z., Jin, Y., Yin, C., Lee, J.J. i Lee, S. (2005). Hydrolyzed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal. *Bioresource Technol.*, 96, 1690-1695.
- Rabah, F.K.J. i Dahab, M.F. (2004). Nitrate removal characteristics of high performance fluidized-bed biofilm reactors. *Water Res.*, 38, 2719-2728.
- Rahimi, Y., Torabian, A., Mehrdadi, N. i Shahmoradi, B. (2011). Simultaneous nitrification–denitrification and phosphorus removal in a fixed bed sequencing batch reactor (FBSBR). *J. Hazard. Mater.*, 185, 852-857.
- Ratkowsky, D.A., Lowry, R.K., McMeekin, T.A., Stokes, A.N. i Chandler, R.E. (1983). Model for bacterial culture growth rate throughout the entire biokinetic temperature range. *J. Bacteriol.*, 154(3), 1222-1226.
- Robles, A., Ruano, M.V., Ribes, J. i Ferrer, J. (2013). Factors that affect the permeability of commercial hollow-fibre membranes in a submerged anaerobic MBR (HF-SAnMBR) system. *Water res.*, 47(3), 1277-1288.
- Rodriguez, D.C., Pino, N. i Penuela, G. (2011). Monitoring the removal of nitrogen by applying a nitrification–denitrification process in a Sequencing Batch Reactor (SBR). *Bioresource Technol.*, 102, 2316-2321.
- Rodriguez, L., Villasenor, J. i Fernandez, F.J. (2007). Use of agro-food wastewaters for the optimisation of the denitrification process. *Water Sci. Technol.*, 55(10), 63-70.
- Rosenwinkel, K.H., Beier, M., Phan, L.C. i Hartwig, P. (2009). Conventional and Advanced Technologies for Biological Nitrogen Removal in Europe. *Water Practice and Technology*, 1/4.
- Ruiz, G., Jeison, D., Rubilar, O., Ciudad, G. i Chamy, R. (2006). Nitrification–denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters. *Bioresource Technol.*, 97, 330-335.

- Ruiz, G., Jeison, G. i Chamy, R. (2003). Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration *Water Res.*, 37, 1371-1377.
- Sadecka Z. (2010). Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków. *Wydawnictwo Saidel – Przywecki Sp.z.o.o.*
- Sadecka, Z. (2007). Procesy tlenowo-beztlenowe w cyrkulacyjnym przepływowym reaktorze biologicznym. *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*. Uniwersytet Zielonogórski.
- Sage, M., Daufin, G. i Ge'san-Guiziu, G. (2006). Denitrification potential and rates of complex carbon source from dairy effluents in activated sludge system. *Water Res.*, 40, 2747-2755.
- Salveti, R., Azzellino, A., Canziani, R. i Bonomo L. (2006). Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors. *Water Res.*, 40, 2981-2993.
- Santos, A., Ma, W. i Judd, S.J. (2011). Membrane bioreactors: Two decades of research and implementation. *Desalination*, 273, 148-154.
- Schneider, Y. (2013). Nitrous oxide formation during biological treatment of ammonium-rich wastewater. Hannover, ISAH (150).
- Shammas, N.K. (1986). Interactions of temperature, pH, and biomass on the nitrification process. *J. Water Pollut. Con. F.*, 58, 52-59.
- Sirianuntapiboon, S., Chairattanawan, K. i Rarunroeng, M. (2008). Biological removal of cyanide compounds from electroplating wastewater (EPPW) by sequencing batch reactor (SBR) system. *J. Hazard. Mater.*, 15 czerwiec 2008, 154(1-3), 526-534.
- Slikers, A.O., Third, K.A., Abma, W., Kuenen, J.G i Jetten, M.S.M. (2003). CANON and Anammox in a gas-lift reactor. *FEMS Microbiol. Lett.*, 218, 339-344.
- Speradino, M., Pambrun, V. i Paul, E. (2008) Simultaneous removal of N and P in a SBR with production of valuable compounds: application to concentrated wastewaters. *Water Sci. Technol.* 58(4), 859-864.
- Sri Shalini, S., Kurian, J. (2012). Nitrogen management in landfill leachate: Application of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON–ANAMMOX process. *Waste Manage.*, 32, 2385-2400.
- Strous, M., Fuerst, J.A., Kramer, E.H.M., Logemann, S., Muyzer, G., Van de Pas – Schoonen, K.T., Webb, R., Kuenen, J.G. i Jetten, M.S.M. (1999). Missing lithotroph identified as new planctomycetae. *Nature*, 400, 446-448.

- Struk-Sokołowska, J. (2010). Frakcje ChZT w ściekach komunalnych o dużym udziale ścieków z przemysłu spożywczego. *Rocznik Ochrona Środowiska*, tom 12.
- Surmacz-Górska, J. (2001). Degradacja związków organicznych zawartych w odciekach z wysypisk. Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska, Monografie nr. 5, Lublin, 2001.
- Surmacz-Górska, J. (2010). Nityfikacja w procesach oczyszczania wybranych wód odpadowych i ścieków. Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska, Monografie nr. 78, Lublin 2010.
- Swinarski, M. (2011). The effect of external carbon sources on enhancing the denitrification process in activated sludge systems. Rozprawa doktorska. Politechnika Gdańska, Gdańsk.
- Swinarski, M., Makinia, J., Czerwionka, K. i Chrzanowska, M. (2009). Industrial wastewater as an external carbon source for optimization of nitrogen removal at the „Wschód” WWTP in Gdańsk (Poland). *Water Sci. Technol.* 59(1), 57-64.
- Swinarski, M., Makinia, J., Czerwionka, K., Chrzanowska, M. i Drewnowski, J. (2009a). Comparison of the Effects of Conventional and Alternative External Carbon Sources on Enhancing the Denitrification Process. *Water Environ. Res.*, 81(9), 896-906.
- Swinarski, M., Makinia, J., Stensel, H.D., Czerwionka, K. i Drewnowski, J. (2012). Modeling External Carbon Addition in Biological Nutrient Removal Processes with an Extension of the International Water Association Activated Sludge Model. *Water Environ. Res.*, 84(8), 646-655.
- Szatkowska B. (2012) Alternatywne metody usuwania azotu ze ścieków typu reaktorów. Gdańska Fundacja Wody.
- Szewczyk, K.W. (2005). Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*.
- Third, K.A., Sliemers, A.O., Kuenen, J.G. i Jetten, M.S.M. (2001). The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonia limitation: Interaction and competition between three groups of bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.*, 24, 588-596
- Thornton, A., Pearce, P. i Parsons, S.A. (2007). Ammonium removal from digested sludge liquors using ion exchange. *Water Res.*, 41, 433-43.
- Tiedje, J.M. (1988). Ecology of Denitrification and Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium. *Biology of Anaerobic Microorganism. John Willey & Sons, New York*, 179-244.

- Tora, J.A., Baeza, J.A., Carrera, J. i Oleszkiewicz, J.A. (2011). Denitrification of a high-strength nitrite wastewater in a sequencing batch reactor using different organic carbon sources. *Chem. Eng. J.*, 172, 994-998.
- USEPA (1993). *Manual Nitrogen Control*. EPA/625/R-93/010, U.S. EPA, Washington, DC (USA).
- USEPA (2010). *Nutrient Control Design Manual*. EPA/600/600/R-09/012, U.S. EPA, Washington, DC (USA).
- USEPA (2013). *Emerging Technologies for wastewater Treatment and In- Plant Wet Weather Management*. EPA 832-R-12-011
- Van de Graaf, A.A., De Bruijn, P., Robertson, L.A., Jetten, M.S.M. i Keunen, J.G. (1996). Autotrophic growth of anaerobic ammonium – oxidising microorganisms in fluidised bed reactor. *Microbiology*, 142, 2187-2196.
- Van Loosdrecht, M.C.M. i Jetten, M.S.M. (1998). Microbiological conversions in nitrogen removal. *Water Sci. Technol.* 38, 1-7
- Van Loosdrecht, M.C.M. i Salem, S. (2005). Biological treatment of sludge digester liquids, IWA. *Specialized Conference „Nutrient Management In Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams”* 13-22.
- Van Loosdrecht, M.C.M. i Salem, S. (2006). Biological treatment of sludge digester liquids. *Water Sci. Technol.*, 53(12), 11-20.
- Vázquez-Padín, J.R., Pozo, M.J., Jarpa, M., Figueroa, M., Franco, A., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L. i Mendez, R. (2009). Treatment of anaerobic sludge digester effluents by the CANON process in an air pulsing SBR. *J. Hazard. Mater.* 166(1), 336-341.
- Vlaeminck, S.E., Geets, J., Vervaeren, H., Boon, N. i Verstraete, W. (2007). Reactivation of aerobic and anaerobic ammonium oxidizers in Oland biomass after long-term storage. *Appl. Microbiol. Biot.*, 74, 13.
- Wang, J., Peng, Y., Wang, S. i Gao Y. (2008). Nitrogen removal by simultaneous nitrification and denitrification via nitrite in a sequence hybrid biological reactor. *Chinese J. Chem. Eng.*, 16(5), 778-784.
- Wang, J.H., Baltiz, B.C. i Lewandowski, G.A. (1995). Fundamental denitrification kinetic studies with *Pseudomonas denitrificans*. *Biotechnol. Bioeng.*, 47, 26-41.
- Wang, R., Peng, Y., Cheng, Z. i Ren, N. (2014). Understanding the role of extracellular polymeric substances in an enhanced biological phosphorus removal granular sludge system. *Bioresource technol.*, 169, 307-312.

- Wei, D., Si, W., Zhang, Y., Qiao, Z., Yao, Z., Zhao, W., Zhao, J., Chen, G., Wei, Q. and Du, B. (2012). Aerobic granulation and nitrogen removal with the effluent of internal circulation reactor in start-up of a pilot – scale sequencing batch reactor. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 35, 1489-1496
- Wett, B. i Rauch, W. (2003) The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater. *Water Res.* 37, 1100-1110
- Wett, B., Rostek, R., Rauch, W. i Ingerle K. (1998). pH-controlled reject-water-treatment. *Water Sci. Technol.*, 37, 165-172.
- Wiesmann, U. (1994). Biological nitrogen removal from wastewater. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 51, 113-154.
- William C. Damschen, John A. Hansel, and Rochelle A. (2008) Nustad Water-Quality Data for Water- and Wastewater-Treatment Plants Along the Red River of the North, North Dakota and Minnesota; U.S. Geological Survey, Reston, Virginia
- Windey, K., De Bo, I. i Verstraete, W. (2005). Oxygen-limited autotrophic nitrification–denitrification (OLAND) in a rotating biological contactor treating high-salinity wastewater. *Water Res.*, 39, 4512-4520.
- Winkler, M. K. H., Yang, J., Kleerebezem, R., Plaza, E., Trela, J., Hultman, B. i van Loosdrecht M.C.M. (2012). Nitrate reduction by organotrophic Anammox bacteria in a nitrification/anammox granular sludge and moving bed biofilm reactor. *Bioresource Technol.*, 114, 217-223.
- Wu, C., Chen, Z., Liu, X. i Peng, Y. (2007). Nitrification-denitrification via nitrite in SBR using real-time control strategy when treating domestic wastewater. *Biochem. Eng. J.*, 36(12), 87-92.
- Wu, G., Cui, L. i Xu, Y. (2008). A novel submerged rotating membrane bioreactor and reversible membrane fouling control. *Desalination*, 228, 255-262.
- Yu, L., Peng, D. i Ren Y. (2011). Protozoan predation on nitrification performance and microbial community during bioaugmentation. *Bioresource Technol.*, 102, 10855-10860.
- Zhang, L., Yang, J. i Furukawa, K. (2010). Stable and high-rate nitrogen removal from reject water by partial nitrification and subsequent anammox. *J. Biosci. Bioeng.*, 110(4), 441-448.
- Zhang, L., Zhang, S., Gan, Y. i Peng, Y. (2012). Bio-augmentation to rapid realize partial nitrification of real sewage. *Chemosphere*, 88, 1097-1102

- Zhao, H.W., Mavinic, D.S., Oldham, W.K., Koch, F.A. (1999). Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two-stage intermittent aeration process treating domestic sewage. *Water Res.*, 33(4), 961-970.
- Zhu, R.L., Wang, S.Y., Li, J., Wang, K., Miao, L., Ma, B., Gong, L.X. i Peng, Y.Z. (2013). Effect of influent C/N ratio on nitrogen removal using PHB as electron donor in a post-denitrification SBR. *Wiley online library*, 1898-1905.
- Żubrowska-Sudoł, M. i Trela, J. (2010). Proces Anammox jako alternatywna metoda intensyfikacji usuwania azotu ze ścieków. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 9, 22-25.